N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: *Mr BELBALI Abdelhek*

Domaine : *Sciences de la Matière*
Filière : *Chimie*
Intitulé de la formation : *Chimie Analytique*

Intitulée

SYNTHÈSE ET CARACTERISATION ANALYTIQUE DE BIOCHARBONS : APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DE LA POLLUTION DES EAUX USÉES

Soutenue le 15/06/2023
Devant le jury composé de :

Président :	*DJELLOULI HADJA Mebarka*	*Pr-Université D.L. SBA*
Examinateurs :	*GHELAMALLAH Madani*	*Pr-Université Mostaganem*
	MIMANNE Goussem	*Pr-Université D.L. SBA*
Directeur de thèse :	*BENGHALEM Abderrezak*	*Pr-Université D.L. SBA*
Co-Directeur de thèse :	*TALEB Safia*	*Pr-Université D.L. SBA*

Année universitaire 2022/2023

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à remercier ***DIEU*** *qui m'a donné la capacité et le courage d'achever ce travail.*

Ce travail a été réalisé dans le ***Laboratoire des Matériaux et catalyse, Faculté des Sciences Exacte de l'Université DJILALI LIABES de Sidi Bel Abbès****.*

Je tiens à témoigner toute ma gratitude au ***Professeur BENGHALEM Abderrezak****, mon professeur, et mon directeur de thèse. Ce fut un honneur d'être son étudiant. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition. Je le remercie profondément pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. La qualité de son encadrement et sa clairvoyance scientifique ont été pour moi indispensable pour mener à bien cette thèse. Ça me faire bénéficier de leurs expériences techniques et leurs compétences scientifiques. J'apprécie toutes ses contributions de temps, d'idées, son expérience productive, son immense contribution dans l'interprétation des résultats sans oublier la rédaction du manuscrit et des publications.*

J'exprime ma parfaite gratitude au Mme ***TALEB Safia Professeur*** *de l'Université DJILALI LIABES de Sidi Bel Abbes, co-directrice de thèse, pour son soutien à l'ensemble de processus de cette thèse.*

Mes remerciements s'adressent également à Madame ***DJELLOULI HADJA Mebarka****,* ***Professeur*** *à l'Université DJILALI LIABES de Sidi Bel Abbes, pour m'avoir honoré de sa présence et pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.*

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait ***M. GHELAMALLAH Madani****,* ***Professeur*** *à l'Université de Mostaganem, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'examiner ce manuscrit.*

Je tiens à remercier Mme ***MIMANNE Goussem Professeur*** *à l'Université DJILALI LIABES de Sidi Bel Abbes et la directrice du laboratoire Matériaux & Catalyse d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.*

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Mlle ***GOUTTAL Khadidja****, pour son aide lors de la réalisation de ce travail.*

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes de laboratoire LMC qui m'ont apporté d'une manière ou d'une autre, que ce soit scientifique ou morale leurs soutiens et conseils. Je les remercie vivement et leur exprime ma sincère amitié.

*J'exprime mes remerciements au membre de Laboratoire de Chimie (****Université d'ADRAR****) de m'avoir permis d'analyser mes échantillons par diffraction RX.*

Je tiens sincèrement à remercier mes parents, mes frères et sœurs pour leur constant soutien moral qui a été fort appréciable.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I

REVUE DE LA LITTERATURE

Contexte.....5

1 Biomasse..... 5
1.1 Définition de la biomasse..... 5
1.2 Classification de la biomasse..... 6
1.2.1 Classification selon les activités économiques..... 6
1.2.2 Classification selon la nature physique..... 6
2 Synthèse des carbones dérivés de la biomasse..... 7
2.1 Biochar..... 8
2.2 Charbons actifs..... 11
2.2.1 Activation physique..... 12
2.2.2 Activation chimique..... 13
3 Coagulation floculation..... 14
3.1 Définition..... 14
3.2 Solubilité et interactions entre colloïdes dans une suspension aqueuse..... 14
3.2.1 Interactions de Van Der Waals (VDW)..... 15
3.2.2 Interactions électrostatiques : théorie de la double couche..... 15
3.2.3 Modèle de Derjaguin & Landau Verwey & Overbeek (DLVO)..... 16
4 MORINGA..... 17
4.1 Histoire du Moringa Oleifera..... 17
4.2 Morphologie et caractéristiques physiologiques..... 18
4.3 Utilisations du Moringa oleifera..... 20
4.3.1 Utilisations alimentaires de MO..... 21
4.3.2 Utilisations médicinales de MO..... 21
4.3.3 Utilisation industrielle de MO..... 22
4.4 Utilisation de MO comme coagulant..... 22
4.4.1 Activité coagulante..... 24

5 Argile 27
5.1 Informations générales sur l'argile 27
5.2 Structure et propriétés chimiques de l'argile 28
5.3 Classification des argiles 30
5.3.1 Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) : 31
5.3.2 Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) : 31
5.3.3 Minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) : 32
5.4 Montmorillonite 32
5.4.1 Microstructure 33
5.4.2 Le feuillet 34
5.4.3 La particule primaire 34
5.4.4 L'agrégat 35
5.5 Caractéristiques physiques des argiles 35
5.5.1 Capacité d'échange cationique 35
5.5.2 La surface spécifique 35
5.5.3 La propriété de gonflement 36
5.6 Argiles modifiées 37
5.7 Argiles activées 37
5.8 Argiles organophiles 37
6 Biochar-argile 38
6.1 Synthèse de composites BC-argile 38
6.1.1 Prétraitement 38
6.1.2 Après le traitement 39
6.2 Composites argile-polymère 40
Références bibliographiques 42

Chapitre II

MATERIALS ET METHODES

1 Matériel végétal 52
1.1 Préparation de l'échantillon 52
2 Procédés d'extraction des huiles 52

2.1 Extraction par pression 52
2.2 Extraction par Ultrasons 53
2.3 Extraction par solvant (Soxhlet) 53
2.3.1 Principe 53
2.3.2 Mode opératoire 53
2.3.3 Expression des résultats 55
3 Extraction et purification des protéines 55
3.1 Solubilité et précipitation des protéines 56
3.1.1 Solubilité des protéines à faible concentration de sels 56
3.1.2 Dessalage à des concentrations de sels élevées. 58
3.1.3 Série de Hofmeister 59
3.1.4 Effet du pH sur la solubilité d'une protéine 60
3.1.5 Précipitation des protéines avec des solvants organiques. 61
4 Préparation des matériaux adsorbants 62
4.1 Purification de la protéine (l'agent actif) 63
4.2 Préparation de la montmorillonite sodée 63
4.3 Préparation de l'argile activée (MMT Act) 64
4.4 Synthèse de composite PMO-MMT 64
4.5 Préparation du biochar 64
4.6 Préparation des composites biochar-MMT 65
4.7 Préparation de charbon actif 65
5 Techniques de caractérisation des matériaux utilisés 65
5.1 Caractérisations physiques 66
5.1.1 La diffraction de rayons X 66
5.1.2 Spectroscopie infrarouge IRTF 67
5.1.3 Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX) .. 68
5.1.4 Mesure de la surface spécifique (Méthode BET) 68
5.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) 68
5.1.6 Potentiel zêta 68
5.1.6.1 Définition 68
5.1.6.2 Potentiel Zeta et la double couche électrique 69
5.1.6.3 Effets électrocinétiques 71
5.1.7 Point de charge nulle PCN 74

5.2 Caractérisation chimique 74
5.2.1 Détermination de l'azote totale par la méthode de Kjeldahl 74
6 Présentation de la zone d'étude (STEP de la ville de Sidi Bel Abbes) 77
7 Méthodes d'analyse des eaux usées 78
7.1 Méthodes de jar-test 78
7.2 Méthodes spectrométriques 79
8 Définition et protocoles de mesures des paramètres physico-chimiques 81
8.1 Température 81
8.2 Potentiel Hydrogène (pH) 81
8.3 Mesure des M.E.S (Matières en suspension) 81
8.4 Mesure de la turbidité 82
8.5 Couleur 83
8.6 Demande chimique en oxygène (DCO) 83
8.7 Absorbance UV 254 nm 84
8.8 Dosage des Nitrates 84
8.9 Dosage des Nitrites 84
8.10 Dosage des Phosphores 85
9 Dosage de l'acide humique par spectroscopie UV-visible 85
Références bibliographiques 87

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

introduction 89
1 Extraction et purification de la protéine de Moringa 89
1.1 Effets des solvants sur l'extraction de l'huile 89
1.2 Effet des solvants sur l'extraction du coagulant de Moringa 90
2 Caractérisation de la protéine de Moringa 91
2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge 91
2.2 Analyse par DRX 93
2.3 Analyse par MEB 94
2.4 Analyse par EDX 95
2.5 Mesures du potentiel Zêta 96
2.6 Détermination de la teneur totale en azote des protéines (Méthode de Kjeldahl) 97

3 Caracterisation du biochar et du composite biochar-MMT 98
3.1 Analyse DRX 98
3.2 Spectroscopie infrarouge 103
3.3 Caractérisation de biochar et des composites biochar- MMT par MEB/EDX 106
3.4 Evaluation de la surface spécifique 109
3.5 Analyse ATG et ATD 112
3.6 Points de charge nulle PCN des différents matériaux 114
4 Caractérisation des Composite PMO-MMT activée par spectroscopie infrarouge 115
5 Spectre infrarouge de biochar et biochar activé 116
6 Résultats de la coagulation /Floculation utilisant le PMO comme coagulant 117
6.1 Effet du pH initial et de la masse de coagulant 117
6.2 Optimisation du temps de coagulation-floculation 118
6.3 Influence du PMO sur les paramètres physico-chimiques des eaux usées 121
Références bibligraphiques 122

Chapitre IV

ETUDE DES CINETIQUES ET DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

introduction 125

Partie I

Etude des cinétiques d'adsorption et des Isothermes d'adsorption de l'acide humique sur biochar et ses composites

I.1 Structure des substances humiques 127
I.1.1 Spectre UV de l'acide humique 127
I.1.2 Établissement de la courbe d'étalonnage 128
I.2 Etude des cinétiques 129
I.2.1 Effet du temps de contact 129
I.2.2 Effet de pH initial de la solution 130
I.2.3 Effet de la masse d'adsorbant 131
I.2.4 Modélisation des cinétiques d'adsorption 131

I.2.4.1 Modèles cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo second ordre..... 132
I.2.4.2 Modèle de Diffusion intraparticulaire 133
I.2.5 Application des modèles cinétiques..... 133
I.3 Isothermes d'adsorption 137
I.3.1 Application a la modélisation des isothermes 139
I.3.1.1 Modèle de Langmuir 139
I.3.1.2 Modèle de Freundlich 140
I.3.1.3 Modèle de Temkin..... 141
I.4 Etude thermodynamique 144
I.4.1 L'énergie d'activation : 144
I.4.2 Les grandeurs thermodynamique 145

Partie II

Etude des cinétiques d'adsorption et des isothermes d'adsorption : cas de l'élimination de la turbidité et DCO par la protéine de Moringa

II.1 Cinétique de l'élimination de la turbidité et DCO 149
II.1.1 Modélisation des Cinétiques d'élimination de la turbidité 149
II.1.2 Modélisation des Cinétiques d'élimination de la DCO 151
II.2 Isothermes d'adsorption pour l'élimination de la DCO et la turbidité..... 154
II.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption 156
II.2.1.1 Isotherme d'adsorption de la turbidité et de la DCO 156
II.2.1.2 Corrélations entre paramètres.....156
Conclusion 161
Références bibliographique 162
CONCLUSION GENERALE.....163

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 *Voies de synthèse des biochars et des charbons actifs issus de la biomasse 9*

Figure I.2 *Biochars obtenus à partir de différentes ressources de biomasse 11*

Figure I.3 *Schéma de la double couche et évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface du colloïde……16*

Figure I.4 *Représentation schématique du profil d'interaction de type DLVO ……. 17*

Figure I.5 *Graines de Moringa oleifera ….. ..... 19*

Figure I.6 *Utilisations des différents organes du Moringa..... 20*

Figure I.7 *Nombre d'articles publiés dans la base de données Web of Science de 1995 à 2019 en utilisant les mots-clés « moringa » et « water treatement » (traitement de l'eau, en anglais) comme termes de recherche..... 23*

Figure I.8 *mécanisme de coagulation de la protéine de Moringa 27*

Figure I.9 *Éléments structurels des tétraèdres..... 29*

Figure I.10 *Éléments structuraux : octaèdres..... 29*

Figure I.11 *Structure de la montmorillonite..... 32*

Figure I.12 *présentation des différentes unités structurales de la montmorillonite 33*

Figure I.13 *Représentation des deux voies de synthèse du composite Biochar-argile 39*

Chapitre II

Figure II.1 *Extraction par soxhlet..... 54*

Figure II.2 *Solubilité de la carboxyhémoglobine en fonction de la force ionique et de la nature des ions..... 57*

Figure II.3*Phénomène de dessalage 58*

Figure II.4 *Solubilité d'une protéine en fonction du pH 60*

Figure II.5 *Solubilité d'une protéine en fonction du pH et différentes concentrations DuNaCl……61*

Figure II.6 *Méthodologies utilisée pour la préparation des matériaux 62*

Figure II.7 *Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)……67*

Figure II.8 *Spectrophotomètre IR de type Perkin Elmer – Laboratoire des matériaux et catalyse (LMC)* *67*

Figure II.9 *Zeta mètre de type Malvern - Laboratoire des matériaux et catalyse (LMC)*..... *69*

Figure II.10 *Théorie de la double couche* *70*

Figure II.11 *Point isoélectrique*..... *71*

Figure II.12*Description d'une cellule de zetasizer*..... *73*

Figure II.13 *Représentation de La distillation de la solution minéralisée* *76*

Figure II.14 *Représentation du dosage de l'ammoniac recueilli*..... *77*

Figure II.15 *Spectrophotomètre modèle DR/890 HACH*..... *79*

Figure II.16 *Spectrophotomètre UV-VIS Lambda 45- type PERKIN ELMER*..... *86*

Chapitre III

Figure III.1 *Elimination de la turbidité par les extractants H_2O et NaCl* *91*

Figure III.2 *Spectre infrarouge de MO, MOD, et PMO*..... *92*

Figure III.3 *Diffractogramme de MO, MOD, PMO* *94*

Figure III.4 *images MEB pour a : MO et b : PMO*……..*95*

Figure III.5 *Résultats d'analyse par EDX*..... *96*

Figure III.6 *(a) potentiel zêta de la dispersion aqueuse de PMO en fonction de pH,*

(b) potentiel zêta de la dispersion aqueuse de PMO, (c) potentiel zêta de l'eau usée avant et après traitement..... *97*

Figure III.7 *spectre RX des biochars*……..*98*

Figure III.8 *spectre RX des matériaux : montmorillonite(MMT Na), biochar et composite*……..... *99*

Figure III.9 *spectre RX des matériaux : MMT Act, biochar et composite*……*100*

Figure III.10 *spectre RX des materiaux : MMT Act, biochar et composite*..... *101*

Figure III.11 *spectre RX des materiaux : MMT Na, biochar et composite* *102*

Figure III.12 *spectres infrarouge du MMT Na, MMT Act et l'argile brute* *103*

Figure III.13 *spectres infrarouge du biochar de coque , et les composites biochar-MMT Act ou MMT Na*..... *104*

Figure III.14 *spectres infrarouge du biochar de noyau , et les composites*

biochar-MMT Act ou MMTNa. *105*

Figure III. 15 *analyse du biochar par a) image MEB, b) spectre EDX*……*106*

Figure III. 16 *analyses du composite biochar- MMT Act par a) image MEB, b) spectre EDX……107*

Figure III. 17 *analyses du composite biochar- MMT Na par a) image MEB, b) spectre EDX……108*

Figure III. 18 *N_2 adsorption-désorption isotherme du biochar……109*

Figure III. 19 *N_2 adsorption-désorption du composite biochar-MMT Act.....110*

Figure III. 20 *N_2 adsorption-désorption du composite biochar-MMT Na……110*

Figure III.21 *Analyse thermique ATG/ATD de biochar 113*

Figure III.22 *Analyse thermique ATG/ATD de biochar-MMT Act 113*

Figure III.23 *Analyse thermique ATG/ATD de biochar-MMT Na……114*

Figure III.24 *PCN des différents matériaux 114*

Figure III.25 *spectres infrarouge des composites PMO-MMT activée à divers taux……115*

Figure III.26 *spectre infrarouge de biochar et le charbon activé……116*

Figure III.27 : *(a) effet de la masse, (b) effet du pH 118*

Figure III.28 *Effet de temps de contact 120*

Figure III.29 *Effet de temps de sédimentation 120*

Chapitre IV

Figure IV.1 *Formule chimique développée de l'acide humique 127*

Figure IV.2 *Spectre UV de l'acide humique 128*

Figure IV.3 *Courbe d'étalonnage de l'acide humique a λ = 254 nm 128*

Figure IV.4 *Effet de temps de contact sur l'adsorption de l'acide humique par le biochar et les composites (biochar-MMT Act, biochar-MMT Na) (T =25°C, pH = 3, m_{ads}=1g/L, C_0 =50 mg/L) ……129*

Figure IV.5 *Effet du pH sur l'adsorption de l'acide humique par le biochar et les composites (T =25°C, m_{ads}=1g/L, C_0 =50 mg/L)..... 130*

Figure IV.6 *Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'acide humique par les trois biochars (T =25°C, pH = 3, C_0 =50 mg/L)……131*

Figure IV.7 *Représentation graphique du modèle de pseudo-premier-ordre pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMTAct, biochar-MMT Na et leurs droites simulées……134*

Figure IV.8 *Représentation graphique du modèle de pseudo-second-ordre pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMTAct, biochar-MMT Na et leurs droites simulées.....134*

Figure IV.9 *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMTAct, biochar-MMT Na et leurs droites simulées……..135*

Figure IV.10 *Isothermes d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et les composites biochar-MMTAct, biochar-MMTNa (Ci de l'acide humique 10mg/L- 300 mg/L, pH =3, T= 25°C, t=50 min pour le biochar, 110 min pour les composites).....138*

Figure IV.11 *Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination de l'acide humique par les biochar (biochar et les composites) à 25 °C……142*

Figure IV.12 *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination de l'acide humique sur le biochar et les composites a 25 °C……142*

Figure IV.13 *Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin pour l'élimination de l'acide humique sur le biochar et les composites……143*

Figure IV.14 *Diagramme d'Arrheninus pour l'adsorption de l'acide humique sur les 3 matériaux…….. ……145*

Figure IV.15 *Représentation graphique Courbe de Lnk_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du l'acide humique sur les différents matériaux (diagramme de van't Hoff)……146*

Figure IV.16 *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'élimination de la turbidité par PMO……149*

Figure IV.17 *Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second-ordre pour l'élimination de la turbidité par MOP……150*

Figure IV.18 *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'élimination de la turbidité par la PMO……150*

Figure IV.19 *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'élimination de la DCO par la PMO……152*

Figure IV.20 *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour l'élimination de la DCO par la PMO……152*

Figure IV.21 *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'élimination de la DCO par la PMO……153*

Figure IV.22 *Isotherme d'adsorption de la Turbidité des eaux usées avec le coagulant PMO (T = 20°C, pH = 6)..... 155*

Figure IV.23 *Isotherme d'adsorption de la DCO des eaux usées avec le Coagulant PMO (T = 20°C, pH = 6)……..155*

Figure IV.24 *Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination de la turbidité par la PMO à T= 20°C et pH=6……..157*

Figure IV.25 *Transformée linéaire de l'isotherme Langmuir pour l'élimination de la DCO par la PMO à T= 20°C et pH =6……..157*

Figure IV.26 *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination de la turbidité par la PMO (T = 20°C, pH = 6)……158*

Figure IV.27 *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination De la DCO par PMO (T = 20°C, pH = 6)……..158*

Figure IV.28 *Transformée linéaire de l'isothrme de Temkin pour l'élimination de la la turbidité par la PMO (T = 20°C, pH =6)……..159*

Figure IV.29 *Transformée Linéaire de l'isotherme de Temkin pour l'élimination de la DCO par la PMO (T = 20°C, pH =6)……..159*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. : *Les techniques de séparation des protéines.....55*

Tableau II.2. : *paramètres physicochimiques des eaux usées de la wilaya de sidi bel Abbes.....78*

Tableau III.1.: *Rendement d'huile obtenue à divers rapports des solvants……90*

Tableau III.2. : *Analyse par EDX du biochar……107*

Tableau III.3. : *Les éléments analysés par EDX du composite biochar-MMT Act……108*

Tableau III.4. : *Composition chimique par EDX du composite biochar-MMT Na……109*

Tableau III.5. : *Surfaces spécifiques, volumes et diamètre des pores des biochares……111*

Tableau III.6. : *Paramètres physico-chimiques des eaux usées après traitement par la PMO……121*

Tableau IV.1. : *Constantes d'équilibre du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'acide humique……135*

Tableau IV.2. : *Constantes d'équilibre du pseudo second ordre pour l'adsorption de l'acide humique……136*

Tableau IV.3. : *Constantes d'équilibre du modèle de Webber-Morris pour l'adsorption de l'acide humique……136*

Tableau IV.4. : *Constantes des modèles des isothermes d'adsorption de l'acide humique sur les trois matériaux à 25°C……143*

Tableau IV.5. : *Grandeurs thermodynamiques du sorption de l'acide humique sur le biochar et les composites……147*

Tableau IV.6. : *Constantes cinétiques de l'élimination de la turbidité……151*

Tableau IV.7.: *Constantes de diffusion intraparticulaire de l'élimination de la turbidité....151*

Tableau IV.8. *: Valeurs des constantes cinétique de l'élimination de la DCO……154*

Tableau IV.9. : *Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intraparticulaire……154*

Tableau IV.10. : *Valeurs des constantes de Freundlich et Langmuir……160*

Tableau IV.11. : *Valeurs des constantes de Temkin……160*

NOMENCLATURE

BC	Biochar
DLVO	Derjauin Landu Verwey Overbeek
DCO	Demande chimique d'oxygène
MOD	Moringa oleifera déshuilées
HA	Acide humique
MO	Moringa oleifera
PMO	Protéine de Moringa oleifera
MMT Act	Montmorillonite Activée par H_2SO_4
MMT Na	Montmorillonite sodée
MES	Matière en suspension
PCN	Point de charge nulle
PZC	Point de zéro charge
T	Température (k)

Abstract

Biochars are attracting interest for their many environmental applications. However, their limited sorptive capacities require profound structural modifications. With this in mind, we have developed composite biochar with enhanced functions with clay particles distributed in its matrix to take advantage of the recent development of biochar technology and the excellent sorption capacity of clay particles. Biochar was prepared from Moringa seed pods pretreated with a clay suspension (montmorillonite) by slow pyrolysis. The potential environmental applications of this modified biochar were evaluated by measuring its characteristic of sorption on humic acid, a model compound of organic contaminants, and a reduced rate of 78% was obtained.

On the other hand, we studied the effectiveness of Moringa oleifera coagulant protein as a natural coagulant to reduce turbidity in turbid waters. This study focused on proving the effectiveness of Moringa seed oil removal and its impact on the treatment of wastewater turbidity. Soxhlet extraction made obtaining aqueous extracts of protein nature (Kjeldahl method). Coagulation tests showed that turbidity removal was dependent on the zero charge point PZC, the isoelectric point of the protein, and was more favorable under neutral conditions close to the pH of wastewater, thus offering an advantage for clotting. The Moringa protein thus proves to be an alternative for the treatment of wastewater. Reducing their zeta potential from +16 to + 1.1mV allows a turbidity attenuation of 86.78% at a relatively short contact time (1h). The results obtained made it possible to identify biochars' critical physicochemical properties, which could better guide the choice of biochar favorable to the purification of wastewater.

Résumé

Les biochars suscitent de l'intérêt pour leurs nombreuses applications environnementales. Leurs capacités sorptives limitées requièrent toutefois des modifications structurales profondes. Dans cette optique, nous avons développé un biochar composite aux fonctions améliorées avec des particules d'argile réparties dans sa matrice pour tirer parti du développement récent de la technologie du biochar et de la bonne capacité de sorption des particules d'argile. Le biochar a été préparé à partir de cosse de graines de Moringa prétraitée avec une suspension d'argile (montmorillonite) par pyrolyse lente. Les applications environnementales potentielles de ce biochar modifié ont été évaluées en mesurant sa caractéristique de sorption sur l'acide humique, composé modèle des contaminants organiques, un taux d'abattement de 78% a été obtenu. D'autre part, nous avons étudié l'efficacité de la protéine coagulante du Moringa oleifera en tant que coagulant naturel pour diminuer la turbidité des eaux troubles. Cette étude s'est attachée à prouver l'efficacité du déshuilage des graines de Moringa et leur impact sur le traitement de la turbidité des eaux usées. L'extraction par Soxhlet a permis d'obtenir des extraits aqueux de nature protéinique (méthode Kjeldahl). Les tests de coagulation ont montré que la diminution de la turbidité était dépendante du point de charge nulle PCN, du point isoélectrique de la protéine, et qu'elle était plus favorable sous des conditions neutres proches du pH des eaux usées offrant ainsi un avantage pour la coagulation. La protéine de Moringa s'avère ainsi une alternative pour le traitement des eaux usées car en diminuant leur potentiel zêta de +16 à + 1.1mV, elle permet une atténuation de la turbidité de 86,78% à un temps de contact relativement court (1h). Les résultats obtenus ont permis d'identifier les propriétés physicochimiques importantes des biochars qui pourront mieux guider dans le choix d'un biochar favorable à l'épuration des eaux usées.

ملخص

الكربونات الحيوية (Biochars) تجذب الكثير من الاهتمام نظرا لتطبيقاتها البيئية العديدة. ومع ذلك، فإن قدراتها في امتصاص المواد الملوثة تعتبر محدودة فهي تتطلب تعديلات هيكلية عميقة. مع وضع ذلك في عين الاعتبار، قمنا بتطوير كربون حيوي مركب بوظائف محسنة مع جزيئات الطين الموزعة داخل المصفوفة للاستفادة من التطور الأخير لتكنوجيا الكربون الحيوي من جهة ومن جهة أخرى للاستفادة من القدرة الجيدة على الامتصاص لجزيئات الطين. تم تحضيرالكربون الحيوي من قشور بذور المورينجا المعالجة مسبقا بتعليق طيني (montmorillonite) عن طريق الانحلال الحراري البطيء. التطبيقات البيئية المحتملة لهذا الكربون الحيوي تم تقييمها عن طريق قياس خاصية الامتصاص الخاصة به على حمض الهيوميك، وهو مركب نموذجي من الملوثات العضوية، وتم الحصول على معدل تخفيض بسبة 78%.

من ناحية أخرى، درسنا فعالية بروتين المورينجا اوليفيرا كمخثر طبيعي للتخلص من التعكر في المياه المعكرة. ركزت هذه الدراسة على اثبات فعالية ازالة الزيت من بذورالمورينجا وتأثيرها على معالجة تعكر المياه الصرف الصحي .اتاحت ازالة زيت بذور المورينجا باستخدام طريقة (Soxhlet) من الحصول على مستخلصات مائية ذات طبيعة بروتينية (طريقة kjeldahl). أظهرت اختبارات التخثر ان ازالة التعكر تعتمد على نقطة الشحن الصفرية PCN ، النقطة الكهربائية للبروتين، وكانت ملائمة في ظل ظروف محايدة قريبة من الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف الصحي مما يوفر ميزة للتخثر. وهكذا يثبت بروتين المورينجا أنه وسيلة واعدة لمعالجة مياه الصرف الصحي لأنه من خلال تقليل امكانات زيتا من +16 الى +1.1 ملي فولت، فانه يسمح بتخفيف نسبة التعكر بنسبة 80.78 % في وقت معالجة قصيرنسبيا 1سا. مكنت النتائج التي تم الحصول عليها من تحديد الخصائص الفيزيا ئية والكيميائية الهامة للكربون الحيوي والتي يمكن ان توجه بشكل أفضل اختيار الكربون الحيوي المواتي لتنقية مياه الصرف الصحي.

INTRODUCTION GENERALE

Le biochar, est un produit solide issu de la pyrolyse de matières organiques d'origine photosynthétique mais de nature variable, notamment du bois, des résidus végétaux ou des déchets animaux ou urbains. Le terme « biochar » a été proposé à partir de 2005 pour qualifier la finalité de ce charbon produit par pyrolyse.

Les biochars possèdent une structure poreuse leur permettant de développer une surface spécifique élevée, ils sont constitués essentiellement de C, réarrangé pendant la pyrolyse sous forme de chaînes aliphatiques et de structures aromatiques. Les biochars présentent une grande diversité de groupes fonctionnels en surface; avec des propriétés oxydantes ou réductrices, mais sont dominés par des groupes accepteurs d'électrons de type quinone dans la gamme de température de pyrolyse de 400-700 °C.

Des études récentes ont suggéré l'usage du biochar comme sorbant alternatif à faible coût pour éliminer des contaminants métalliques de l'eau; des méthodes furent alors développées pour améliorer sa capacité de sorption. Mais jusqu'à maintenant peu d'études ont été menées sur l'utilisation de biochars composites (argile-biochars) dans le processus de coagulation et qui ont permis d'élucider leurs effets positifs sur l'activité colloïdale des polluants organiques et sur la réduction de la turbidité, simultanément. L'utilisation du biochar seul comme adsorbant est connu depuis fort longtemps. Ces dernières années, les minéraux argileux ont été largement appliqués en agriculture, en génie industriel et dans la découverte, la récupération et le raffinage du pétrole. Quelques-unes des propriétés physiques et chimiques importantes qui rendent les minéraux argileux précieux incluent la taille des particules, la chimie de surface, la forme des particules et la surface.

La montmorillonite argile hautement réactif, dispose d'une capacité d'échange cationique (CEC) élevée, avec de bonnes propriétés d'adsorption, elle peut éliminer efficacement certains polluants inorganiques et organiques des solutions aqueuses. Néanmoins, la montmorillonite possède des particules très fines (c'est-à-dire des colloïdes/nanoparticules), elle ne convient pas comme milieux à lit fixe ou comme additifs de floculation dans les installations de traitement des eaux.

C'est alors que l'hypothèse de modifier la surface de ces matériaux pour créer des matériaux composites à base de biochar avec des fonctions améliorées pour les applications environnementales a été postulé. Dans ces composites, le biochar sert de bonne structure poreuse pour supporter et héberger la distribution des nanoparticules au sein de sa matrice. Cette caractéristique peut être exploitée pour le développement d'un nouveau type de biochar artificiel avec des particules d'argile réparties dans la matrice de biochar pour tirer parti du développement récent de la technologie du biochar et de la bonne capacité de sorption des particules d'argile. À notre connaissance, peu d'études ont tenté de combiner les avantages de deux matériaux à faible coût (biochar et argile) dans de nouveaux matériaux d'ingénierie avec une valeur et des fonctions améliorées.

On se propose ici de préparer un biochar à partir de cosse de graines de Moringa prétraitée avec une suspension d'argile (montmorillonite) par pyrolyse lente. Les applications environnementales potentielles de ce biochar modifié seront évaluées en mesurant sa caractéristique de sorption sur l'acide humique, composé modèle pour représenter l'adsorption des contaminants organiques. Les objectifs spécifiques de ce travail étaient de : (1) développer une nouvelle approche pour la préparation de composites argile-biochar, (2) caractériser leurs propriétés physico-chimiques, (3) évaluer leur capacité à éliminer les contaminants organiques des eaux usées, et (4) déterminer les mécanismes de gouvernance de sorption des composés organiques sur les composites argile-biochar.

D'autre part, nous avons étudié l'activité coagulante du Moringa oleifera, une plante typique des climats tropicaux, appartenant à la famille des Moringacées, qui comprend quatorze espèces et qui présente plusieurs avantages: biodégradabilité, faibles coûts de traitement, faibles boues résiduelles et une faible toxicité. La graine de Moringa oleifera contient des huiles, des protéines et des glucides, alors que la présence de ces composés diminue l'efficacité du traitement. Ceci est un inconvénient en termes de traitement de l'eau à grande échelle, donc l'extraction des huiles est fortement recommandée.

L'étude consiste à purifier et caractériser le composant actif (protéine de Moringa) extrait des graines pour améliorer son utilisation potentielle comme coagulant naturel dans le traitement des eaux usées. On s'attachera à prouver l'efficacité du déshuilage des graines de Moringa et leur impact sur le traitement de la turbidité des eaux usées. Principalement il s'agira de définir les conditions optimales d'extraction des huiles, du choix des solvants extractants, de la température de chauffe, et de l'optimisation du rendement. La dynamique du

processus de coagulation sera examinée par la concentration en matière organique exprimée en termes de Turbidité, de DCO, et d'absorption UVVis254.

Des techniques de caractérisation physicochimiques seront mises en œuvre pour identifier la protéine coagulante (dosage par méthode Kjeldahl) , détermination de la teneur en éléments C et N (EDX), identification des fonctions organiques de la proteine à travers la liaison peptidique N-H (IRTF), et élucidation du mécanisme de déstabilisation des colloïdes organiques par la détermination du potentiel zêta de la protéine (zétamétrie).

Dans ce travail, un ensemble de réponses sera apporté pour contribuer à une meilleure connaissance du devenir, des effets et des conséquences pratiques de l'incorporation du biochar composite dans les stations d'eaux contaminés.

Cette thèse est composée de quatre chapitres: le chapitre 1 comprend une revue de la littérature qui permet d'atteindre des connaissances générales sur le sujet, dégager les problématiques et énoncer les hypothèses et les objectifs de recherche. Le deuxième chapitre présente la méthodologie adoptée avec les conditions opératoires. Le troisième relate les résultats de la caractérisation des biochars et les résultats des expérimentations des agents de déstabilisation pour la coagulation des suspensions colloïdales, avec la mise en valeur du potentiel adsorbant de la Moringa Oleifera. Le quatrième chapitre porte sur les résultats des cinétiques d'adsorption et des isothermes d'adsorption. La validation des différents modèles sera évaluée par la comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques déduite des modèles. Une étude thermodynamique sera entreprise afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

Chapitre I

REVUE DE LA LITTERATURE

Le contexte

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur la biomasse ***Moringa oleifera***, sur les techniques de fabrication et caractérisation du biochar et des composites biochar-argile et enfin un aperçu détaillé du processus de coagulation-floculation.

1 Biomasse

1.1 Définition de la biomasse

Le terme biomasse, dans son sens le plus large, désigne la masse totale des organismes vivants qui existent dans un environnement naturel donné **[1]**. Elle est issue du processus de photosynthèse qui assure la formation et le maintien de ses éléments structurels (tels que la cellulose, l'hémicellulose ou la lignine), qui constituent la charpente rigide de la biomasse végétale. Tous ces polymères contiennent une grande quantité de carbone qui provient du carbone absorbé par l'atmosphère lors de la photosynthèse, ce qui lui confère un potentiel énergétique **[2]**.

D'un point de vue réglementaire, le plan de la loi européenne du programme n° 2005-781 définit les orientations de la politique énergétique, la biomasse est définie comme **[3]** « *la partie biodégradable des produits agricoles, des déchets et résidus, y compris les végétaux et les terres d'origine animale provenant des industries marines, forestières et connexes, ainsi que la partie biodégradable des déchets industriels et ménagers* ».

Actuellement, il n'existe pas dans le monde de méthode quantitative et globale permettant d'estimer avec précision le potentiel de la biomasse en tant que matière première ou énergie **[4]**. Dans ce cadre, de nombreux auteurs suggèrent que les méthodes actuelles des différents facteurs et paramètres climatiques et agricoles, devraient être utilisées de manière coordonnée. Cependant, ces recommandations n'ont pas encore été appliquées de manière cohérente **[5]**. En prenant l'exemple de l'Algérie, plusieurs études ont été évaluées, couvrant le potentiel théorique et technologique de la biomasse et son utilisation actuelle en tant que matériau et source d'énergie.

1.2 Classification de la biomasse

Les ressources en biomasse sont diverses. Elles sont généralement répertoriées selon leur source et le secteur économique correspondant ou selon leurs propriétés physiques.

1.2.1 Classification selon les activités économiques

La biomasse est généralement classée en fonction des activités suivantes **[3][6]** :

- **Gisements issus de la filière agricole, viticole et arboricole** : Ce potentiel est considérable car l'agriculture occupe plus des 2/3 de la surface productrice de biomasse. Ils sont principalement composés de produits de récolte (paille de céréales, maïs, etc.), de produits d'élagage (arbres et vignes)
- **Gisements issus de la filière bois** : principalement composés de produits liés à l'industrie du bois (copeaux de bois, sciure, écorce, etc.) et de produits du gisement forestier (bois bûche, plaquettes forestières, billons, rondins) ;
- **Gisements issus de l'industrie** : il s'agit principalement des résidus de silos, de l'industrie cosmétique, de l'industrie alimentaire (tourteaux, coquilles de fruits, grignons d'olive, etc.) et des distilleries (pulpes, marcs épuisés) ;
- **Gisements issus de cultures ligneuses dédiées** : il s'agit de cultures intensives d'arbres à croissance rapide (eucalyptus, robinier, saule, peuplier) conçues pour fournir rapidement de la biomasse.

1.2.2 Classification selon la nature physique

La biomasse peut être classée comme suit en fonction de ces propriétés physiques **[2]** :

- **Biomasse sèche** : il s'agit principalement de ressources ligneuses (provenant de forêts agricoles ou urbaines), également appelées bois énergie, telles que le bois, les déchets de bois sous forme de granulés, de sciure ou de sciure de bois, la paille, les résidus de culture et les matières animales. Ce type de biomasse comprend également les déchets organiques solides municipaux ;
- **Biomasses humides** : Il s'agit de biomasses présentant une humidité relative élevée (> 60 %). Elles peuvent provenir de l'agriculture (fumier, lisier, etc.), de l'agroalimentaire (grignons d'olive, margines, marc de raisin, vinasse, déchets de tomates, etc.) ou de l'urbain (boues de stations d'épuration, déchets ménagers).

2 Synthèse des carbones dérivés de la biomasse

D'une manière générale, les adsorbants de carbone peuvent être synthétisés à partir de n'importe quel précurseur ayant une forte proportion de carbone dans sa composition. Par conséquent, les matériaux issus de la biomasse constituent un précurseur idéal pour les adsorbants de carbone, c'est-à-dire les biochars ou les charbons actifs. La différence entre le biochar et le charbon actif dérivé de la biomasse est quelque peu diffuse. Dans cette étude, nous considérerons les matériaux biochars obtenus à partir de biomasse non soumise à une étape d'activation, alors que les charbons actifs sont nécessairement obtenus à partir d'une étape d'activation. La littérature contient de nombreuses études sur la synthèse d'adsorbants carbonés à partir de déchets de biomasse agricole, tels que les noyaux d'olive **[7]**, les enveloppes de riz **[8]**, les enveloppes de noix de coco **[9]** ou le bambou **[10]**. En outre, de nombreuses études ont également porté sur la synthèse de matériaux carbonés à partir de déchets de biomasse industrielle, notamment la lignine (un sous-produit de l'industrie du papier) **[11]**, la gomme de tara (générée dans l'industrie alimentaire) **[12]**, les déchets de bois ou la sciure (provenant de l'industrie du meuble) **[13]**, etc.

La **figure I.1** montre les voies de synthèse des biochars et des charbons actifs à partir de la biomasse. La synthèse du biochar consiste généralement en une étape de carbonisation, tandis que la synthèse du charbon actif peut être réalisée par deux voies différentes bien connues, à savoir l'activation physique et l'activation chimique, ce qui permet d'obtenir un développement plus poreux. Ces dernières années, des procédures de synthèse alternatives ayant pour objectifs des économies d'énergie et/ou de produits chimiques ont été proposées. Ainsi, des méthodes non conventionnelles telles que le chauffage par micro-ondes **[14]** et le traitement de carbonisation hydrothermique **[15]** sont analysées pour la synthèse de biochars et de charbon actif. Il convient de mentionner que la porosité, la chimie de surface et les rendements des adsorbants carbonés synthétisés dépendent fortement de la composition de la biomasse et des conditions utilisées pour la synthèse.

2.1 Biochar

Le biochar a d'abord été utilisé pour l'amendement des sols, en raison de ses avantages en matière de séquestration du carbone, d'amélioration de la fertilité des sols, de dépollution et de recyclage des sous-produits/déchets agricoles **[16]**. Aujourd'hui, les applications des biochars incluent la catalyse, le stockage de l'énergie et la protection de l'environnement **[17]**, soulignant l'utilisation du biochar comme adsorbant **[18]**. Comme mentionné précédemment, la synthèse du biochar est généralement réalisée par une seule étape de carbonisation. La biomasse est chauffée dans une atmosphère inerte, pour éviter toute combustion, à des températures comprises entre 400 et 800 ºC et maintenue à la température souhaitée pendant une durée déterminée. Enfin, le biochar est refroidi à température ambiante, également dans une atmosphère inerte. Le paramètre le plus important affectant la texture poreuse des biochars est sans aucun doute la température de carbonisation. Chen et al ont rapporté **[19]** une analyse intéressante de l'effet de la température de carbonisation sur la surface des biochars obtenus à partir de différentes ressources de biomasse (**figure I.2**).

Aux basses températures de carbonisation (<400 ºC), aucun développement significatif des pores n'est obtenu, probablement en raison de l'élimination des matières volatiles [20]. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température de carbonisation au-delà de 400 ºC jusqu'à 900 ºC entraîne une augmentation significative de l'aire de surface influencée par la biomasse précurseur et les conditions de carbonisation. Cette augmentation est due à la libération de la plus grande partie du matériau, ce qui entraîne la formation de nouvelles porosités **[21]**. Les températures de carbonisation supérieures à 900 ºC produisent une diminution de l'aire de surface. Cela pourrait être dû à l'élargissement et à la coalescence des pores, à la réorganisation structurelle ainsi qu'au blocage d'une partie de la structure des pores par la fusion des cendres de la biomasse **[22]**. D'autres explications de cette réduction de surface incluent l'effondrement de la microporosité [23] ou la réorganisation de la structure du carbone en graphite de domaines microcristallins **[24]**.

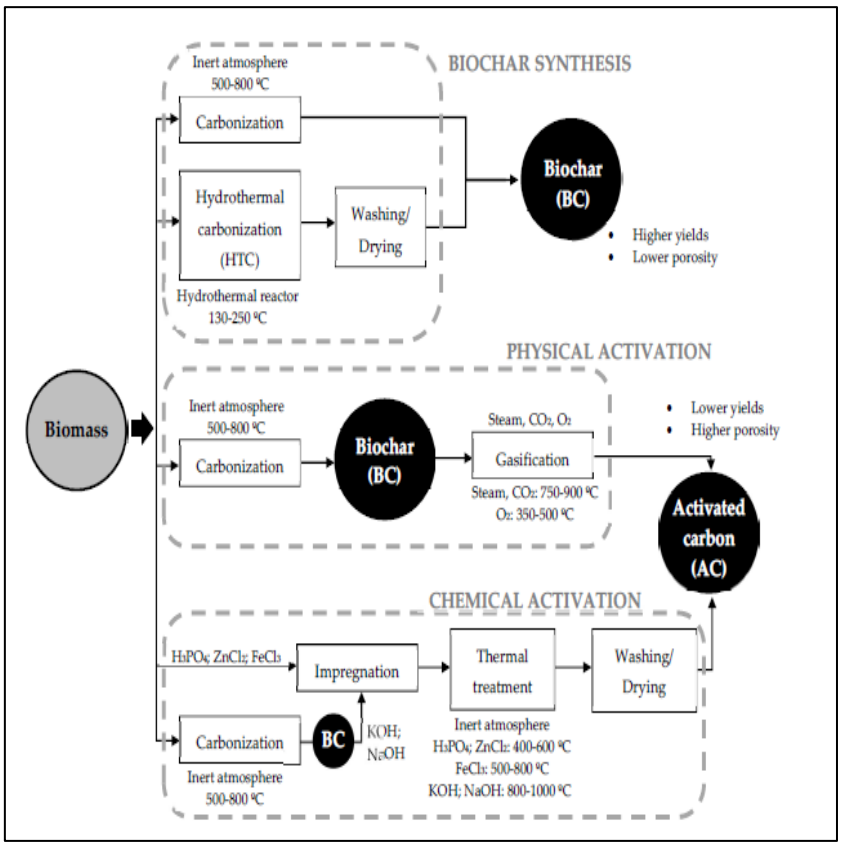


Figure I.1 *Voies de synthèse des biochars et des charbons actifs issus de la biomasse.*

L'évolution des groupes fonctionnels pendant la carbonisation de la biomasse pourrait également avoir un effet très significatif sur les propriétés d'adsorption. Typiquement, les rapports H/C et O/C de la biomasse brute se situent dans les plages de 1,4-1,8 et 0,55-0,75, respectivement, confirmant la teneur élevée en aliphatiques et la faible aromaticité de la biomasse **[25]**. La carbonisation entraîne une diminution de ces ratios, qui est plus importante à des températures plus élevées **[26]**. Aux températures de carbonisation inférieures à 500 °C, cette réduction est due à la libération d'eau, de dioxyde et de monoxyde de carbone et d'autres produits volatils issus de la déshydratation, de la décarboxylation et de la décarbonylation de la biomasse. À des températures de carbonisation supérieures à 500 °C, la déshydrogénation et la déméthanisation de la biomasse entraînent une réduction plus prononcée du rapport H/C que du rapport O/C **[22]**.

Ces dernières années, une attention croissante est accordée à la synthèse du biochar par carbonisation hydrothermique. La synthèse de biochar par cette méthodologie offre des avantages significatifs. La température de fonctionnement relativement basse et l'absence d'étape de séchage réduisent considérablement la consommation d'énergie, et donc le coût de la synthèse. Comme dans un processus conventionnel de carbonisation/pyrolyse, la carbonisation hydrothermique de la biomasse donne des produits liquides (bio-huile), gazeux (hydrocarbures de faible poids moléculaire) et solides (biochar), les proportions et les caractéristiques de ces produits dépendant des conditions de traitement et de la matière première de la biomasse **[27]**. Cette synthèse est généralement réalisée dans un milieu aqueux à l'intérieur d'un récipient fermé à des températures comprises entre 130 et 250ºC pendant environ 2 à 24 h. Au cours de la carbonisation hydrothermique, des réactions de déshydratation et de décarboxylation ont lieu dans un processus exothermique **[28]**.

Dans le cas de la purification de l'eau, pour améliorer efficacement la capacité d'adsorption des polluants organiques sur les adsorbants de biochar, ceux-ci doivent avoir une porosité bien développée et des surfaces hydrophobes. En cas d'adsorption de contaminants inorganiques ou organiques polaires, la présence d'oxygène dans les groupes de surface est nécessaire pour augmenter l'attraction électrostatique **[29]**. Malheureusement, les biochars ont généralement une surface modérée à faible et une quantité limitée de groupes fonctionnels de surface, ce qui limite leurs applications pratiques. Afin d'améliorer les capacités d'adsorption du biochar, diverses modifications ont été proposées (**figure I.2**). Parmi celles-ci, le processus d'activation du biochar favorise le développement de la porosité. En fait, cette approche transforme le biochar en charbons activés, qui seront analysés plus en détail dans la section suivante de cette revue. La surface et la chimie des biochars peuvent être modifiées en les dopant avec des hétéroatomes, notamment N, P, S et des oxydes métalliques de différents réactifs.

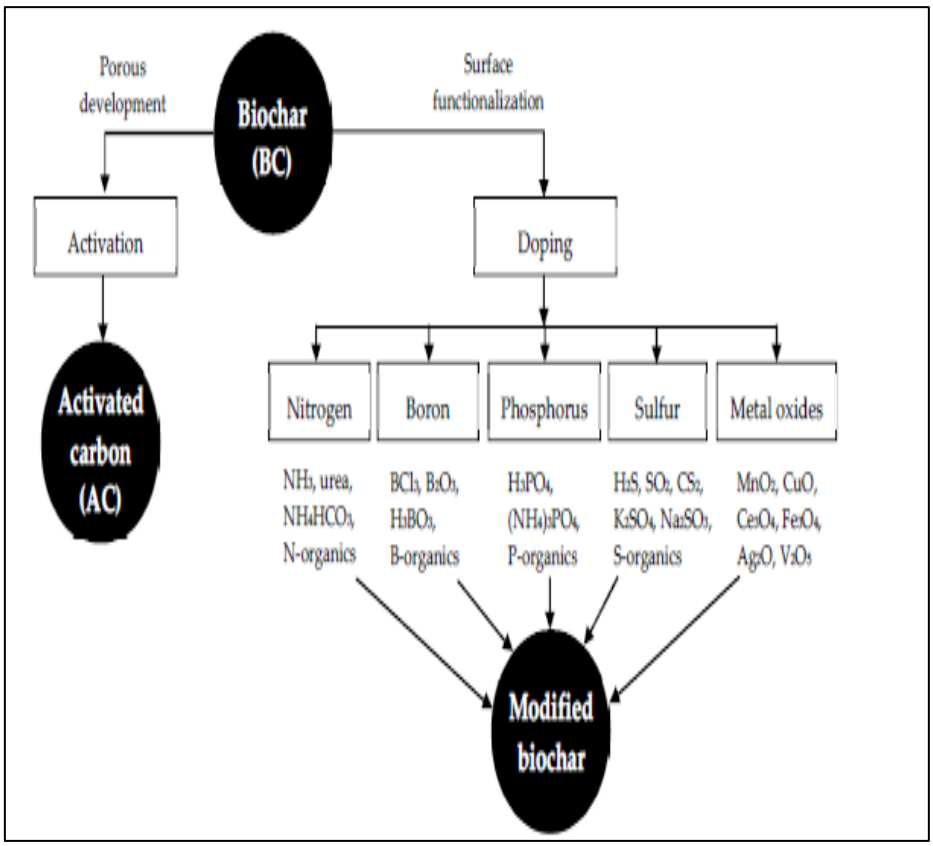


Figure I.2 *Biochars obtenus à partir de différentes ressources de biomasse*

2.2 Charbons actifs

Le charbon actif est un matériau carboné amorphe avec un développement de pores très élevé (surfaces totales jusqu'à 3000 $m^2.g^{-1}$) qui a une structure complexe composée principalement d'atomes de carbone organisés en couches désordonnées. Il existe deux procédures bien établies pour synthétiser le charbon actif à partir de précurseurs de la biomasse, communément appelées activation physique et chimique (**Figure I.1**). Au cours des dernières décennies, l'utilisation de la carbonisation hydrothermique **[30]** et du chauffage par micro-ondes **[14]** a été introduite comme modifications des procédés traditionnels. En outre, la combinaison de l'activation chimique et physique est également envisagée pour améliorer les caractéristiques texturales et générer une porosité plus hiérarchisée.

2.2.1 Activation physique

Au cours de l'activation physique, le précurseur de biomasse est initialement carbonisé sous une atmosphère inerte, et le biochar résultant est soumis à une gazéification partielle et contrôlée avec de la vapeur, du dioxyde de carbone, de l'air/oxygène ou un mélange de ceux-ci. Dans la première étape, la carbonisation, la matière première est convertie en carbone fixe avec un faible développement de la structure des pores. Le rendement en carbone est lié à la composition de la biomasse puisque la carbonisation élimine les hétéroatomes (éléments non carbonés), qui se volatilisent à basse température. Dans la deuxième étape, la gazéification sélective élimine de nombreux atomes de carbone réactifs, générant la porosité finale et la structure du charbon actif. Dans le cas de l'activation par le CO_2 ou H_2O, ces réactifs élargissent généralement la porosité du charbon, ce qui donne un charbon actif avec une plus grande porosité (méso et macropores), surtout à des valeurs de taux de combustion élevées.

De faibles valeurs de combustion permettent d'obtenir des rendements élevés en carbone mais un faible développement de la porosité. D'autre part, des valeurs de combustion élevées peuvent produire du charbon actif avec un développement élevé des pores (bien que des valeurs de combustion extrêmement élevées entraînent une coalescence des pores et, par conséquent, une porosité réduite) mais avec de faibles rendements en carbone. La température de gazéification est probablement le paramètre de synthèse ayant le plus d'effet sur les propriétés du produit final de charbon actif. À basse température, la réaction de gazéification est contrôlée chimiquement, et une porosité étroite est obtenue. En revanche, lorsque des températures de gazéification élevées sont utilisées, la gazéification est contrôlée par la diffusion du réactif à travers la structure du biochar et des pores plus larges sont formés.

Les principales réactions de gazéification faisant intervenir H_2O, CO_2 et O_2 comme réactifs oxydants sont présentées ci-dessous. Dans le cas de l'oxygène, la réaction de gazéification est fortement exothermique, ce qui oblige à un contrôle strict de la réaction **[31]**. Afin de réduire le coût du processus d'activation, certaines études ont synthétisé des charbons en une seule étape thermique, combinant la carbonisation et l'activation en présence du réactif d'activation **[80]**.

2.2.2 Activation chimique

L'activation chimique commence généralement par l'étape d'imprégnation, au cours de laquelle l'agent est physiquement mélangé au précurseur de biomasse. Les agents d'activation chimique comprennent une grande variété de sels, d'acides ou de bases, tels que H_3PO_4, H_2SO_4, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, NaOH et KOH et d'autres réactifs. Dans cette étape, la variable la plus pertinente est le taux d'imprégnation, c'est-à-dire le rapport de masse entre l'activateur chimique et le précurseur. L'agent d'imprégnation agit comme une espèce déshydratante et inhibe la formation de goudrons, de volatiles et d'autres produits indésirables qui peuvent se former pendant l'étape de carbonisation. En conséquence, il est affirmé que les procédés d'activation chimique donnent des rendements en carbone plus élevés que les procédés d'activation physique.

Dans le cas de précurseurs de biomasse activés par des bases fortes (KOH et NaOH), une première étape de carbonisation peut être nécessaire pour éviter l'oxydation directe de la biomasse par l'agent d'activation dans l'étape d'imprégnation. Le biochar résultant de l'étape de carbonisation a une teneur en carbone fixe significativement plus élevée et peut ensuite être imprégné avec l'agent activant. Le mélange précurseur de l'agent d'activation est ensuite soumis à un traitement thermique à des températures allant de 400 à 1000 °C selon l'agent d'activation (**figure I.1**) sous une atmosphère inerte. Dans la dernière étape, le solide carbonisé est lavé pour éliminer/récupérer l'agent activateur et libérer la structure poreuse du charbon actif final. Les principales variables affectant la structure poreuse finale du charbon actif sont l'agent d'activation lui-même, le taux d'imprégnation et la température d'activation.

Habituellement, les bases fortes (KOH et NaOH) ont donné des charbons actifs très microporeux avec une surface totale élevée, dans certains cas même supérieurs à 3000 $m^2 .g^{-1}$ **[32]**. Dans le cas d'autres agents d'activation, la porosité peut être adaptée en sélectionnant de manière appropriée le ratio d'imprégnation et la température d'activation. En général, l'augmentation de la température d'activation conduit à une augmentation de la porosité en développement, bien qu'il y ait habituellement une température maximale à laquelle la structure poreuse diminue. En ce qui concerne le taux d'imprégnation (avec des valeurs entre 1:1 et 5:1), les faibles taux d'imprégnation donnent normalement des charbons actifs principalement microporeux, tandis que les taux d'imprégnation élevés produisent un élargissement de la porosité, favorisant la formation de méso et macropores.

3 Coagulation floculation

3.1 Définition

La présence de colloïdes dans l'eau provoque une dispersion de la lumière 0, appelée turbidité. Les colloïdes sont définis comme des particules solides de taille inférieure à 1 µm. La coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules en suspension par des processus de décantation. Ces traitements favorisent l'agrégation des particules colloïdales en agrégats volumineux et denses. Ils se déroulent en deux étapes principales, à savoir la déstabilisation des particules et la collision des particules déstabilisées pour former de grands agrégats. La déstabilisation et l'agrégation sont des phénomènes physico-chimiques. La séparation par décantation et filtration fait intervenir des phénomènes essentiellement physiques.

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par l'ajout d'un réactif chimique, le « coagulant », qui apporte au milieu des éléments solubles ou colloïdaux qui peuvent neutraliser et réduire la charge de surface de ces particules solides. Les colloïdes des eaux naturelles sont en moyenne chargés négativement **[33]** et donc déstabilisés par la présence de formes cationiques. Toutes les particules dans un milieu liquide possèdent certaines propriétés associées aux phénomènes interfaciaux.

Ces phénomènes incluent les effets de la charge de surface portée par les particules et le degré d'hydratation (ou de solvatation) des couches de surface des particules **[34]**. Plusieurs mécanismes peuvent être impliqués dans la coagulation selon que les ions sont indifférents (non adsorbés) ou adsorbés à la surface du colloïde. L'élimination des particules colloïdales des eaux naturelles ou des eaux usées industrielles est compliquée par la variabilité de la nature des colloïdes et donc des propriétés de surface et de taille. L'origine de ces charges est variable en fonction de leur structure et de leur environnement ionique **[35]**. La neutralisation ou l'inversion de charge des particules colloïdales fonctionnalisées peut être réalisée en modifiant le pH.

3.2 Solubilité et interactions entre colloïdes dans une suspension aqueuse

Les colloïdes peuvent avoir une propriété lyophobe, repoussant la solution interfaciale, et une propriété lyophile, attirant la solution. Dans le cas de la présence de ces deux propriétés, le regroupement des colloïdes organiques peut se faire avec la formation de micelles **[34]**. Les

interactions électrostatiques et de Van Der Waals sont les deux principales composantes énergétiques.

3.2.1 Interactions de Van Der Waals (VDW)

Il s'agit de la composante énergétique la plus faible et non spécifique. Elle résulte des forces intermoléculaires créées par les dipôles induits résultant du caractère probabiliste de la densité électronique. On ajoute à la composante de Van Der Waals (VDW) deux types d'interactions résultant de la présence de dipôles permanents : les forces d'interaction de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent), et de Debye (dipôle permanent-dipôle induit).

3.2.2 Interactions électrostatiques : théorie de la double couche

Le modèle à double couche, suppose un arrangement des ions en deux couches distinctes au voisinage de la particule (couche liée et couche diffuse) ; C'est ce que nous appellons la théorie de la double couche **[36]**. La première couche est supposée être rigide et constituée d'ions (hydratés ou non) fixés à la surface de la particule. Encore appelée couche fixe ou couche de Stern, son épaisseur est faible, de l'ordre du rayon d'un contre-ion hydraté. Plus épaisse, l'autre couche, appelée couche diffuse, est composée d'ions (co-ions et contre-ions) dont la répartition est déterminée à la fois par des interactions électrostatiques avec la surface de la particule et par des mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique. Cette diffusion tend à rétablir l'équilibre ionique entre la couche diffuse et la solution. Le plan séparant la couche fixe de la couche diffuse est appelé plan de Stern. Cette distribution ionique conduit à une variation du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface.

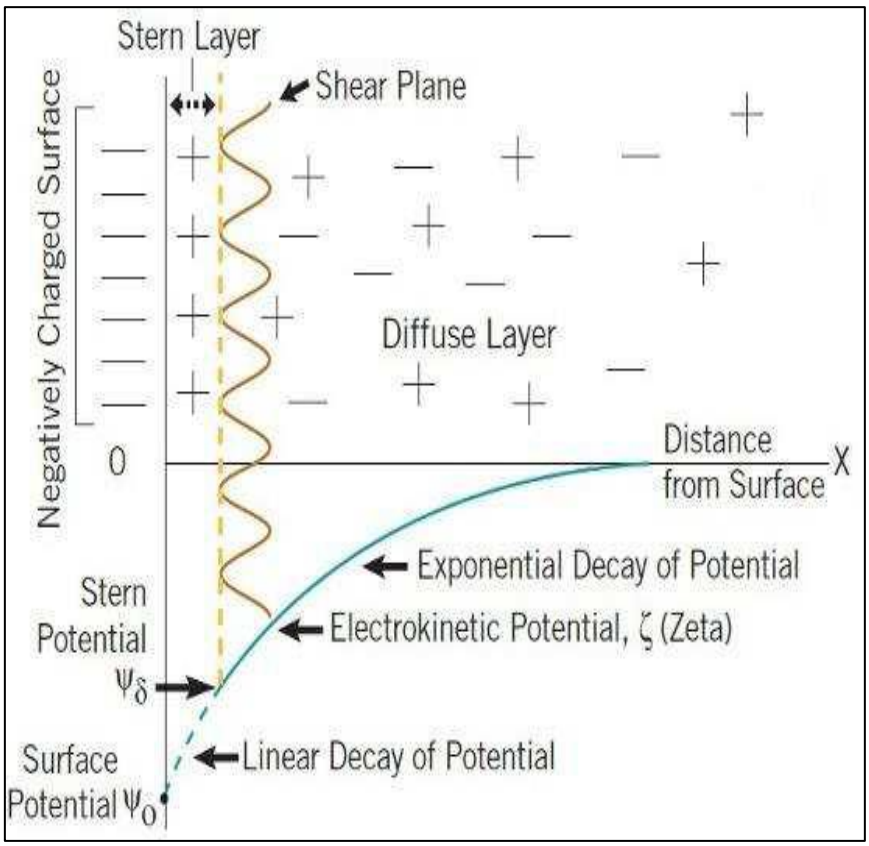


Figure I.3. *Schéma de la double couche et évolution du potentiel en fonction de la distance à la surface du colloïde* ***[37]***

3.2.3 Modèle de Derjaguin & Landau Verwey & Overbeek (DLVO)

Derjaguin & Landau Verwey & Overbeek (DLVO) ont développé indépendamment une théorie quantitative basée sur le modèle Gouy-Chapman dans laquelle la stabilité des colloïdes est traitée en termes de changements d'énergie qui se produisent lorsque les particules se rapprochent les unes des autres **[38]**. La théorie (DLVO) admet que l'interaction résultante entre deux particules est la somme des forces VDW d'attraction (A) et des forces électrostatiques de répulsion (R). Le potentiel résultant ou total est fonction de la distance entre l'observateur et la particule (**figure 4**).

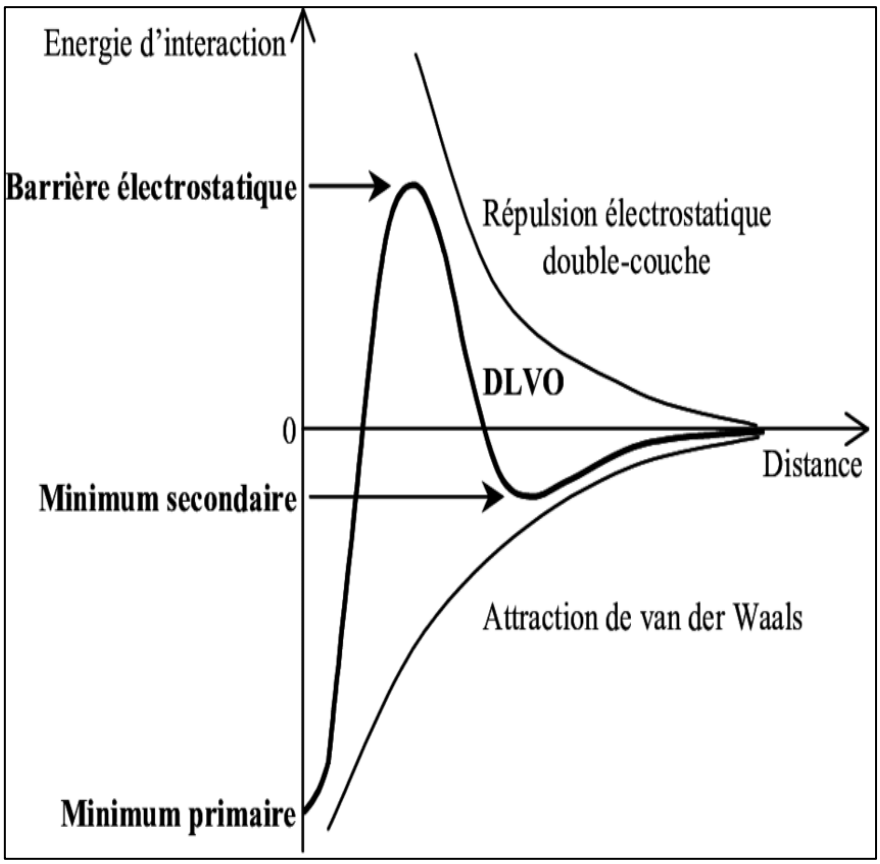


Figure I.4 *Représentation schématique du profil d'interaction de type DLVO* ***[39]***

4 MORINGA

4.1 Histoire du Moringa Oleifera

Le Moringa oleifera **MO** est une plante de la famille des Moringa, originaire des régions sub-himalayennes de l'Inde, du Pakistan, du Bangladesh et de l'Afghanistan. Le moringa a été introduit en Afrique de l'Est au début du 20e siècle. Cet arbre est désormais indigène dans de nombreux pays africains (Soudan, Tanzanie, Kenya, Afrique du Sud, Éthiopie). On le trouve aujourd'hui dans de nombreuses régions tropicales d'Afrique en raison de ses nombreux avantages pour l'usage domestique et la recherche scientifique **[40]**. Il comprend environ 14

espèces **[41]**. Il est appelé « arbre miracle » car il possède de nombreuses propriétés nutritionnelles, médicinales et industrielles potentielles **[42]**.

Depuis l'Antiquité, les Romains, les Grecs et les Égyptiens connaissaient et utilisaient les arbres Moringa. Ils cultivaient le Moringa à des fins médicinales pour en extraire l'huile contenue dans les graines. **MO** est également connu sous le nom « *arbre de vie - miracle de l'Afrique* ». Il peut se régénérer tout seul après une coupe très sévère, peut pousser sur des sols riches comme sur des sols pauvres et est peu affecté par des conditions climatiques difficiles comme la sécheresse. Il pousse rapidement lorsqu'il est semé ou coupé. Il y a beaucoup d'informations dans la littérature sur la composition nutritionnelle et chimique des différentes parties du Moringa.

4.2 Morphologie et caractéristiques physiologiques

Le Moringa est un arbre pérenne à croissance rapide qui peut atteindre 7 à 12 m de hauteur et dont le tronc mesure 20 à 40 cm de diamètre.

- **Tronc**

Le tronc est généralement droit, mais il est parfois très peu développé. Il atteint généralement 1,5 à 2 m de haut avant de se ramifier, mais il peut parfois atteindre 3 m.

- **Branches**

Les branches poussent de manière désordonnée et la canopée est en forme de parapluie.

- **Feuilles**

Les feuilles, alternes et bi ou tripennées, se développent principalement dans la partie terminale des branches. Elles mesurent 20 à 70 cm de long, sont recouvertes d'un duvet gris lorsqu'elles sont jeunes, possèdent un long pétiole avec 8 à 10 paires de pinnules composées chacune de deux paires de folioles opposées, plus une à l'apex, ovales ou elliptiques, et de 1 à 2 cm de long **[43]**.

- **Fleurs**

Les fleurs mesurent 2,5 cm de large et apparaissent sous forme de panicules axillaires et retombantes de 10 à 25 cm. Elles sont généralement abondantes et dégagent une odeur agréable. Elles sont de couleur blanche ou crème, avec des points jaunes à la base. Les

sépales, au nombre de cinq, sont symétriques et lancéolés. Les cinq pétales sont fins et spatulés, symétriques à l'exception du pétale inférieur, et entourent cinq étamines.

- **Fruits**

Les fruits forment des gousses trilobées, de 20 à 60 cm de long, qui pendent aux branches. Lorsqu'elles sont sèches, elles s'ouvrent en trois parties. Chaque gousse contient entre 12 et 35 graines.

- **Graines**

Les graines sont rondes, avec une coquille brune semi-perméable. La coquille comporte trois ailes blanches qui s'étendent de la base au sommet à des intervalles de 120 degrés. Un arbre peut produire 15000 à 25000 graines par an. Une graine pèse en moyenne 0,3 g et la coquille représente 25 % du poids de la graine **[44]**.



Figure I.5 *Graines de Moringa oleifera*

4.3 Utilisations du Moringa oleifera

Le **MO** possède plusieurs qualités qui lui confèrent des utilisations pharmaceutiques, nutritionnelles et industrielles. Toutes les parties de l'arbre peuvent être employées d'une multitude de façons. La **figure I.6** montre les principales utilisations des différents organes de la plante.

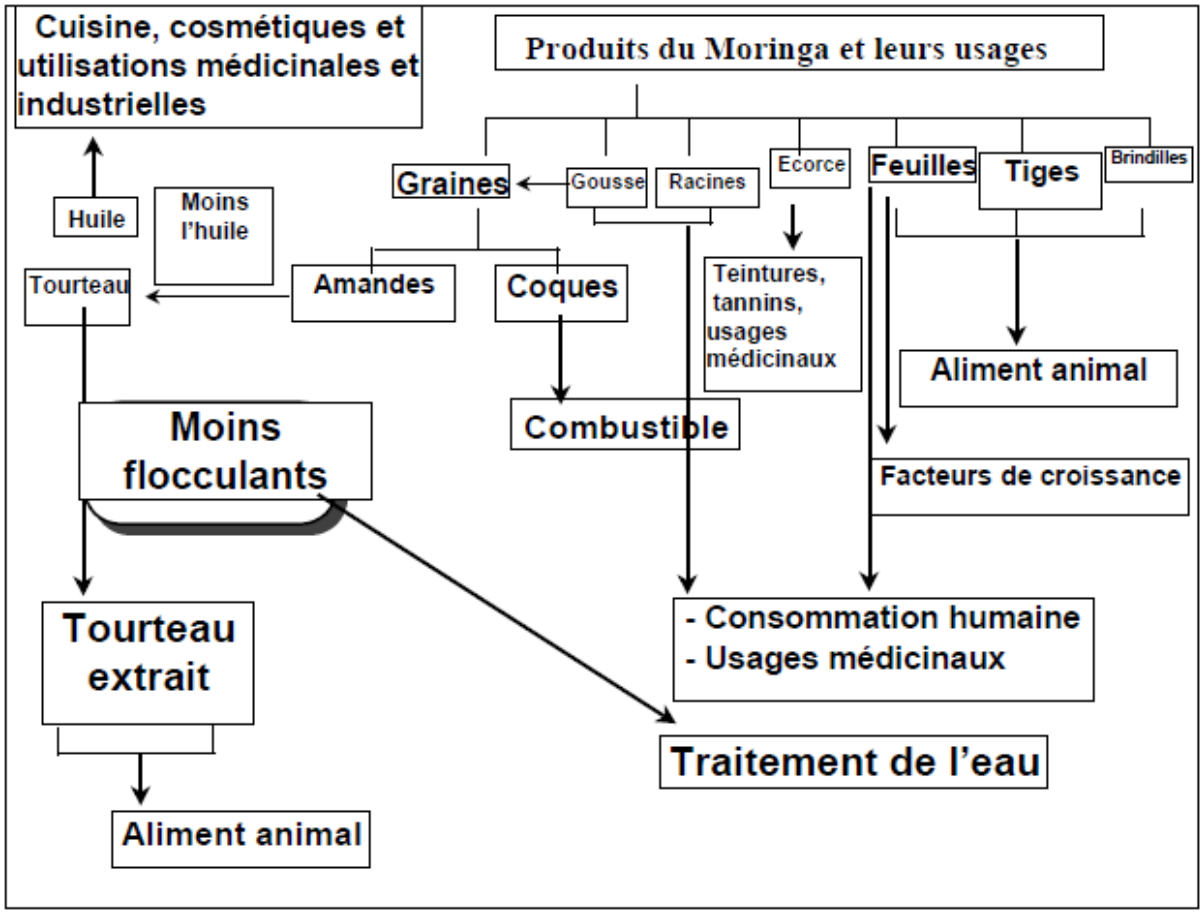


Figure I.6 *Utilisations des différents organes du Moringa.*

4.3.1 Utilisations alimentaires de MO

- Les feuilles

L'analyse nutritionnelle a montré que les feuilles de **MO** sont plus riches en vitamines, minéraux et protéines que la plupart des légumes**.**

- Les graines et les fruits

Le jeune fruit est consommé comme un légume. La gousse entière peut être préparée cuite et consommée comme des haricots verts. Les graines doivent d'abord être bouillies et elles ont le goût des cacahuètes.

- Les fleurs

Les fleurs qui doivent être cuites sont consommées soit mélangées à d'autres aliments et nous avons constaté qu'elles étaient riches en potassium et en calcium.

- Les racines

Il est utilisé comme un condiment au goût épicé.

4.3.2 Utilisations médicinales de MO

- **Les feuilles**

Plusieurs composés bioactifs ont été isolés des feuilles de Moringa tels que les glucosinolates, les thio carbamates et les carbamates ainsi que d'autres groupes nitrile. Ces composés sont responsables de plusieurs effets bénéfiques tels que : hypotenseur **[45],** hypolipidémique et antiathérosclérotique **[46]**, hypoglycémique **[47],** antifongique **[48]**, régulation du statut thyroïdien **[49]**.

- **La graine**

Plusieurs composés bioactifs isolés de la graine tels que les glucosinolates et les isothiocyanates, les hémagglutinines **[50]** possèdent des effets anticancéreux, antibiotiques, anti-inflammatoires et agglutinogènes.

- **Les racines**

L'action des racines est principalement antiseptique, anti-inflammatoire **[51]**, sédative, cardiotonique**,** potentialisatrice de certains médicaments analgésiques et antidépresseurs **[52]**. Ces actions sont principalement dues à la présence d'alcaloïdes comme la Moringine, la Moringinine, ainsi qu'un puissant fongicide et bactéricide la Pterygospermine ou Anthonine et la Spirochine.

4.3.3 Utilisation industrielle de MO

- **Traitement de l'eau**

Les graines de Moringa oleifera contiennent 30 à 42 % d'huile comestible. L'huile peut être extraite pour être vendue et le gâteau obtenu comme sous-produit de l'extraction de l'huile est très riche en protéines. Une partie de ces protéines (environ 1 %) peut être utilisée comme source de floculant pour la clarification et le traitement de l'eau**.**

4.4 Utilisation de MO comme coagulant

La coagulation/floculation est le processus le plus étudié impliquant l'utilisation de graines de MO, car les résultats ont montré qu'il s'agit d'un coagulant naturel très efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Cependant, ces dernières années, les études se sont intensifiées pour comprendre principalement comment le mécanisme de coagulation se produit, identifier les protéines qui sont des agents coagulants et les techniques d'isolement. En outre, de nouvelles méthodes ont été évaluées pour améliorer l'élimination des contaminants pendant la coagulation/floculation, comme la fonctionnalisation avec des nanoparticules **[53]**, **[54]**.

En raison de la large application des graines de **MO** pour le processus susmentionné, les autres parties peuvent être considérées comme des déchets, éliminés dans des décharges. Dans ce sens, certaines études rapportent l'utilisation de ces matériaux pour d'autres types de traitement de l'eau, comme l'adsorption, qui rapportent leur utilisation à l'état naturel et chimiquement ou thermiquement modifié pour éliminer les polluants émergents, parmi lesquels : les métaux lourds, les colorants, les pesticides, les médicaments entre autres. Ces études ont présenté une bonne élimination de ces polluants, faisant du **MO** un précurseur intéressant pour le développement d'une technologie d'adsorbant **[55]**.

Des études portant sur d'autres techniques de traitement de l'eau font état de l'utilisation de la MO, comme, par exemple, la modification de la surface de membranes commerciales, afin d'améliorer le matériau de la membrane **[56] [57]**. Enfin, afin de rendre possible son application dans des systèmes réels, des traitements hybrides ont également été étudiés, utilisant différentes opérations unitaires et tirant profit du potentiel de la **MO** à la fois pour augmenter l'efficacité du processus et pour augmenter la durée de vie des équipements utilisés. On peut observer une tendance générale à l'augmentation des semences de **MO** dans la recherche sur le traitement de l'eau, comme l'illustre la **figure I.7**. De 1995 à 2019, un total de 258 articles ont été publiés sur la base de données Web of Science avec les mots-clés « Moringa » et « traitement de l'eau » comme termes de recherche. Ces articles publiés comprennent des documents de recherche, des revues, des articles, des documents de conférence et des chapitres de livres. Parmi ceux-ci, le plus grand nombre de types de documents sont des articles de recherche couvrant près de 84 % du type total de publications. La tendance croissante de la recherche place les graines de **MO** comme un sujet de recherche de grand intérêt parmi les autres coagulants naturels pour le traitement de l'eau, avec plus de 50 % des articles publiés au cours des 5 dernières années.

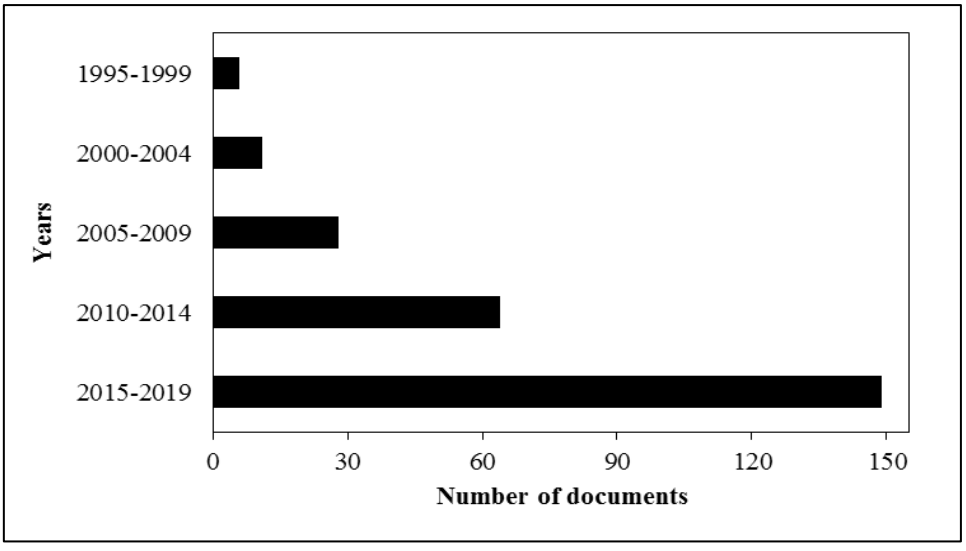


Figure I.7: *Nombre d'articles publiés dans la base de données Web of Science de 1995 à 2019 en utilisant les mots-clés « moringa » et « water treatement » (traitement de l'eau, en anglais) comme termes de recherche* ***[58]***

4.4.1 Activité coagulante

La caractérisation des protéines des graines de **MO** et de leur comportement est clairement importante. Il faut noter que les graines de **MO** contiennent plusieurs constituants en plus des fractions protéiques isolées et donc que les propriétés de floculation et d'interaction de surface de l'extrait, dans son ensemble, peuvent dépendre d'interactions multiples entre biomolécules **[59]**. En outre, les graines provenant de différentes zones géographiques et conditions de culture peuvent avoir des constitutions différentes qui peuvent affecter la concentration en protéines et/ou l'activité coagulante **[60]**. La littérature montre que les composés actifs des graines de **MO** sont des protéines dimères, cationiques, hydrosolubles et responsables de l'activité coagulante des graines de **MO** en raison de leur point isoélectrique à pH = 10-11, indiquant un caractère fortement cationique **[61]**.

Dans ce contexte, le composé actif ayant des propriétés coagulantes a d'abord été identifié comme un polyélectrolyte organique **[62]** et plus tard, comme une protéine de 6,5 kDa, de pH 9,6 -10 point isoélectrique **[63]**. Ces résultats sont en accord avec l'étude rapportée par Dezfooli et al. (2016) **[64]** d'une protéine coagulante de 7 kDa caractérisée comme un groupe de protéines intrinsèquement désordonnées. Nordmark et al. (2016) **[65]** ont isolé huit fractions protéiques cationiques distinctes à partir d'extraits aqueux de graines de **MO** avec des poids moléculaires différents. Ils ont suggéré que les fractions protéiques hautement cationiques avaient un rayon de 1,2-1,5 nm et étaient principalement composées d'hélices alpha. Une autre étude intéressante sur le fractionnement des protéines a été réalisée par Baptista et al. (2017) **[53]**, qui ont obtenu cinq fractions protéiques et ont conclu que la globuline et l'albumine avaient les valeurs de fraction protéique les plus élevées dans les graines de **MO**, avec 53 % et 44 % du contenu total, respectivement.

D'autres types de protéines ont été identifiés comme responsables du processus de coagulation-floculation favorisé par les graines de **MO** dans le traitement de l'eau et des eaux usées. Certains rapports suggèrent que toute fraction de protéine cationique individuelle ou combinée peut jouer un rôle important dans la coagulation, à l'exception de la protéine cationique faible avec des fractions de protéines plus faibles **[65]**. Les différents résultats présentés indiquent qu'il n'y a toujours pas d'accord général dans la littérature sur le composé actif de la **MO** qui est responsable de la coagulation-floculation. Cela peut être dû au fait qu'il existe une gamme de composés qui présentent cette activité coagulante, et pas seulement un seul **[53]**. Le mécanisme de coagulation par les agents actifs des graines de **MO** a été décrit

par différents mécanismes. Le modèle de formation de ponts a été utilisé pour expliquer l'activité de la protéine cationique de haut poids moléculaire. Ce mécanisme de floculation se produit lorsque des macromolécules chargées positivement se lient à la surface de particules chargées négativement, entraînant la neutralisation d'une partie de la charge de surface et la réduction de la répulsion électrostatique et de l'agglomération des particules. Seule une petite partie de la macromolécule protéique se lie à la surface d'une particule, tandis que la majorité est libre de se lier à la surface d'une autre particule chargée négativement, ce qui entraîne l'agglomération et la formation de flocs par pontage **[61]**.

Bien qu'il ait été suggéré que les deux mécanismes, le pontage et la neutralisation de la charge, se produisent simultanément, certains auteurs ont fait valoir que les protéines de semences **MO** se sont avérées trop petites, étant peu susceptibles de provoquer une floculation par pontage. Le mécanisme de pontage est normalement observé. Pour les coagulants polymères de haut poids moléculaire **[66]**. Ainsi, le principal mécanisme de coagulation des protéines de graines de **MO** est la floculation due à la neutralisation de la charge causée par l'adsorption des protéines [67]. Kwaambwa et al. (2010) **[66]** ont signalé une forte tendance à l'adsorption des protéines **MO** et ont suggéré le mécanisme de déstabilisation des dispersions particulaires. Le mécanisme proposé est illustré dans la **figure I.8**. Le mécanisme de charge de patch a également été proposé par Gassenschmidt et al. (1995) **[68]** qui ont suggéré qu'il devrait être appliqué aux petites protéines chargées positivement, qui se lient aux parties chargées négativement de la surface de la particule, conduisant à la formation de parties chargées négativement et positivement de la surface de la particule. La collision des particules et la saturation interparticulaire des différents secteurs chargés ont également conduit à la formation de flocs.

En ce qui concerne les composants organiques non protéiques des graines de **MO**, Okuda et al. (2001) **[62]** ont décrit le mécanisme de coagulation comme une structure réticulée avec formation de réseaux, selon les processus de coagulation par balayage. Les résultats du potentiel zêta des graines de **MO** sont généralement rapportés comme ayant des valeurs positives à faible pH et des valeurs négatives à pH élevé. La même tendance est observée pour les graines de **MO** utilisant différents procédés de purification, tels que les graines de **MO** délipidées, ainsi que les extraits de solution saline de graines de **MO** ou les extraits de solution délipidée de graines de **MO**. Il a été constaté que la filtration interfère

également avec les résultats du potentiel zêta, puisque pour les extraits concentrés la valeur du potentiel zêta augmente et pour les extraits filtrés elle diminue **[69]**.

En plus de l'activité coagulante, parmi les différents types de protéines identifiées comme responsables de la coagulation/floculation, certains types sont associés à une activité antibiologique **[70]**. Par exemple, des lectines isolées hydrosolubles de graines de **MO** ont montré une activité insecticide. Plus précisément, Ullah et al. (2015) **[71]** ont identifié une 2Salbumin, mMo-CBP3-1, qui a présenté une activité antifongique et antibactérienne. Ils ont également signalé que la mMo-CBP3-1 est chargée positivement et que la liaison à la chitine se produit par différents mécanismes favorisant les interactions électrostatiques avec les phospholipides de la membrane bactérienne/fongique réalisant la perturbation et la réorganisation de la membrane. Suarez et al (2005) **[72]** ont utilisé la substitution d'acides aminés pour identifier les parties de la protéine **MO** qui étaient responsables de l'activité bactéricide. Ils ont conclu que l'activité antibactérienne nécessitait la déstabilisation de la membrane bactérienne par une boucle hydrophobe.

En outre, Shebek et al. (2015) **[73]** ont étudié l'activité antibactérienne moléculaire de la protéine cationique isolée des graines de **MO**. Ils ont rapporté que la protéine cationique endommage les membranes cellulaires par un mécanisme de fusion membranaire. Un autre travail intéressant a été réalisé par Samineni et al. (2019) **[74]**, où ils ont étudié le mécanisme moléculaire d'élimination des virus. Ils ont confirmé une protéine de liaison à la chitine qui présentait des interactions moléculaires spécifiques avec les protéines de capside MS2. Même avec les travaux ci-dessus, nous pouvons considérer qu'il y a encore un manque de littérature pour élucider les composants actifs des graines de **MO** et les mécanismes de coagulation. Ainsi, une lacune majeure a été identifiée dans la recherche sur les graines de **MO** pour le traitement de l'eau en utilisant des techniques analytiques modernes et des procédures plus précises pour isoler et identifier d'autres composants dans l'extrait de graines qui aideraient à expliquer le comportement rapporté des graines de **MO** pour les processus de traitement de l'eau.

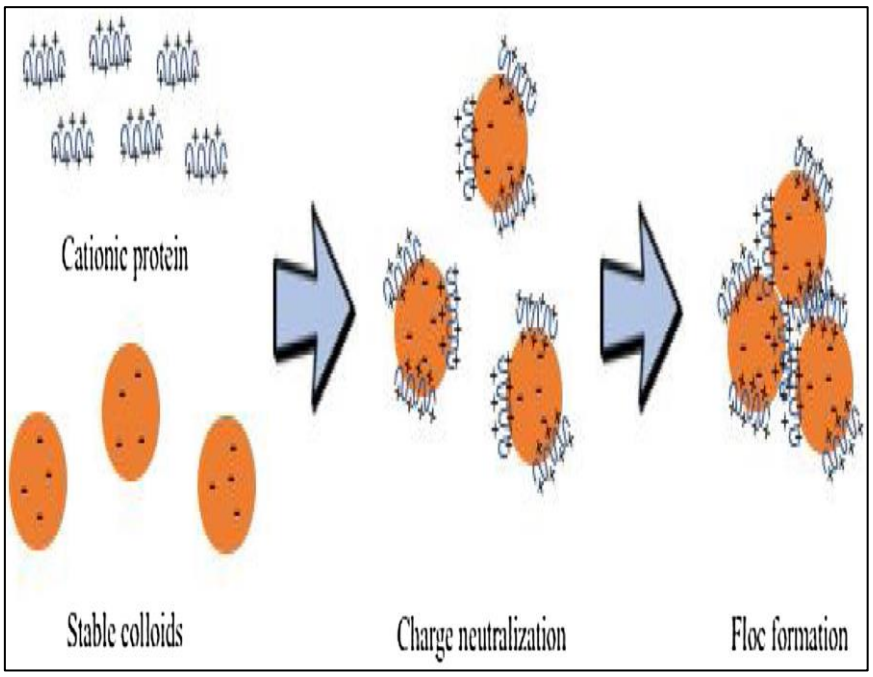


Figure I.8 *mécanisme de coagulation de la* ***protéine*** *de Moringa* ***[58]***

5 Argile

5.1 Informations générales sur l'argile

Les particules d'argile sont le résultat de la décomposition de la roche dans des conditions physiques ou mécaniques, suivie d'une transformation chimique. L'argile est un matériau naturel qui contient généralement des phyllosilicates (silicates en feuille) est mouillé et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également contenir des matériaux qui n'induisent pas de plasticité (quartz) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées **[75]**. Les phyllosilicates qui sont l'un des principaux constituants de la terre, qui ont été largement étudiés par DRX qui est l'outil fondamental pour déterminer ces composants **[76]** et la structure confère à ces matériaux par rapport à d'autres types de sols ou de roches, également les propriétés spécifiques liées à leur interaction avec l'eau. En parlant de ces minéraux, la sélection d'une certaine catégorie basée sur leurs propriétés argileuses implique quatre types **[77].**

- **Division : les** minéraux doivent être présents dans une très petite taille de moins de 2 μm.

- **Faciès :** leurs particules asymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité, cette forme favorise également le piégeage des molécules liquides, notamment de l'eau.
- **Dispersion :** ces espèces doivent être capables de former des suspensions colloïdales ou être moins stables avec l'eau, les propriétés interfaciales doivent jouer un rôle majeur.
- **Constitution chimique :** ce sont des silicates car seuls les composés en apparence peuvent être caractérisés par des propriétés d'évocation.

Les argiles sont toujours accompagnées d'impuretés, **[78]** elles sont donc constituées de diverses substances sous forme de particules de très petite taille telles que :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (quartz et cristobalite).
- Minéraux de fer : hématite $Fe_2 O_3$, magnétite $Fe_3 O_4$.
- Carbonates : calcite $CaCO_3$, dolomite $CaMg (CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al (OH)_3$.
- Matière organique.

5.2 Structure et propriétés chimiques de l'argile

En raison de leurs propriétés physico-chimiques, l'argile joue un rôle essentiel dans les processus qui se déroulent dans le sol. Ces propriétés résultent, à la fois, des propriétés intrinsèques de l'argile (morphologie, structure et composition chimique) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se produisent. En raison de ses conséquences sur les phénomènes de surface, la taille, la forme et la surface spécifique sont les morphologies les plus importantes [**79]**. Elles dépendent de la taille des particules, de leur structure minéralogique et de la distribution des charges, la taille des particules conférant des propriétés similaires à celles des colloïdes. Les argiles sont organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables - ce qui conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Très grande surface spécifique **[80]** (somme des surfaces externes et internes).

Les argiles qui développent de grandes surfaces spécifiques auront des propriétés d'adsorption importantes, ce qui est leur imputation fréquente dans la recherche sur les sols.

- Existence d'une charge de surface

Les minéraux argileux sont des alumiosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates. Les phyllosilicates sont aussi simplement appelés silicates lamellaires. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par la disposition de leurs couches tétraédriques et octaédriques. La distance inter-réticulaire d sépare 2 couches successives. Les feuillets sont composés par un empilement de :

- Couches tétraédriques principalement siliceuses SiO_4. L'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé par Si ou Al.

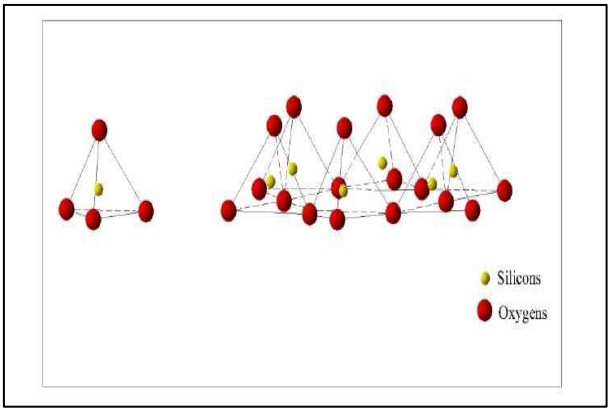


Figure I.9 *Éléments structurels des tétraèdres* ***[81]***

- Couches octaédriques constituées de OH ou O aux sommets et occupées par un atome d'Al ou de Mg.

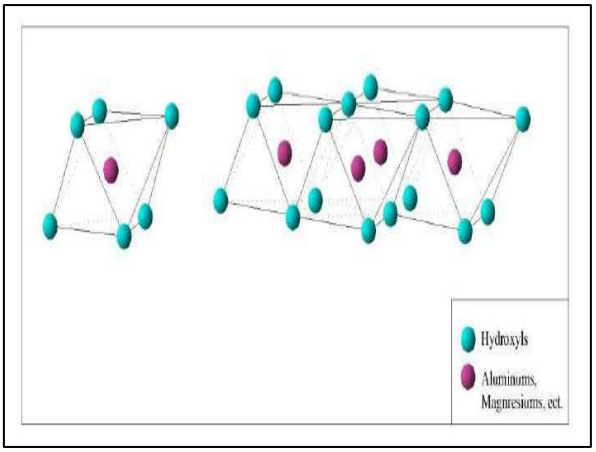


Figure I.10 *Éléments structuraux : octaèdres* ***[81]***

- Espace interfoliaire : qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, il peut avoir des espèces isomorphes dans des couches tétraédriques (Si^{4+},Al^{+2}, Fe^{3+}) et octaédriques (Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Li^{+}), ces substances provoquent un déficit de charge positive qui donne à toute la feuille une charge négative et qui est compensée à l'extérieur de la feuille, par des cations compensateurs **[82].**

5.3 Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la combinaison des feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), les types de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge des feuillets et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). Deux grandes classes sont définies :

- Les argiles phyllites sont les plus étudiées et les plus répandues. Ce sont des minéraux phyllosilicates formés par l'empilement de feuillets. Le feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même composé de plusieurs couches.
- Les argiles fibreuses (intercalaires) sont des minéraux dans lesquels les couches sont situées alternativement ou plus souvent les espaces interfoliaires sont différents.

La montmorillonite appartient à la catégorie des minéraux phyllites. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et la vitesse de refonte de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois grands types d'argiles phyllosilicatées **[83]** :

- Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- Type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

5.3.1 Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :

le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, correspondant au groupe des kaolinites **[83]**.

5.3.2 Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, la deuxième couche tétraédrique étant inversée par rapport à la première, les trois couches étant reliées par des atomes d'oxygène. L'équidistance typique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de la couche intermédiaire. Ce type correspond aux groupes des talcs, des micas, des smectites, des illites, et celui des vermiculites **[83]** qui se retrouvent dans trois catégories différentes **[83]** :

- Pas de substitution isomorphe.
- Substitutions octaédriques
- Substitutions tétraédriques

Dans la première situation (Pas de substitution isomorphe), tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+}. Par conséquent, il n'y a pas de déficit de charge de surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité à l'eau, exactement comme dans les argiles de type T-O. En cas de substitution isomorphe, il y aura un déficit de charge (souvent négatif) à la surface des feuillets, qui est compensé spontanément par des cations de compensation. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K^+ qui assurent une liaison forte entre les feuillets qui est compensée par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

5.3.3 Minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et d'une couche interfoliaire octaédrique, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe des chlorites **[83].**

5.4 Montmorillonite

Les phyllosilicates sont similaires en structure et en propriétés, mais notre domaine de recherche porte sur la montmorillonite car c'est cette smectite que nous avons utilisée dans cette étude pour fabriquer des composites biochar/argile. La montmorillonite est l'une des

substances les plus communes sur le globe et également très utilisée. Elle a été découverte pour la première fois en 1847 à Montmorillon, dans le département de la Vienne, en France [**84].** En Algérie, les plus importants gisements de bentonite se trouvent en Oranie (ouest de l'Algérie). On note notamment la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) dont les réserves sont de deux millions de tonnes **[85]**.

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite puisque le modèle structural proposé par Hofmann [HOF33], Marshall [MAR35] et Hendricks [HEN42] a été adopté. La formule de la pyrophyllite est [Si_4 Al_2 O_{10} $(OH)_2$]. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient [Si_4 O_{10} $Al^{3+}_{(2-x)}$ Mg^{2+}_x $(OH)_2$]. Cette formule correspond à des substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge dans la feuille. Cette charge négative est équilibrée par la présence de cations dits « compensateurs » entre les feuillets.

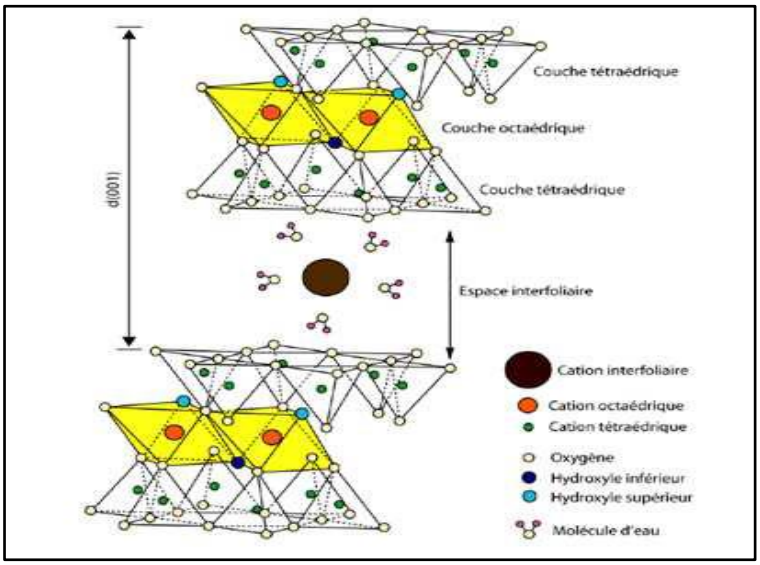


Figure I.11 *la structure de la montmorillonite* ***[81]***

La montmorillonite est une argile blanche, dont le poids est généralement égal à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais complètement soluble dans l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est que sa capacité d'échange cationique

varie de 100 à 150 meq pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90m^2 /g.

5.4.1 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [MER46]. Nous présentons dans la **figure I.12** la présentation de ces différentes unités structurales.

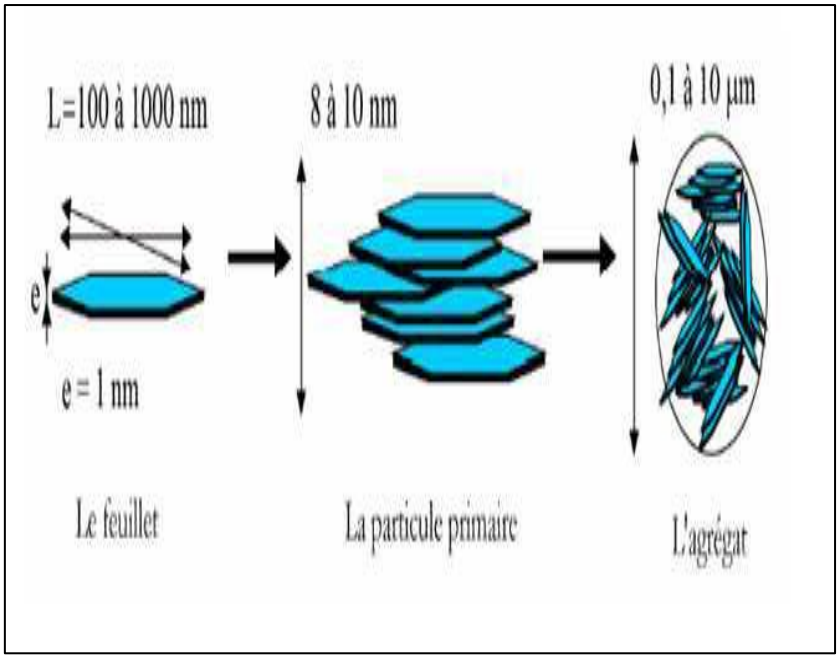


Figure I.12 *Présentation des différentes unités structurales de la montmorillonite*

5.4.2 Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Elle est comparable à un disque ou à une plaquette, avec des dimensions latérales de l'ordre du micron, et une épaisseur d'environ un nanomètre. Ces plaques sont considérées comme flexibles et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électrons par cellule, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite a environ 0,3 à 0,4 électron par cellule. Les cations compensateurs à la

surface des feuilles de montmorillonite sont généralement des ions calcuim « montmorillonite calcique » ou soduim « montmorillonite sodique ».

5.4.3 La particule primaire

Il est constitué de cinq à dix feuilles empilées, maintenues ensemble par des forces d'attraction électrostatiques entre les ions compensateurs et les feuilles. Leur épaisseur est généralement de 8 à 10 nanomètres. La taille des particules est approximativement constante, ce qui signifie que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace inter-piliers est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule.

5.4.4 L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Le terme agrégat représente les argiles à l'état pulvérulent. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, ce qui explique le pouvoir gonflant de la montmorillonite. La taille des agrégats varie entre 0,1 et 10 microns.

5.5 Caractéristiques physiques des argiles

Nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importantes de la montmorillonite :

5.5.1 Capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété d'immobiliser les cations échangeables contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) est une propriété très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et bivalents (Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, ou Mg^{2+}) qui peuvent être remplacés par des cations pour compenser 100 grammes d'argile chargée négativement. Elle est classiquement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) **[86].** Cette capacité d'échange cationique est considérée globalement et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et ceux du contour de la feuille.

Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC. En général, une montmorillonite naturelle est introduite dans une solution contenant un excès de cations, puis une élémentalisation est effectuée pour évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode est généralement réalisée avec NH^{4+} ou Ba^{2+}, la détermination est précise par microanalyse élémentaire. Les cations restant dans la montmorillonite déterminent le taux d'échange cationique en fonction du type d'argile étudié **[87]**. Il existe deux causes principales d'échange d'ions dans les argiles, l'une interne et l'autre externe. La capacité

d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante (de l'ordre de 80-150 meq /100g) parmi tous les minéraux argileux en raison de leur forte substitution isomorphe dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement **[88]**.

5.5.2 La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme adsorbants en raison de leur grande surface spécifique, **[89]** qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en mètres carrés par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir gonflant plus important et par conséquent un potentiel gonflant plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin, plus la surface spécifique est élevée.

5.5.3 La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme la séparation des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives : d'abord, il y a une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspondant à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydrate), puis une deuxième couche (état bicouche, ou bihydrate), puis la séparation des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille d'argile à l'autre. Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont normalement pas de charges présentes à la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+}. S'il y a une substitution dans une couche, il y aura toujours une compensation par substitution dans les autres couches, de sorte que la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure. En particulier, la distance entre les couches n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont pas la capacité de gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites possède des propriétés de gonflement, **[90]** qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, le gonflement des feuillets est classé comme suit : $Li^{+} > Na^{+} > Ca^{2+} > Fe^{+} > K^{+}$ [87] Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

- **Gonflement interfoliaire (lentille)**

Le gonflement cristallin intervient à la plus petite échelle de la structure argileuse, il permet une augmentation des distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins **[91]** (c'est le cas des smectites comme la montmorillonite et les chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante.

- **Gonflement interparticulaire (osmotique)**

Également appelé gonflement osmotique ou gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour surmonter la barrière potentielle due aux forces d'attraction électrostatiques entre les feuillets **[92]** Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire est d'une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles **[93].**

5.6 Argiles modifiées

Afin de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physico-chimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, à obtenir non seulement des adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange ionique avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation acide, la calcination... etc.

5.7 Argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, **[94,95]** elle commence par l'adsorption d'acide sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont ensuite diffusés vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structurels Al^{+3}, Mg^{+2}, Fe^{+3} par H^{+}). Ce traitement crée une mésoporosité avec des

changements importants de texture et de structure **[96]**. Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants, ils ne sont pas seulement utilisés dans la dépollution des eaux mais ils trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseurs ou support catalytique **[97,98]**.

5.8 Argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations inorganiques compensateurs naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (tensioactifs), les tensioactifs les plus utilisés sont les ions alkylamines. Au cours de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le tensioactif se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmentant la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55 %) est dans le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est dans les processus d'adsorption **[99]**.

6 Biochar-argile

Pour améliorer la surface, la fonctionnalité et l'efficacité d'adsorption du Biochar (BC), différentes argiles sont utilisées pour la synthèse de composites BC-argile. Bien que des études approfondies aient été menées pour évaluer l'efficacité d'élimination des contaminants des composites BC-argile, les connaissances sur la synthèse, les caractéristiques et la compréhension des mécanismes entre les adsorbants et les contaminants n'ont pas été entièrement développées.

6.1 Synthèse de composites BC-argile

Les composites BC-argile sont une combinaison d'une petite quantité d'argile et de BC. Les composites BC-argile peuvent être produits par plusieurs méthodes, mais les méthodes de prétraitement et de post-traitement sont les plus couramment utilisées.

6.1.1 Prétraitement

Cette méthode implique un prétraitement de la matière première avant la pyrolyse **[100]** ou simplement l'immersion de la matière première avec la suspension d'argile souhaitée avant la pyrolyse. Cela conduira à la formation de particules minérales souhaitées à la surface de la BC après la pyrolyse. Li et al. (2014) **[101]** ont fabriqué un composite minéral BC-argile en prétraitant la paille de riz avec trois minéraux différents (kaolin, calcite (CaCO3), et dihydrogénophosphate de calcium (Ca (H_2 PO_4)$_2$) avant la carbonisation. Une teneur élevée en minéraux avec la biomasse à un taux de 20 % (p/p) a été choisie pour compléter l'imprégnation de la biomasse de paille de riz. De même, un composite de BC et d'argile bentonite a été préparé en prétraitant 250 g de déchets solides municipaux pendant 120 min avec une suspension de 50 g d'argile bentonite mélangée à 2 L d'eau distillée.

Les déchets solides municipaux séchés et prétraités avec de l'argile ont ensuite été soumis à une pyrolyse dans un four à 450°C **[102]**. Récemment, un filtre composite minéral BC-argile a été fabriqué pour le traitement de l'eau en utilisant de la kaolinite et de la sciure de bois. L'imprégnation de la sciure de bois avec de la kaolinite a été effectuée avant la pyrolyse. Le composite préparé a développé des caractéristiques de groupe fonctionnel de Bronsted ainsi qu'une nature hydrophile **[103]**.

6.1.2 Après le traitement

Le post-traitement fait référence à l'imprégnation du BC préparé avec une solution d'argile ou à un traitement supplémentaire du BC avec des argiles minérales après la pyrolyse. L'imprégnation, l'évaporation et le chauffage sont des méthodes de post-traitement courantes utilisées pour la production de composites **[104]**. Pour la production de composites BC d'argile minérale post-traités, une coquille de noix séchée a été utilisée avec une taille de tamis de 2 mm et une température de pyrolyse de 500 °C en présence de N_2. Cette BC a été incubée avec des minéraux et des chlorures métalliques, dont la kaolinite, le chlorure d'aluminium, le chlorure de calcium et le chlorure de fer **[105]**. Le BC synthétisé à partir de déchets solides municipaux a été post-traité avec de la montmorillonite (MMT) en ajoutant 50 g de BC préparé dans 2 L de suspension faite en ajoutant 50 g de MMT dans 2 L d'eau désionisée. La suspension contenant le BC et le minéral argileux a ensuite été agitée pendant 4 h, après quoi le mélange a été séché, chauffé et utilisé pour des études ultérieures **[106]**.

Une autre approche consiste à plonger le BC directement dans une suspension, qui est préparée en combinant des minéraux argileux, de l'acide acétique et de l'eau désionisée. Le

mélange est agité pendant une nuit et ensuite séché pendant une période de 24 heures dans une étuve à 60 °C. Les deux traitements influencent les caractéristiques des composites BC-argile et améliorent significativement leurs performances, mais dépendent principalement de la matière première d'origine. Cependant, le prétraitement a été plus efficace dans la capacité de chargement globale des éléments BC **[107]**. Le post-traitement peut également charger efficacement des nanoparticules fonctionnelles si le BC non modifié est plus stable **[104]**. Les rapports pondéraux BC/argile les plus couramment utilisés pour la production de composites prétraités ou post-traités sont 1:1, 2:1, 4:1 et 5:1. La synthèse des composites BC-argile minérale prétraités et post-traités a été décrite dans la **figure I.12**. Le revêtement d'argiles et de minéraux argileux sur la surface du BC peut être assuré en caractérisant les composites BC-argile à l'aide de diverses techniques analytiques.

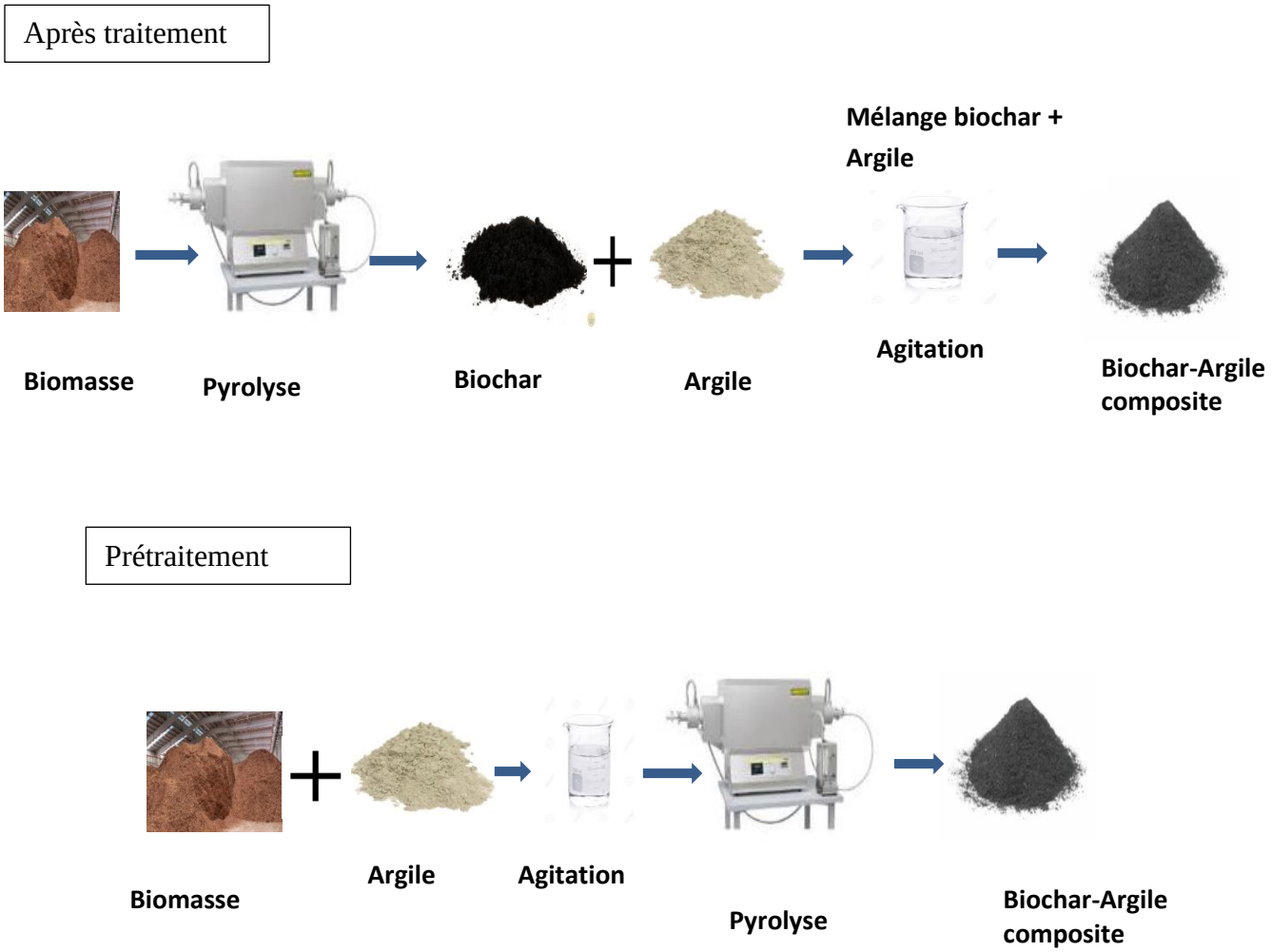


Figure I.13 *Représentation des deux voies de synthèse du composite Biochar-argile*

6.2 Composites argile-polymère

Des propriétés coagulantes structurelles et fonctionnelles complexes sont obtenues en préparant des coagulants composites. Les matériaux naturels sont les plus appropriés pour la préparation de coagulants composites. Aujourd'hui, les polymères naturels comme coagulants et les argiles comme adsorbants sont utilisés pour préparer de nouveaux coagulants composites. La méthode de traitement en solution est la plus appropriée pour préparer des nanocomposites argile-polymère car de nombreux polymères naturels sont solubles dans l'eau et les couches d'argile sont séparées par des molécules d'eau qui forment des composites polymères avec des couches de silicate (ou d'argile) intercalées. L'utilisation de minéraux argileux avec un revêtement de polymère naturel est très prometteuse pour le traitement de l'eau. La capacité d'adsorption des minéraux argileux naturels et modifiés augmente avec l'augmentation du revêtement polymère qui les recouvre.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour établir les applications des matériaux hybrides argile et polymère dans le traitement de l'eau. L'utilisation de l'argile et de ses composites pour éliminer avec succès les contaminants traces émergents de l'eau potable est un nouveau domaine. Actuellement, les recherches dans ce domaine sont rares. Les résultats des recherches disponibles sont très prometteurs pour l'utilisation de matériaux argileux modifiés pour le traitement des contaminants émergents sans effets toxiques indésirables sur l'écosystème.

Les composites argile-polymère préparés dans des études récentes contiennent des polymères synthétiques tels que l'époxy, le méthacrylate de méthyle, le nylon, la polyaniline, le polyéthylène et le polypropylène. La non-biodégradabilité des polymères synthétiques entraîne des problèmes d'élimination et de recyclage qui rendent ces composites moins intéressants. D'autre part, les polymères naturels biodégradables peuvent être facilement incorporés pour fabriquer des biocomposites argile-polymère qui présentent des propriétés améliorées et qui surmontent les problèmes rencontrés par leurs homologues à base de polymères synthétiques.

Les composites argile-polymère ont suscité une attention croissante en raison de leurs propriétés supérieures à celles de l'argile ou du polymère. En outre, ils présentent l'avantage de pouvoir adapter leurs propriétés en fonction des besoins. Un grand nombre d'études font état de l'utilisation de minéraux argileux, tels que la montmorillonite et la bentonite, avec différents polymères pour la synthèse de composites argile-polymère destinés à des

applications de traitement de l'eau. Les composites argile-polymère ont un excellent potentiel et une grande efficacité pour l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées.

La bentonite est un alumosilicate colloïdal naturel dont la taille des particules est inférieure à 10 nm. Elle est utilisée efficacement comme adsorbant pour les métaux lourds et autres polluants inorganiques et organiques dans l'eau. En raison de ses propriétés texturales positives et de sa surface spécifique élevée, il peut être utilisé comme matrice à faible coût pour la synthèse de composites. Ces matériaux composites sont électrochimiquement actifs et peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants présents sous forme ionique et colloïdale dans les systèmes aqueux.

L'argile naturelle et ses composites sont capables d'éliminer les contaminants organiques et inorganiques de l'eau potable avec des taux d'élimination très élevés des métaux traces toxiques, des nutriments et des matières organiques. Dans la plupart des cas, ils se sont avérés meilleurs ou comparables aux matériaux filtrants commerciaux existants, aux adsorbants et à de nombreux matériaux utilisés dans les méthodes conventionnelles de décontamination de l'eau. L'argile étant un matériau naturel abondant, elle constitue un adsorbant peu coûteux, écologique et non toxique qui peut être utilisé pour éliminer divers contaminants de l'eau afin de mettre une eau propre et pure à la disposition des pays en développement.

Diverses parties de **MO**, c'est-à-dire les fruits, les graines, les feuilles, les fleurs, l'écorce et les racines, ont été largement utilisées traditionnellement dans le traitement de l'eau. L'une de ces utilisations est l'élimination de la toxicité des métaux lourds. En outre, cette plante aurait divers constituants chimiques qui ont des activités biologiques, notamment la diminution de la concentration des métaux et des propriétés antioxydantes qui peuvent réduire le stress oxydatif induit par les métaux lourds. Les polyélectrolytes des graines de Moringa oleifera peuvent être recommandés comme étant un bon coagulant pour éliminer la turbidité et les métaux lourds. Les graines de Moringa oleifera ont la capacité d'éliminer la 4-Nitroaniline (4-NA), un composé nitro aromatique toxique, mutagène et cancérigène.

Références bibliographiques

[1] Mathis, P. (2013) La biomasse, énergie d'avenir, 1re éd. Versailles : Editions QUAE GIE.

[2] Roy, P., Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *77*, 59-69. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136

[3] Kumar, A., Kumar, N., Baredar, P., Shukla, A. (2015). A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 530-539. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.007

[4] Dutuit, P., Gorenflot, R. (2008). Glossaire pour le développement durable: des mots pour les maux de la planète. Archives contemporaines.

[5] Kumar, A., Kumar, N., Baredar, P., Shukla, A. (2015). A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 530-539. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.007

[6] Brosowski, A., (2016). A review of biomass potential and current utilisation – Status quo for 93 biogenic wastes and residues in Germany, *Biomass and Bioenergy*, 95, 257-272. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.017

[7] Karakaş, C., Özçimen, D., İnan, B. (2017). Potential use of olive stone biochar as a hydroponic growing medium. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 17–23, http://doi:10.1016/j.jaap.2017.05.005

[8] Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 163(1), 39–52. http://doi:10.1016/j.cis.2011.01.006

[9] Tsai, W.T., Jiang, T.J. (2018). Mesoporous activated carbon produced from coconut shell using a single-step physical activation process. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8, 711–718. http://doi:10.1007/s13399-018-0322-x

[10] Yang, E., Yao, C., Liu, Y., Zhang, C., Jia, L., Li, D., Fu, Z., Sun, D., Robert Kirk, S., Yin, D. (2018). Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel. *Fuel* , 211, 121–129. http://doi:10.1016/j.fuel.2017.07.099

[11] Bedia, J.,Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. (2007). Water vapour adsorption on lignin-based activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(6), 548-557. http://doi:10.1002/jctb.1698

[12] Bedia, J., Belver, C., Ponce, S., Rodriguez, J. J., Rodriguez, J. J. (2018). Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl3-activation of Tara gum. *Chemical Engineering Journal*, 333, 58–65. http://doi:10.1016/j.cej.2017.09.161

[13] Kazmierczak-Razna, J., Nowicki, P., Pietrzak, R. (2018). Coniferous Wood Sawdust-based Activated Carbons as Adsorbents Obtained with the Use of Microwave Radiation. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38(3), 286–299. http://doi:10.1080/02773813.2018.1455705

[14] Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G., Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainaible Energy Reviews*, 92, 958–979. http://doi:10.1016/j.rser.2018.04.051

[15] Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.H., Antonietti, M., Titirici, M.M. (2010). Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Advanced Materials*, 22(7), 813–828. http://doi:10.1002/adma.200902812

[16] Nguyen, T. T. N., Xu, C.Y., Tahmasbian, I., Che, R., Xu, Z., Zhou, X., Wallace, H. M., Bai, S. H. (2017). Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. *Geoderma*, 288, 79–96. http://doi:10.1016/J.GEODERMA.2016.11.004

[17] Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q. (2015). Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, 115, 12251–12285. http://doi:10.1021/acs.chemrev.5b00195

[18] Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. http://doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.12.058

[19] Chen, Y., Zhang, X., Chen, W., Yang, H., Chen, H. (2017). The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance. *Bioresource Technology*, 246, 101–109. http://doi:10.1016/j.biortech.2017.08.138

[20] Jimenez-Cordero, D., Heras, F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J. (2013). Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds. *Biomass and Bioenergy* 2013, 54, 123–132. http://doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2013.03.020

[21] Wafiq, A., Reichel, D., Hanafy, M. (2016). Pressure influence on pyrolysis product properties of raw and torrefied Miscanthus: Role of particle structure. *Fuel*, 179, 156–167, http://doi:10.1016/J.FUEL.2016.03.092

[22] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Li, P., Zhang, J., Zheng, C. (2009). Pyrolysis of Maize Stalk on the Characterization of Chars Formed under Different Devolatilization Conditions. *Energy & Fuels*, 23, 4605–4611, http://doi:10.1021/ef900268y.

[23] Burhenne, L., Damiani, M., Aicher, T. (2013). Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis. *Fuel*, 107, 836–847. http://doi:10.1016/j.fuel.2013.01.033

[24] Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H. (2012). Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*, 107, 411–418. http://doi:10.1016/J.BIORTECH.2011.10.074

[25] Kim, K. H., Kim, J.Y., Cho, T.S., Choi, J. W. (2012) Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (Pinus rigida). *Bioresource Technology*, 118, 158–162. http://doi:10.1016/J.BIORTECH.2012.04.094

[26] Xin, S., Yang, H., Chen, Y., Yang, M., Chen, L., Wang, X., Chen, H. (2015). Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 263–271. http://doi:10.1016/J.JAAP.2015.09.002

[27] Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943–949. http://doi:10.1016/j.fuel.2012.07.069

[28] Sevilla, M. Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47, 2281–2289. http://doi:10.1016/J.CARBON.2009.04.026

[29] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. http://doi: 10.1016/J. CHEMOSPHERE.2013.10.071

[30] Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805. http://doi:10.1016/j.cej.2015.08.014

[31] Bansal, R. C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988). Active carbon. M. Dekker Inc., New York, USA., ISBN-13 : 9780824778422, 504

[32] Fernandez-Ruiz, C., Bedia, J., Bonal, P., Rodriguez, J. J., Gómez-Sainero, L. M. (2018) Chloroform conversion into ethane and propane by catalytic hydrodechlorination with Pd supported on activated carbons from lignin. *Catalysis Science and Technology*, 8(15), 3926–3935. http://doi:10.1039/C8CY00461G

[33] Jankovic, S. (1974). Manuelle de chimie de l'environnement

[34] Bratby, J. (2007). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, 2nd éd. IWA Publishing.

[35] Dihang, M. D. (2007). Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argile diluée rencontrée en traitement des eaux.

[36] Van de Ven, T. G. (1989). Colloidal hydrodynamics. Academic press.

[37] Parsons, R. (1981). The theoretical double layer at solid liquid interfaces. *Journal Elctroanalyses chemistry*, 118, 3-18.

[38] Derjaguin, B., Landau, L., (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Phys. Chim. URSS*, 14, 633

[39] Adamczyk, Z. (2003). Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100, 267-347. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00062-3

[40] Bancessi, A., Bancessi, Q., Baldé, A., & Catarino, L. (2020). Present and potential uses of Moringa oleifera as a multipurpose plant in Guinea-Bissau. *South African Journal of Botany*, 129, 206-208. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.06.013

[41] Oladoja, N. A. (2015). Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 174-192. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.004

[42] Ndubuaku, U. M., Ndubuaku, T. C. N., Ndubuaku, N. E. (2014). Yield characteristics of Moringa oleifera across different ecologies in Nigeria as an index of its adaptation to climate change. *Sustainable Agriculture Research*, 3(1), 95-100. http://dx.doi.org/10.5539/sar.v3n1p95

[43] Morton, J. F. (1991). The horseradish tree, Moringa pterygosperma (Moringaceae)—a boon to arid lands?. *Economic botany*, 45, 318-333. https://doi.org/10.1007/BF02887070

[44] Makkar, H.P.S., Becker, K. (1997). Nutrients and anti-quality factors in different morphological parts of the Moringa oleifera tree. *Journal of Agricultural Science Cambridge*, 128(3), 311–322. https://doi.org/10.1017/S0021859697004292

[45] Guevara, A.P., Vargas, C., Sakurai, H., Fujiwara, Y., Hashimoto, K., Maoka, T., Kozuka, M., Ito, Y,. Tokuda, H. (1999). An antitumor promoter from Moringa oleifera Lam. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 440(2), 181-188. https://doi.org/10.1016/S1383-5718(99)00025-X

[46] Chumark, P., Khunawat, P., Y Phornchirasilp, S., Morales N.P., Phivthong-ngam, L., Ratanachamnong, P., Srisawat, S,. Pongrapeeporn, K.S. (2008). The in vitro and ex vivo antioxidant properties, hypolipidaemic and antiatherosclerotic activities of water extract of Moringa oleifera Lam. Leaves. *Journal of Ethnopharmacology*,116 (3), 439-446. https://doi.org/10.1016/j.jep.2007.12.010

[47] Kar, A., Choudhary, B.K., Bandyopadhyay, N.G. (2003). Comparative evaluation of hypoglycaemic activity of some Indian medicinal plants in alloxan diabetic rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 84(1), 105-108. https://doi.org/10.1016/S0378-8741(02)00144-7

[48] Chuang, P., Lee, C., Chou, J., Murugan, M., Shieh, B., Chen, H. (2007). Anti-fungal activity of crude extracts and essential oil of Moringa oleifera Lam. *Bioresource Technology*, 98(1), 232-236. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.003

[49] Tahiliani, P., Kar, A. (2000). Role of Moringa oleifera leaf extract in the regulation of thyroid hormone status in adult male and female rats. *Pharmacological Research*, 41(3), 319-323. https://doi.org/10.1006/phrs.1999.0587

[50] Katre, U.V, Suresh, C.G, Khan, M.I, Gaikwad, S.M. (2008). Structure–activity relationship of a hemagglutinin from Moringa oleifera seeds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 42(2), 203-207. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.10.024

[51] Sashidhara, K.V., Rosaiah, J.N., Tyagi, E., Shukla, R., Raghubir, R., Rajendran, S.M. (2009). Rare dipeptide and urea derivatives from roots of Moringa oleifera as potential antiinflammatory and antinociceptive agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, (1), 432-436. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.12.018

[52] Gupta, M., Mazumder, U.K., Chakrabarti, S. (1999). CNS activities of methanolic extract of Moringa oleifera root in mice. *Fitoterapia*, 70 (3), 244-250. https://doi.org/10.1016/S0367-326X(99)00029-5

[53] Baptista, A.T.A., Silva, M.O., Gomes, R.G., Bergamasco, R., Vieira, M.F., Vieira, A.M.S. (2017). Protein fractionation of seeds of Moringa oleifera lam and its applicationin superficial water treatment. *Separation and Purification Technology*. 180, 114–124. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.040

[54] Boulaadjoul, S., Zemmouri, H., Bendjama, Z., Drouiche, N. (2018). A novel use of Moringa oleifera seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent. *Chemosphere*, 206, 142-149. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.123

[55] Bezerra, C. D. O., Cusioli, L. F., Quesada, H. B., Nishi, L., Mantovani, D., Vieira, M. F., Bergamasco, R. (2020). Assessment of the use of Moringa oleifera seed husks for removal of pesticide diuron from contaminated water. *Environmental Technology*, 41(2), 191-201. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2018.1493148

[56] Beluci, N. D. C. L., Homem, N. C., Amorim, M. T. S. P., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S. (2020). Biopolymer extracted from Moringa oleifera Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. *Environmental Technology*, 41(23), 3069-3080. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1597172

[57] Beluci, Natália de Camargo Lima, Mateus, G.A.P., Miyashiro, C.S., Homem, N.C.,Gomes, R.G., Fagundes-Klen, M.R., Bergamasco, R., Vieira, A.M.S. (2019). Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TIO2-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. *Science of the Total Environment*, 664, 222-229. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.199

[58] Yamaguchi, N. U., Cusioli, L. F., Quesada, H. B., Ferreira, M. E. C., Fagundes-Klen, M. R., Vieira, A. M. S., Gomes, R.G., Vieira, M.F, Bergamasco, R. (2021). A review of Moringa oleifera seeds in water treatment: Trends and future challenges. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 405-420. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.044

[59] Moulin, M., Mossou, E., Signor, L., Kieffer-Jaquinod, S., Kwaambwa, H.M., Nermark,F., Gutfreund, P., Mitchell, E.P., Haertlein, M., Forsyth, V.T., Rennie, A.R., (2019).Towards a molecular understanding of the water purification properties of Moringa seed proteins. *Journal of Colloid and Interface Science*. 554, 296–304. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.071.

[60]Narasiah, K. S., Vogel, A., Kramadhati, N. N. (2002). Coagulation of turbid waters using Moringa oleifera seeds from two distinct sources. Water Science and Technology: Water Supply, 2(5-6), 83-88. https://doi.org/10.2166/ws.2002.0154

[61]Ndabigengesere, A., Narasiah, K.S., Talbot, B.G. (1995). Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. Water Research. 29, 703–710. http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(94)00161-Y

[62] Okuda, T., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M. (2001). Isolation and characterization of coagulant extracted from moringa oleifera seed by salt solution. Water Research, 35, 405–410, http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00290-6.

[63] Ghebremichael, K.A., Gunaratna, K.R., Henriksson, H., Brumer, H., Dalhammar, G. (2005). A simple purification and activity assay of the coagulant protein from Moringa oleifera seed. Water Research, 39, 2338–2344. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.012

[64] Dezfooli, S.M., Uversky, V.N., Saleem, M., Baharudin, F.S., Hitam, S.M.S., Bachmann, R.T. (2016). A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted Moringa oleifera seeds. Process Biochemistry, 51, 1085–1091, http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.04.021.

[65] Nordmark, B. A., Przybycien, T. M., Tilton, R. D. (2018). Effect of humic acids on the kaolin coagulation performance of Moringa oleifera proteins. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4564-4572. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.058

[66] Kwaambwa, H. M., Hellsing, M., Rennie, A. R. (2010). Adsorption of a water treatment protein from Moringa oleifera seeds to a silicon oxide surface studied by neutron reflection. *Langmuir*, 26(6), 3902-3910. http://dx.doi.org/10.1021/la9031046

[67] Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J. (2009). Improvement of water treatment pilot plant with Moringa oleifera extract as flocculant agent. *Environmental Technology*, 30(6), 525-534. http://dx.doi.org/10.1080/09593330902831176

[68] Gassenschmidt, U., Jany, K. D., Bernhard, T., Niebergall, H. (1995). Isolation and characterization of a flocculating protein from Moringa oleifera Lam. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1243(3), 477-481. http://dx.doi.org/10.1016/0304-4165(94)00176-X

[69] Baptista, A. T. A., Coldebella, P. F., Cardines, P. H. F., Gomes, R. G., Vieira, M. F., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S. (2015). Coagulation–flocculation process with ultrafiltered saline extract of Moringa oleifera for the treatment of surface water. *Chemical Engineering Journal*, 276, 166-173. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.045

[70] Bancessi, A., Pinto, M. M. F., Duarte, E., Catarino, L., & Nazareth, T. (2020). The antimicrobial properties of Moringa oleifera Lam. for water treatment: a systematic review. *SN Applied Sciences*, 2, 1-9. http://dx.doi.org/10.1007/s42452-020-2142-4

[71] Ullah, A., Mariutti, R.B., Masood, R., Caruso, I.P., Gravatim Costa, G.H., Millena deFreita, C., Santos, C.R., Zanphorlin, L.M., Rossini Mutton, M.J., Murakami, M.T., Arni, R.K. (2015). Crystal structure of mature 2S albumin from Moringa oleifera

seeds. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 468(1-2), 365-371. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.10.087

[72] Suarez, M., Haenni, M., Canarelli, S., Fisch, F., Chodanowski, P., Servis, C., Michielin,O., Freitag, R., Moreillon, P., Mermod, N.(2005). Structure-function characterization and optimization of a plant-derived antibacterial peptide. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 49(9), 3847-3857. http://dx.doi.org/10.1128/AAC.49.9.3847-3857.2005

[73] Shebek, K., Schantz, A.B., Sines, I., Lauser, K., Velegol, S., Kumar, M. (2015). The floc-culating cationic polypetide from Moringa oleifera seeds damages bacterial cell membranes by causing membrane fusion. *Langmuir* 31, 4496–4502. http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00015.

[74] Samineni, L., Xiong, B., Chowdhury, R., Pei, A., Kuehster, L., Wang, H., Dickey, R., Soto,P.E., Massenburg, L., Nguyen, T.H., Maranas, C., Velegol, D., Kumar, M., Velegol, S., (2019). 7 log virus removal in a simple functionalized sand filter. Environmental Science & Technology, 53(21), 12706-12714. http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b03734

[75] Moore D.M.ET Renolds R.C. (1989) .X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, New York, 332.

[76] Caillère, S., Henin S. (1963). Minéralogie des argiles, 1ère Edition, Masson- Paris.

[77] Baize D. (2000). Guide des analyses en pédologie. INRA.

[78] Michel. Aubineau, Alin. Bermond, Jacqes. Bougler, Bertrand. Ney, Jean. Roger-Estrade. Le monde Qgricole au XXIe siècle sous la direction de MARCEL MAZOYER, édition Mathilde Majoral assistée de Nora Schah, 59, 60/767.

[79] Celso, G., Velho, J., Ramirez C. (1998). Minerais industrais. Geologia, proprieolades tratamentos, aplicaçoes, especifiçoes, produçoes e mercados. Ed. Univ.De Aveiro, 591.

[80] Viallis Terrisse., H. (2000). Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.

[81] Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation « multiéchelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

[82] Luckham, P. F., S. Rossi. (1999). Colloïdal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*, 82(1-3), 43-92. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6

[83] M'bodj O., Ariguib, N.K., Ayadi, M. T., Magnin, A. (2004). Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 675-684. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.028

[84] Le Pluart L. (2002). Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[85] Jean Cos., Guy sanglera. (1981). Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition

.ed Borderas, paris. ISBN: 2-04-015.793-X.

[86] Azzouz, F. (2006). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 12-14.

[87] Akcay, G., Akcay, M., Yurdakoc, K. (2006). The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*. 296, 428-433. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.014

[88] Witthuhn, B., Klauth, P., Klumpp, E., Narres, H. D., Martinius, H. (2005). Sorption and biodegradation of 2, 4-dichlorophenol in the presence of organoclays. *Applied clay science*, 28(1-4), 55-66. https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.003

[89] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), 173-179. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.138

[90] He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., Qing, Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied clay science*, 48(1-2), 67-72. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.024

[91] Borisover, M., Bukhanovsky, N., Lapides, I., Yariv, S. (2012). The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. *Applied Clay Science*, 67, 151-157. https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.005

[92] Zhou, Y., Jin, X. Y., Lin, H., Chen, Z. L. (2011). Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2, 4-DCP from industrial wastewater. *Chemical engineering journal*, 166(1), 176-183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.058

[93] De Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V. (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1-2), 8-24. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006

[94] Abou-El-Sherbini, K. S., Hassanien, M. M. (2010). Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 654-661. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.088

[95] El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S. A. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*, 250(1), 335-338. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.052

[96] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. (2011). Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 72-78. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.011

[97] Yener, N., Bicer, C., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2012). Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science*, 258(7), 2534-2539. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.088

[98] Kooli, F., Liu, Y., Alshahateet, S. F., Messali, M., Bergaya, F. (2009). Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyl trimethylammonium bromide solution. *Applied clay science*, 43(3-4), 357-363. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.006

[99] Abou Taleb, M. F., Hegazy, D. E., Ismail, S. A. (2012). Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2263-2269. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.058

[100] Mian, M. M., Liu, G. (2020). Activation of peroxymonosulfate by chemically modified sludge biochar for the removal of organic pollutants: Understanding the role of active sites and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123681. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123681

[101] Li, F., Cao, X., Zhao, L., Wang, J., Ding, Z. (2014). Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties. *Environmental Science & Technology*, 48(19), 11211-11217. https://doi.org/10.1021/es501885n

[102] Ashiq, A., Adassooriya, N. M., Sarkar, B., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Vithanage, M. (2019). Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media. *Journal of environmental management*, 236, 428-435. https://doi. org/10.1016/j.jenvman.2019.02.006

[103] Chaukura, N., Chiworeso, R., Gwenzi, W., Motsa, M.M., Munzeiwa, W., Moyo, W., Chikurunhe, I., Nkambule, T.T.I. (2020). A new generation low-cost BC-clay composite ‘ biscuit ‘ ceramic filter for point-of-use water treatment. *Applied Clay Science*. 185, 105409 https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105409

[104] Pan, X., Gu, Z., Chen, W., Li, Q. (2021). Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review. *Science of the Total Environment*, 754, 142104. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142104

[105] Yang, F., Zhao, L., Gao, B., Xu, X., Cao, X. (2016). The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability. *Environmental science & technology*, 50(5), 2264-2271. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03656

[106] Ashiq, A., Sarkar, B., Adassooriya, N., Walpita, J., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Vithanage, M. (2019). Sorption process of municipal solid waste biochar-montmorillonite composite for ciprofloxacin removal in aqueous media. *Chemosphere*, 236, 124384. https:// doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124384

[107] Zoroufchi Benis, K., Motalebi Damuchali, A., Soltan, J., McPhedran, K.N. (2020). Treatment of aqueous arsenic – a review of BC modification methods. *Science of the Total Environment* 739, 139750. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139750

Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

1 Matériel végétal

1.1 Préparation de l'échantillon

Les gousses sèches de **MO** ont été récoltées à partir des arbres cultivés dans la ville d'Adrar, (Algérie). Elles étaient décortiquées à la main pour obtenir les graines. Les graines qui ont mûri pendant plus de 18 mois ont perdu une partie de leur efficacité de coagulation **[1]**. Des graines de bonne qualité ont été sélectionnées qui n'étaient pas pourries ou infectées par des maladies. Elles ont été séchées pendant 24 h à une température fixe de 60°C (pour protéger la teneur en protéines) avant d'être utilisées pour préparer le coagulant. Les noyaux blancs ont été broyés dans un mortier puis réduits en une fine poudre à l'aide d'un broyeur après que les coques brunes des graines aient été épluchées manuellement. La poudre ainsi préparée a été stockée dans un récipient hermétique à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation et l'oxydation.

2 Procédés d'extraction des huiles

2.1 Extraction par pression

La méthode la plus adaptée est souvent l'extraction mécanique. Elle est utilisée dans l'industrie pour l'extraction d'huile à partir des graines oléagineuses.

Le principe consiste à faire une extraction de l'huile en utilisant des facteurs physiques, la pression et la chaleur. Les graines broyées sont traitées à la chaleur puis pressées à l'aide d'une presse hydraulique.

On remplit les scourtins avec le broya, puis on les pose en superposés séparés entre eux par des plaques métalliques qui sont placées sur le plateau de la presse.
Lorsqu'on fait fonctionner la pompe, le tout suit un mouvement de bas en haut et presse contre la plaque supérieure.

L'huile s'écoule le long des plateaux et des scourtins, et vient se réunir dans la gouttière qui entoure la plaque inférieure; de là, elle passe dans une rigole qui la conduit dans un collecteur. On obtient ainsi une huile de la première pression.

2.2 Extraction par Ultrasons

L'application des ondes ultrasonores améliore la cinétique de l'extraction par solvant de l'huile, car certains auteurs ont relevé que l'effet mécanique de ces vibrations favorise le transfert de masse et ce, pour plusieurs raisons **[2]**.

- Le pouvoir des ultrasons facilite une meilleure pénétration du solvant dans les cellules.
- Ils provoquent la destruction des parois cellulaires et par conséquent la libération de l'huile.

- **Mode opératoire**

100 g de farine de graines de Moringa oleifera ont été ajoutés à 150 ml d'hexane. Le mélange est soumis à l'ultrason à un niveau d'intensité correspondant à 40 w/cm^2, pendant 6h.

2.3 Extraction par solvant (Soxhlet)

2.3.1 Principe

Le principe consiste à effectuer une extraction par un solvant organique à l'aide de dispositif Soxhlet d'une capacité de 250 ml. La poudre est épuisée en matière grasse par le passage des solvants. On estime qu'une extraction est totale au bout de 6 heures après 3 cycles. Les solvants utilisés sont: les mélanges Chloroforme / éthanol, Chloroforme /méthanol à différents rapports volumiques, (1:1), (2:1), (3:1) et (4:1) et sous différentes température.

Une fois l'extraction terminée les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette extraction repose sur le principe suivant **:** les composés apolaires comme les corps gras sont insolubles dans les composés polaires comme l'eau, mais solubles dans les solvants apolaires tels que l'éthanol. Les points d'évaporation des solvants utilisés (chloroforme, éthanol, méthanol) étant inférieurs à ceux des matières grasses à extraire, il est donc très facile de les séparer par chauffage.

2.3.2 Mode opératoire

- On pèse 10 g de la poudre des noyaux.
- Introduire l'échantillon dans une cartouche en cellulose qui est perméable au solvant.
- Mettre la cartouche dans l'appareil extracteur de "Soxhlet". Ce dernier est muni d'un réfrigérant par le haut, d'un ballon et d'un chauffe ballon par le bas.

- Verser la quantité nécessaire de solvant
- Conduire le chauffage pour atteindre les différentes températures désirées.
- Le solvant va s'évaporer puis réfrigérer, et le condensat passe par la substance à épuiser d'une façon à ce que la cartouche soit immergée. Lorsque la partie intermédiaire est suffisamment remplie de solvant, le siphon s'amorce et le solvant contenant la substance à extraire retourne dans le ballon chargé en lipides.
- Après la durée nécessaire (2 cycles), on récupère la cartouche, d'une part, et le solvant et l'extrait, d'autre part.
- La solution obtenue est passée dans l'évaporateur rotatif pour chasser par distillation la majeure partie du solvant, ce qui permet de récupérer les lipides seuls (la température d'ébullition des lipides est plus élevée que celle des solvants utilisés qui s'évaporent les premier).
- Eliminer les dernières traces du solvant en chauffant le ballon pendant 20 minutes à 103°C.
- Peser le ballon.

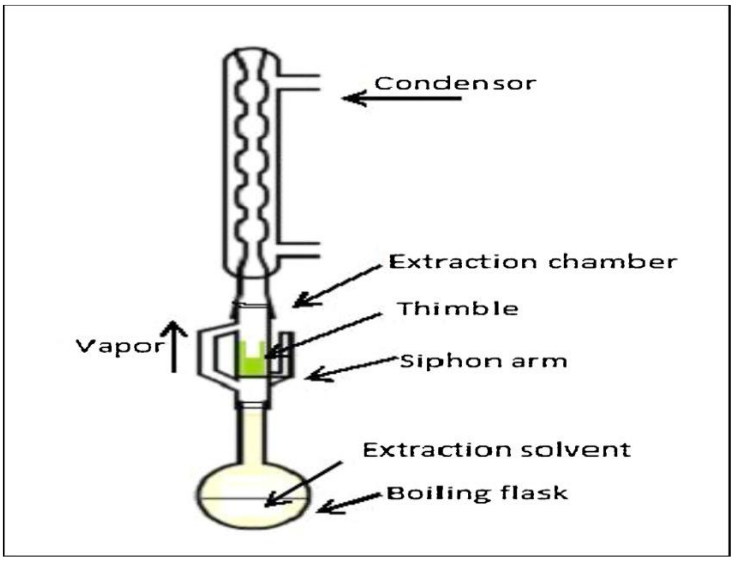


Figure II. 1 *Extraction par soxhlet* ***[3]***

Le résidu solide qui se trouve dans la cartouche qui est obtenue après l'extraction est utilisé comme matière première pour l'extraction de la protéine.

2.3.3 Expression des résultats

Le rendement d'extraction de l'huile est exprimé en pourcentage de masse de produit, est donnée par la formule suivante **:**

$$\text{Rendement de l'huile}(\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \qquad \text{II.1}$$

W 1 **:** masse d'huile extrait à partir de la poudre en gramme (g);

W 2 **:** masse en gramme du ballon et du résidu en gramme (g).

3 Extraction et purification des protéines

Les protéines sont purifiées par des méthodes de fractionnement par utilisation des différentes propriétés physico-chimiques de la protéine étudiée pour l'isoler progressivement des autres substances. Les propriétés physico-chimiques exploitées dans les différentes techniques de séparation sont : **[4]**

- la solubilité
- la charge ionique
- la taille moléculaire
- les propriétés d'adsorption et de liaison à d'autres molécules biologiques

Tableau II.1. *: Techniques de séparation des protéines* ***[4]***

Propriété physico-chimique	Techniques de séparation
Solubilité	-Précipitation
Charge ionique	-Chromatographie par échange d'ions -Electrophorèse -Focalisation isoélectrique
Taille moléculaire	-Ultracentrifugation -Chromatographie par gel -Filtration -Electrophorèse
Spécificité	-Chromatographie d'affinité

3.1 Solubilité et précipitation des protéines

Une approche couramment utilisée pour purifier une ou des protéines est de les précipiter (diminuer sélectivement leur solubilité dans l'eau). La distribution des résidus d'acides aminés de types hydrophobe à la surface des protéines est aussi importante dans la solubilité des protéines que les résidus de type polaires ou chargés.

La solubilité d'une protéine dépend :

- des interactions polaires avec le solvant aqueux
- des interactions ioniques avec les sels en solution
- des forces électrostatiques répulsives entre molécules ou agrégats de charge similaire

Ces facteurs augmentent les interactions avec la solution et diminuent les interactions protéines-protéines, empêchant l'agrégation des protéines.

De plus, la précipitation exige la formation d'agrégats de protéines mais, le mouvement thermique 'Brownien' exerce une certaine force sur chaque agrégat, les gardant ainsi en solution. A partir d'une certaine taille d'agrégats, cette force n'est pas suffisante pour contrecarrer celle de la force gravitationnelle, ce qui mène à la précipitation.

Le solvant utilisé dans l'isolement des protéines est toujours aqueux, mais ses propriétés peuvent être changées pour que la solubilité d'une protéine soit modifiée.
Les variations typiquement utilisées pour diminuer la solubilité d'une protéine sont : **[5]**

- La force ionique (concentration saline)
- Ajout de solvants organiques
- Le pH
- Ajout de polymères inertes

3.1.1 Solubilité des protéines à faible concentration de sels

La solubilité d'une protéine en solution aqueuse dépend de la concentration en sels dissous, cette concentration en sels est exprimée par la force ionique, I :

$$\mathrm{I}\ (mol\ L^{-1}) = \frac{1}{2}\ \Sigma\ \mathrm{ci}\ Zi^{2} \qquad \text{II. 2}$$

Où ci représente la concentration de chaque espèce ionique (mol) de l'ion i et Zi est leur charge électrique.

La solubilité d'une protéine varie aussi selon la nature des ions en solution et augmente généralement avec la concentration de sels en solution (**figure II. 2**). Dans la zone de force

ionique de zéro à 0.5M, l'augmentation en solubilité avec une concentration croissante en sels est connue sous le nom de "salting in". A ces concentrations, les sels lient directement les protéines et augmentent leur charge nette, ce qui favorise leur solubilité parce que:

- les sels augmentent les interactions avec l'eau ;
- les sels augmentent la répulsion entre protéines (agrégation).

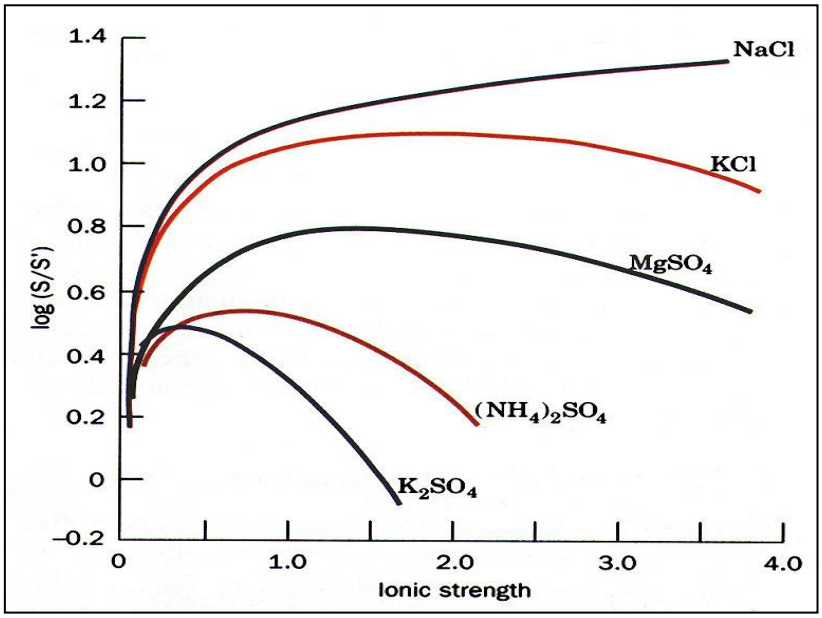


Figure II. 2** : Solubilité de la carboxyhémoglobine en fonction de la force ionique et de la nature des ions **[4]

La solubilité des protéines de type globulaire décroît avec la diminution de la concentration de sel. Cette propriété peut être utile pendant la purification, lorsqu'on veut dessaler la protéine par dialyse.

La dialyse contre un tampon de faible force ionique peut provoquer la précipitation des protéines. On peut utiliser ce phénomène pour purifier notre protéine d'intérêt.

- soit la protéine d'intérêt précipite sélectivement dans ces conditions ;
- soit les autres protéines précipitent alors que notre protéine d'intérêt reste en solution.

3.1.2 Dessalage à des concentrations de sels élevées

Le dessalage ou « salting out » d'une protéine à de hautes concentrations de sel représente une des techniques les plus utilisées en purification des protéines. Ce phénomène est dû essentiellement à la compétition entre les ions salins ajoutés et les protéines pour la

solvatation (i.e, accès aux molécules d'eau). L'hydratation des ions de sels a une forte tendance à séquestrer les molécules d'eau.

La séquestration de l'eau résultera en une diminution de la solvatation des protéines. Une fois qu'une quantité suffisante de molécules d'eau a été séquestrée, les protéines auront moins de surface solvatée, ce qui favorisera leur agrégation (**figure II.3**).

Le dessalage implique des régions hydrophobes sur la surface d'une protéine. Au fur et à mesure que les ions de sels deviennent solvatés, les molécules d'eau libres deviennent peu nombreuses.

Il y aura une plus grande tendance pour la protéine de perdre des molécules d'eau autour des résidus hydrophobes ce qui favorise l'agrégation, puisque les régions hydrophobes exposées ont une préférence à interagir entre elles plutôt qu'avec de l'eau

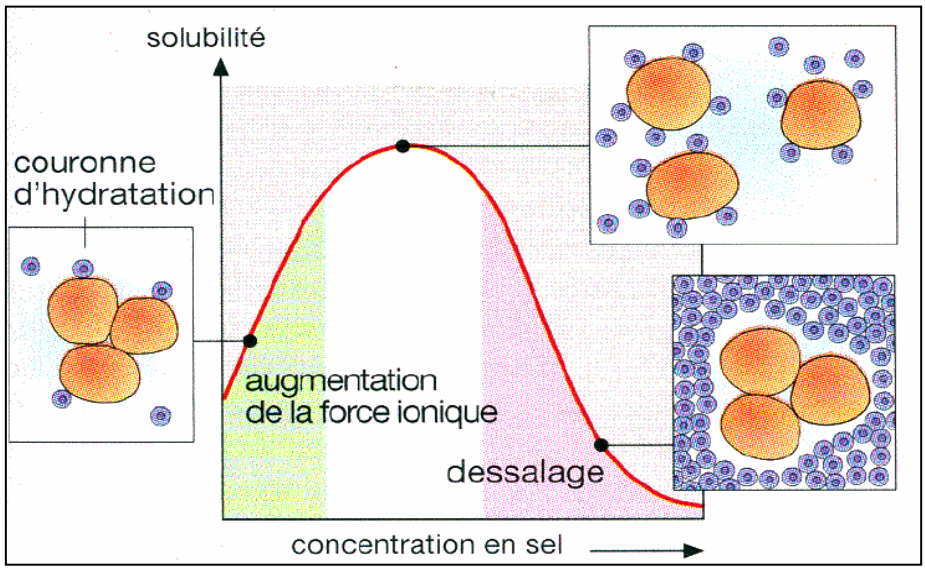


Figure II. 3** : Phénomène de dessalage **[4]

Deux sortes de sels sont utilisées pour la précipitation de protéines **[5]**

- la nature du sel est très importante; les sels qui se lient et interagissent directement avec la protéine peuvent avoir un effet déstabilisant et sont désignés « chaotropiques ».

- les sels optimaux sont ceux qui encouragent l'hydratation des régions polaires et la déshydratation des régions hydrophobes chez une protéine sans avoir aucune interaction avec la protéine.

3.1.3 Série de Hofmeister

Hofmeister a montré que certains ions favorisent la précipitation des protéines à haute concentration (salting out) alors que d'autres favorisent leur solubilisation à faible concentration (salting in) **[6]**

Anions: SCN^- > $ClO4^-$ > I^- > Br^- > Cl^- > $CH3COO^-$ > HPO_4^{-2} > SO_4^{-2}
Cations : NH_4^+ > Cs^+ > K^+ >Na^+ >Li^+ >Mg^{2+} >Ca^{2+} >Ba^{2+}

Cette série montre :

- l'existence d'une forte corrélation entre les anions fortement hydratés et leur capacité à précipiter les protéines ;
- les anions ont tendance à être plus fortement hydratés que les cations.

Cette série aussi supporte le modèle que la séquestration de l'eau par les ions est importante dans l'effet de salting out.

Des anions multivalents comme le sulfate, le phosphate et le citrate avec des cations comme le potassium, le sodium et l'ammonium sont préférés. Ces sels sont solubles aux hautes concentrations essentielles pour le dessalage.

Comme la solubilité des différentes protéines varie fortement avec la concentration de sels, cette approche permet de séparer rapidement les protéines entre elles en jouant avec la concentration en sels dans la solution de protéines.

3.1.4 Effet du pH sur la solubilité d'une protéine

Les protéines sont constituées de nombreux groupes ionisables possédant des pKa différents. Chaque protéine possède un point isoélectrique où il y a autant de charges positives que de négatives donc la charge nette de la protéine = 0.

Au pH isoélectrique, une protéine à tendance à devenir moins soluble, une protéine avec une charge globale nette près de zéro minimise la répulsion électrostatique et permet aux forces électrostatiques locales de prédominer menant ainsi à une attirance entre les molécules ce qui favorise l'agrégation et puis la précipitation (**figure II.4**). Ce phénomène est décrit sous le nom de précipitation isoélectrique et permet de purifier une protéine sélectivement en amenant le pH au point isoélectrique de cette protéine.

Dans un mélange des protéines, cette situation est compliquée par la présence d'interactions hétérogènes: des protéines qui possèdent des points isoélectriques différents s'agrègent afin des former un précipité isoélectrique.

La spécificité de la précipitation isoélectrique peut être améliorée par l'inclusion d'un sel qui décroît d'avantage la solubilité de la protéine d'intérêt (**figure II.5**). **[4]**

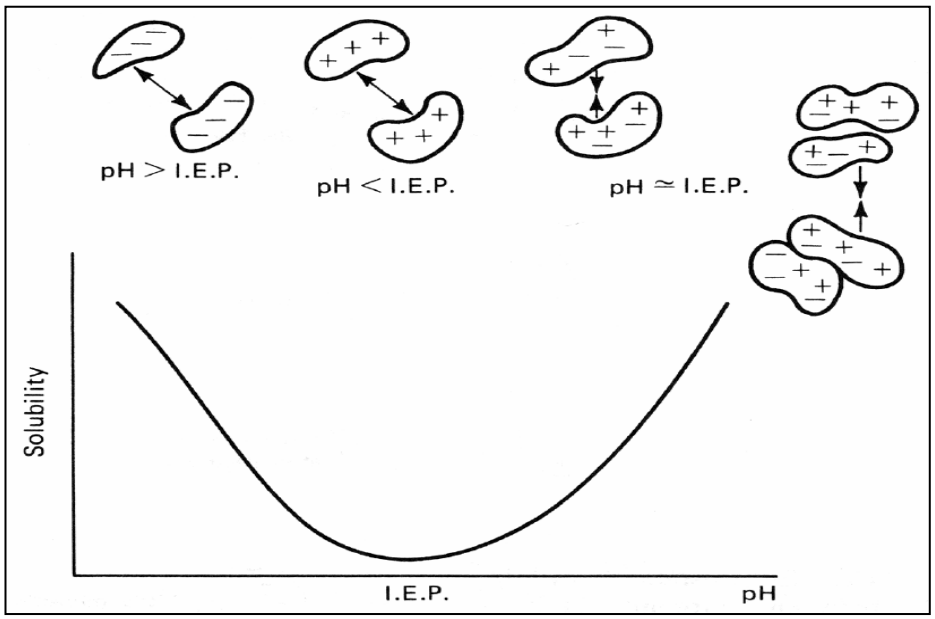


Figure II. 4 : *Solubilité d'une protéine en fonction du pH* ***[4]***

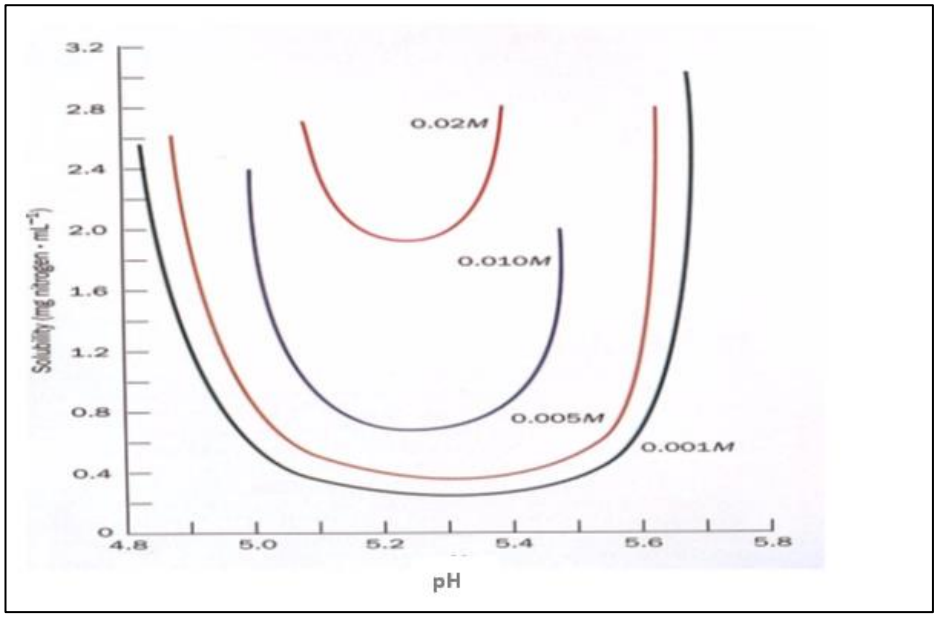


Figure II. 5 : *Solubilité d'une protéine en fonction du pH et différentes concentrations du NaCl* ***[4]***

3.1.5 Précipitation des protéines avec des solvants organiques

L'addition d'un solvant miscible avec l'eau, comme l'éthanol ou l'acétone, à un mélange contenant des protéines diminue leur solubilité. Le pouvoir de l'eau de solubiliser une macromolécule chargée décroît avec la concentration du solvant organique dans la solution ceci serait attribuable à une réduction de la constante diélectrique de l'eau.
[Constante diélectrique : pouvoir de solvatation de l'eau pour des ions dissous (comme les protéines)].

Couplé à l'utilisation du dessalage (salting out), l'ajout de solvant organique favorisera la précipitation des protéines. L'agrégation est provoquée par l'interaction entre des régions possédant des charges opposées

Un facteur qui détermine la solubilité dans un solvant aqueux/organique est la taille de la protéine: plus grande est la protéine, plus basse est la concentration en solvant organique nécessaire afin de la précipiter.

Les protéines plus larges possèdent une surface plus grande, donc une meilleure chance d'avoir une région à la surface chargée qui est complémentaire avec une autre protéine.

4 Préparation des matériaux adsorbants

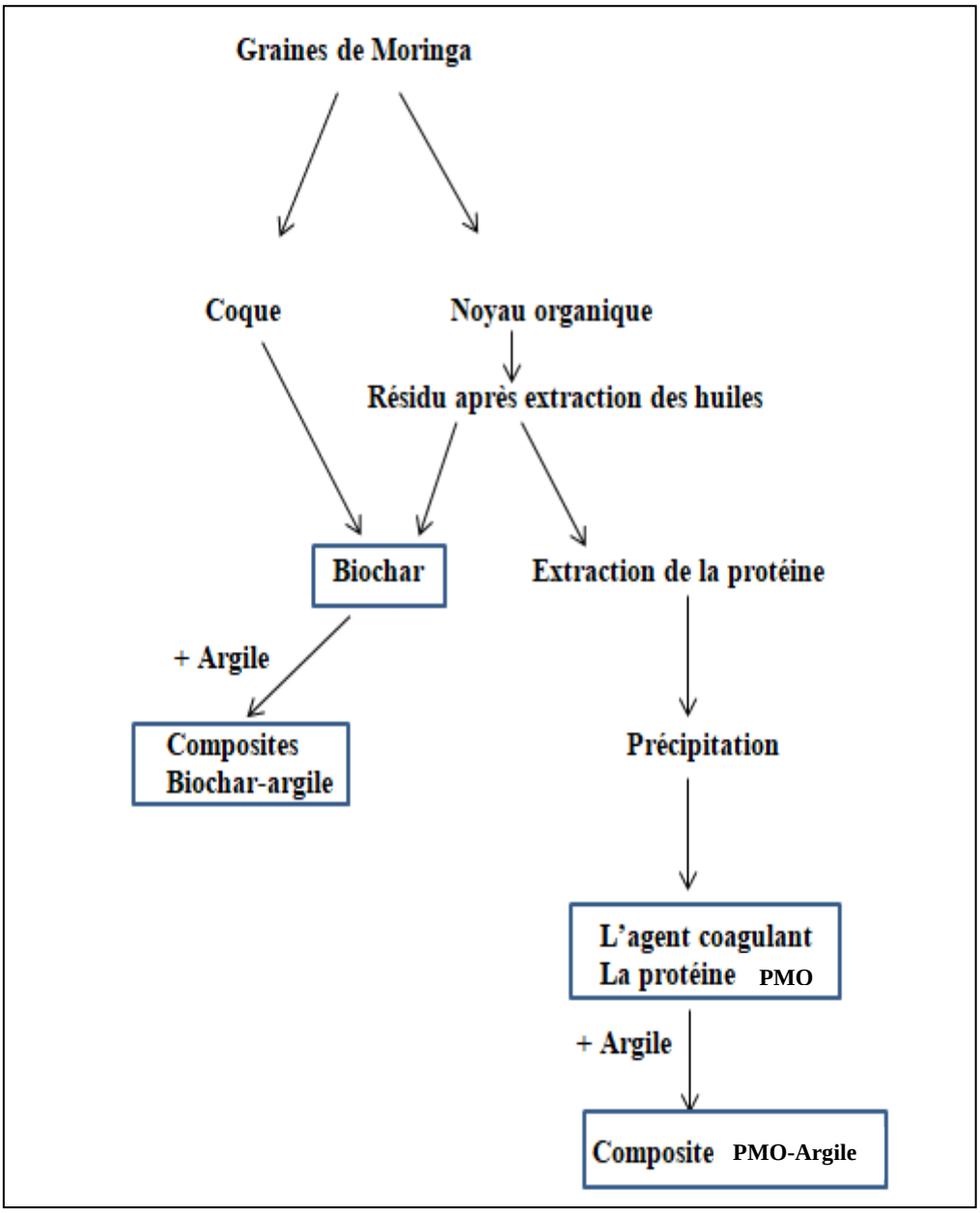


Figure II. 6 : *Méthodologie utilisée pour la préparation des matériaux*

4.1 Purification de la protéine (l'agent actif)

Trois procédés ont été utilisés pour extraire et purifier le PMO : i) le salting-in, ii) la précipitation et iii) le traitement thermique. Dans 1 L de solution de NaCl 1 M, 20 g de la poudre dégraissées ont été mis en suspension. L'extraction par NaCl a montré une activité de coagulation élevée par rapport à l'extraction par l'eau. Selon Okuda et al. **[7]**, le NaCl favorise la rupture des liaisons protéiques (protéine-protéine ou protéine-polysaccharide), augmentant la solubilité des protéines. L'utilisation de NaCl 1M comme solvant augmente l'activité de coagulation. Par conséquent, NaCl fournit une force ionique élevée et nécessite moins de temps dans le processus d'arrosage pour éliminer l'excès de sel dans la protéine séparée que les sels cationiques divalents.

Après 2 h d'agitation, le mélange est laissé à décanter pendant 24 h. Ensuite, le surnageant a été filtré à travers du papier filtre Whatman n°1. La protéine a été précipitée en mélangeant 200 ml d'éthanol à 96 % avec 100 ml de filtrat et en la laissant reposer pendant 72 h. L'ajout d'un solvant miscible à l'eau tel que l'éthanol diminue la solubilité de la protéine. Le sédiment résultant a été recueilli et lavé avec de l'eau déionisée stérilisée. La protéine blanche séparée a été placée dans des boîtes de Pétri en verre stérilisées et séchée à 60 °C pendant 2 h pour créer des fins cristaux.

4.2 Préparation de la montmorillonite sodée (MMT Na)

L'argile brute naturelle utilisée est récoltée par «l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux et Des Substances Utiles» (sigle : E.N.O.F) de la filière BENTAL de la région de Maghnia. La purification de la bentonite s'effectue premièrement par la sédimentation qui consiste à débarrasser toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, etc...). La sédimentation a été faite par une dispersion de l'argile dans l'eau distillée. Le surnageant est récupéré et séché dans l'étuve **[8]**. En deuxième étape l'élimination de la matière organique était faite comme suit : On pèse 20g de la bentonite sédimentée on les met dans un ballon de 250 ml, puis on ajoute 100ml d'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5 mol/l. Mettre le ballon sous agitation magnétique pendant 3 heures avec un chauffage de 80°C et avec un réfrigérant. Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée suivie d'un test aux nitrates d'argents. L'échantillon ensuite est séché sous une température de 100°C toute la nuit. Ce qui permet aussi d'avoir des fractions

granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 µm, qui correspondent à la montmorillonite sédimentée et purifiée.

L'homogénéisation de la montmorillonite sédimenté et purifié dans une solution de NaCl (1 N) permet d'obtenir la montmorillonite sodée (l'élimination des ions chlorures se fait par lavage à l'eau distillée suivie d'un test aux nitrates).

4.3 Préparation de la montmorillonite activée (MMT Act)

La préparation de la montmorillonite activée été faite selon une procédure donnée dans la littérature **[9]**. L'échantillon de la montmorillonite est traité par une solution d'acide sulfurique à une concentration de 0.5 mol/L. Après cela, la suspension résultante est agitée à une température de 80 °C pendant 4 h. La suspension résultante est versée dans un entonnoir Büchner pour séparer l'acide et la montmorillonite. La montmorillonite résiduelle (MMT-Act) est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à un pH neutre. Après la collecte, l'échantillon d'argile est séché à 105 ° C pendant 4 h.

4.4 Synthèse du composite PMO-MMT

Le MMT Act a été mélangé avec une solution PMO (8,14 g / L et pH 6,8), et le mélange (MMT et PMO) a été réagi dans un erlenmeyer sous une température de 30°C pendant 24 h. Les rapports massiques PMO-MMT utilisées sont 0.2, 0.5, 0.6 et 1. Le Sédiment collecté après la centrifugation du mélange à 3000 tr / min pendant 20 min a été lavé 5 fois avec une eau désionisée et séchée dans l'étuve à 40 ° C. Enfin, le composite séché était broyé et tamisé pour l'expérience.

4.5 Préparation du biochar

Les graines de Moringa oleifera ont été collectées à partir des plantes cultivées à Adrar Algérie. Les graines soigneusement lavées avec de l'eau distillée pour enlever toute la saleté et sont séchés à 100°C dans l'étuve pendant 24 h.

Nous avons préparé deux biochar : l'un à partir de la coque des graines de Moringa et l'autre à partir de ces noyaux après extraction des huiles.

- **Procédure de carbonisation**

200 g de matières premières séchées (coque ou noyau) ont été pesé et carbonisé sous atmosphère inerte (pyrolyse) dans un four à pyrolyse à une température de 450 °C pendant 60 min. L'échantillon carbonisé a été laissé refroidir à température ambiante. Après cela les échantillons ont été stocké dans des boîtes bien fermées.

4.6 Préparation des composites biochar-MMT

La préparation des composites biochar-MMT était faite selon le protocole proposé par **Ahmed Ashiq et al 2019 [10]**. Une suspension argileuse a été préparée en ajoutant 2.5 g d'argile (MMT Na ou MMT Act) dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation pendant 30 min. Après cela 5 g de biochar était ajouté à la suspension avec une agitation pendant 2 heures. Les composites sont filtrés est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Les échantillons sont sécher dans l'étuve à une température de 80 °C.

4.7 Préparation de charbon actif

L'échantillon obtenu par carbonisation de la coque a été imprégné par 500 ml d'une solution de KOH de concentration de 0,5 M **[11]**. Par la suite, il a été couvert et mis sous agitation pendant 4 h afin de permettre au biochar de s'activer. Le mélange résultant a été filtré et le résidu obtenu été lavé soigneusement à l'eau distillé jusqu'à ce qu'il ait un pH proche de 7, et en fin l'échantillon a été séché à 60 °C pendant 24 h pour éliminer l'humidité.

5 Techniques de caractérisation des matériaux utilisés

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées dans le but d'apporter des informations permettant de mieux comprendre le processus de coagulation-flocculation et les propriétés physicochimiques des matériaux obtenus. Ainsi, les échantillons bruts, purifiés, associés (argile modifiée) et le biochar ont fait l'objet de caractérisations spécifiques.

5.1 Caractérisations physiques

La caractérisation du coagulant et des adsorbants est importante pour comprendre le comportement d'élimination des colloïdes des eaux usées et pour identifier les groupes fonctionnels présents. Des études infrarouges ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF couplé à un microscope (perkin-Elmer) dans la région entre 4000 et 400 cm^{-1}. La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour évaluer les phases cristallines. La morphologie était observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX sur un microscope HITACHI TM 1000. La surface spécifique de biochar et les composites biochar-MMT est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emeett et Teller) et les mesures sont effectuées au niveau de PTAPC LAGHOUAT. L'analyse thermique (ATG/ATD) était faite pour évaluer la stabilité thermique des matériaux utilisés. Le potentiel zêta a été réalisé en utilisant un Zetasizer (Malvern) avec une cellule zêta capillaire repliée jetable transparente de type DTS 1060C. L'instrument a été vérifié périodiquement à l'aide d'un étalon. La cellule d'échantillon a été enrichie d'eau déionisée.

5.1.1 La diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides cristallins basée sur la loi de Bragg.

$$2dhklsin\theta = n\lambda \qquad \text{II. 2}$$

Où dhkl est la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl (˚A),
θ est l'angle de Bragg (rad)
λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé (˚A).

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode θ/θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire d001. Chaque pic de diffraction est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl).

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PROTO MANUFACTURING fonctionnant à la longueur d'onde Kα du cuivre (λ=1,540593) sous une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA. La durée d'exposition est de 2 heures et 30 min.

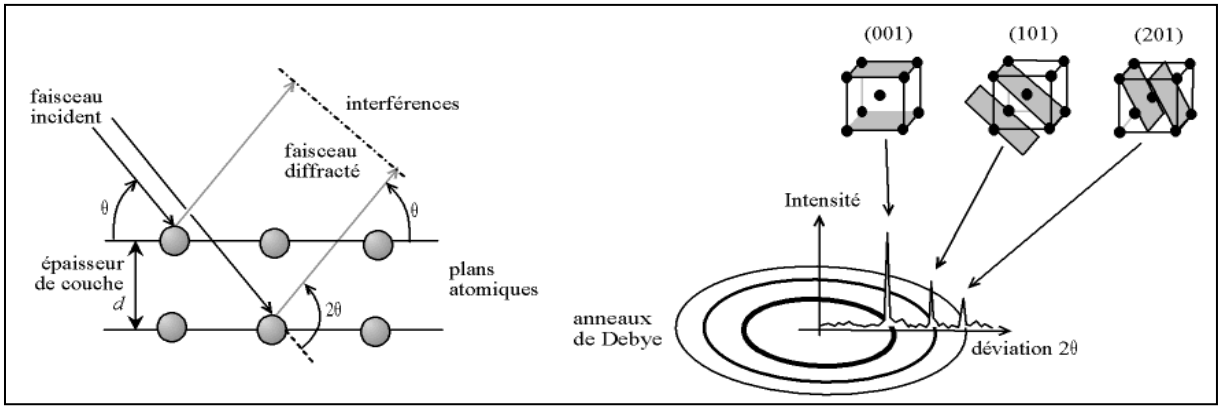


Figure II.7. *Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)* ***[12]***

5.1.2 Spectroscopie infrarouge IRTF

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements sur les groupements fonctionnelles des matériaux soit brutes ou purifiées. Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres IR ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1} sur un appareil Perkin Elmer Frontier FT-IR spectrometer, avec une résolution de 2 cm^{-1}.



Figure II.8 : *Spectrophotomètre IR de type Perkin Elmer – Laboratoire des matériaux et catalyse (LMC)*

5.1.3 Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB/EDX)

La caractérisation morphologique des échantillons solides (MO, DMO, MOP) a été appréhendée au moyen de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). C'est une technique basée sur l'excitation des électrons. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un solide donné sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Dans notre cas, l'échantillon solide donné est placé sur un support adhésif double face carboné en veillant à ne pas avoir d'excès d'échantillon qui risquerait d'endommager la pompe permettant de faire le vide dans l'enceinte d'observation. Les clichés obtenus ainsi que les analyses de composition élémentaire de surface ont été réalisés sur un microscope de type HITACHI TM 1000 couplé à un analyseur EDX.

5.1.4 Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

La surface spécifique de biochar et les composites biochar-MMT sont estimées par la méthode BET. Cette méthode consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition.

L'adsorbat le plus couramment utilisé pour la détermination des surfaces spécifiques est l'azote à 77 K. es échantillons sont dégazés à 150°C sous vide pendant 12 heures.

5.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)

Les thermogrammes ont été réalisés sur le biochar et les composites biochar-MMT dans un plage de température de 25 °C -1000 °C en utilisant un appareil de type LABSYS EVO sous un atmosphère d'azote avec un taux de chauffage de 5°C/Min.

5.1.6 Potentiel zêta

5.1.6.1 Définition

Le potentiel zêta est par définition, le potentiel à la surface de cisaillement de la double couche.

Le Zetasizer Nano calcule le potentiel zêta en déterminant la mobilité électrophorétique, puis en appliquant l'équation de Henry. La mobilité électrophorétique est obtenue en réalisant une expérience d'électrophorèse sur l'échantillon et en mesurant la vitesse des particules à l'aide du Laser Doppler Vélocimétrie (LDV).



***Figure II.9** : Zeta mètre de type Malvern - Laboratoire des matériaux et catalyse (LMC)*

5.1.6.2 Potentiel Zeta et la double couche électrique

Le développement d'une charge nette à la surface des particules affecte la distribution des ions dans la région interfaciale environnante, entraînant une concentration accrue de contre-ions (ions de charge opposée à celle de la particule) près de la surface.

La couche liquide entourant la particule existe en deux parties ; une région intérieure, appelée couche de Stern, où les ions sont fortement liés et une région extérieure, diffuse, où ils sont moins fermement attachés ; ainsi une double couche électrique existe autour de chaque particule. À l'intérieur de la couche diffuse, il existe une frontière fictive à l'intérieur de laquelle les ions et les particules forment une entité stable. Lorsqu'une particule se déplace (par exemple en raison de la gravité).

Les ions à l'intérieur de la frontière se déplacent avec elle, mais les ions au-delà de la frontière ne voyagent pas avec la particule. Cette limite est appelée surface de cisaillement hydrodynamique ou plan de glissement. Le potentiel qui existe à cette limite est connu sous le nom de potentiel Zeta **[13]**.

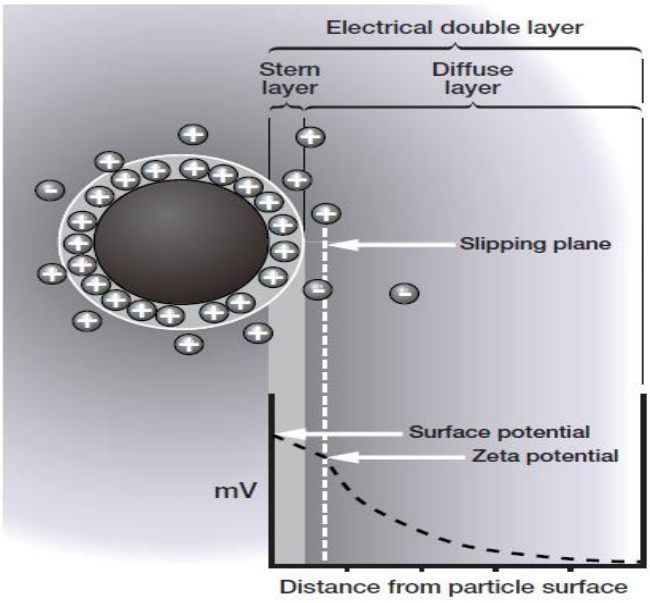


Figure II. 10 *: Théorie de la double couche* ***[13]***

L'amplitude du potentiel zêta donne une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal. Un système colloïdal, c'est quand l'un des trois états de la matière : gaz, liquide et solide, est finement dispersé dans l'un des autres. Pour cette technique on s'intéresse aux deux états: un solide dispersé dans un liquide, et un liquide dispersé dans un liquide, c'est-à-dire une émulsion.

Si toutes les particules en suspension ont un potentiel zêta négatif ou positif important, elles auront alors tendance à se repousser et il n'y aura pas de tendance à floculer. Cependant, si les particules ont de faibles valeurs de potentiel zêta, il n'y a aucune force pour empêcher les particules de se rassembler et de floculer. La ligne de démarcation générale entre suspensions stables et instables est généralement prise à +30mV ou -30mV. Les particules avec des potentiels zêta plus positifs que +30mV ou plus négatifs que -30mV sont normalement considérées comme stables **[13]**.

Le facteur le plus important qui affecte le potentiel zêta est le pH. Une valeur de potentiel zêta en soi sans un pH cité est un nombre pratiquement dénué de sens. Par exemple une particule en suspension avec un potentiel zêta négatif, si plus d'alcali est ajouté à cette suspension, les particules auront tendance à acquérir une charge plus négative. Si de l'acide est ensuite ajouté à cette suspension, un point sera atteint où la charge négative est neutralisée. Tout ajout supplémentaire d'acide peut provoquer une accumulation de charge positive.

Par conséquent, une courbe de potentiel zêta en fonction du pH sera positive à faible pH et inférieure ou négative à pH élevé **[13]**.

Le point où le tracé passe par un potentiel zêta nul est appelé le point isoélectrique et est très important en termes pratiques. C'est normalement le point où le système colloïdal est le moins stable. Un graphique typique du potentiel zêta en fonction du pH est présenté ci-dessous.

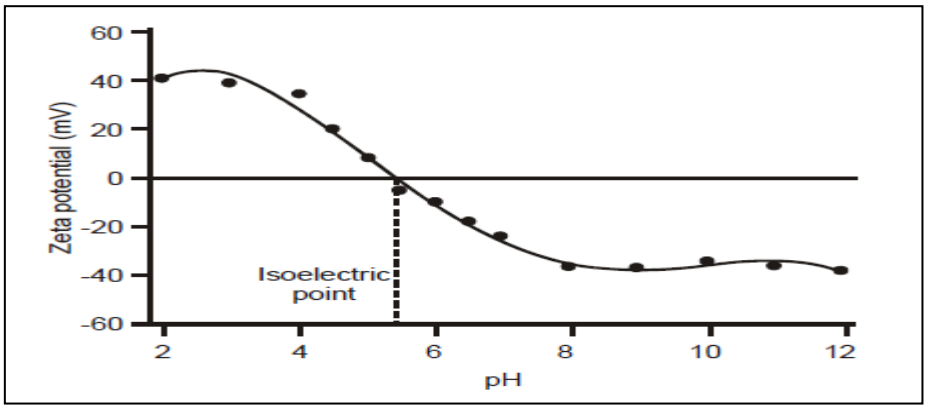


Figure II. 11 : *point isoélectrique* ***[13]***

5.1.6.3 Effets électrocinétiques

Une conséquence importante de l'existence de charges électriques à la surface des particules est qu'elles présenteront certains effets sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Ces effets sont collectivement définis comme des effets électrocinétiques.

Il existe quatre effets distincts selon la manière dont le mouvement est induit. Ceux-ci sont:

- **Electrophorèse**

Mouvement d'une particule chargée par rapport au liquide dans lequel elle est suspendue sous l'influence d'un champ électrique appliqué.

- **Electro-osmose**

Mouvement d'un liquide par rapport à une surface chargée stationnaire sous l'influence d'un champ électrique.

- **Potentiel de streaming**

Champ électrique généré lorsqu'un liquide est forcé de s'écouler devant une surface chargée stationnaire.

- **Potentiel de sédimentation**

Le champ électrique généré lorsque des particules chargées se déplacent par rapport à un liquide stationnaire.

5.1.6.3.1 Électrophorèse

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules chargées en suspension dans l'électrolyte sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces visqueuses agissant sur les particules ont tendance à s'opposer à ce mouvement. Lorsque l'équilibre est atteint entre ces deux forces opposées, les particules se déplacent à vitesse constante.

La vitesse de la particule dépend des facteurs suivants :

- Intensité du champ électrique ou gradient de tension.
- La constante diélectrique du milieu.
- La viscosité du milieu.
- Le potentiel zêta.

La vitesse d'une particule dans un champ électrique est communément appelée sa mobilité électrophorétique.

Avec cette connaissance, nous pouvons obtenir le potentiel zêta de la particule par application de l'équation d'Henry.

L'équation d'Henry est :

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(Ka)}{3\eta} \qquad \text{II.3}$$

où:

z : potentiel zêta.

U_E : Mobilité électrophorétique.

ε : Constante diélectrique.

η : Viscosité.

f(Ka) : fonction de Henry.

Deux valeurs sont généralement utilisées comme approximations pour la détermination de f(Ka) soit 1,5 ou 1,0.

Les déterminations électrophorétiques du potentiel zêta sont le plus souvent effectuées dans milieu aqueux et concentration d'électrolyte modérée. f(Ka) dans ce cas est de 1,5 et est appelée approximation de Smoluchowski. Par conséquent, le calcul du potentiel zêta à partir de la mobilité est simple pour les systèmes qui correspondent au modèle de Smoluchowski, c'est-à-dire des particules supérieures à environ 0,2 microns dispersées dans électrolytes contenant plus de 10^{-3} sels molaires.

L'approximation de **Smoluchowski** est utilisée pour la cellule capillaire repliée et la cellule à immersion universelle lorsqu'elle est utilisée avec des échantillons aqueux. Pour les petites particules dans les milieux à faible constante diélectrique, f(Ka) devient 1,0 et permet un calcul tout aussi simple. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Huckel. Les mesures non aqueuses l'utilisent généralement.

5.1.6.3.2 Mesure de la mobilité électrophorétique

C'est la mobilité électrophorétique que nous mesurons directement, la conversion en potentiel zêta étant déduite de considérations théoriques. L'essence d'un système de micro-électrophorèse classique est une cellule avec des électrodes à chaque extrémité à laquelle un potentiel est appliqué. Les particules se déplacent vers l'électrode de charge opposée, leur vitesse est mesurée et exprimée en unité d'intensité de champ comme leur mobilité.

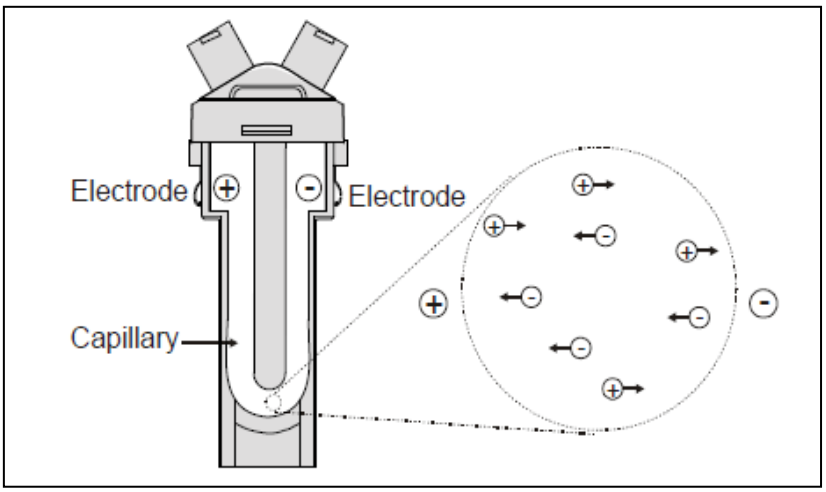


Figure II.12 : *description d'une cellule de zetasizer* ***[13]***

5.1.7 Le point de charge nulle PCN

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1 N) ou de soude (1 N), à 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M), contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. A la stabilisation du pH de la solution de NaCl, on additionne 0,2 g d'adsorbant (MOP). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures. On mesure le potentiel zêta à l'aide d'un Zeta mètre de type zetasizer Nano series. Le tracé graphique du potentiel zêta en fonction du pH initial, permet d'obtenir le PCN.

On emploie également parfois la notion de point isoélectrique qui correspondant au pH à la quelle potentiel zêta est nul. On le note PIE. Ce point est important car il marque un renversement dans les interactions particule-particule ou particule-substrat. On considère généralement que le PIE et le PCN coïncident. Ils peuvent être différents dans certains cas, mais la différence provient alors des impuretés présentes dans le système de mesure (eau, electrolyte ...) qui risquent de s'adsorber sur la surface étudiée. En effet, dans le cas d'un titrage, la quantité de solide est grande devant le volume pouvant contenir des impureté. Le PCN est peu sensible aux impuretés. En revanche, pour l'électrophorèse, la quantité relative de solide est plus faible. Le PIE est plus sensible aux impuretés.

5.2 Caractérisation chimique

5.2.1 Détermination de l'azote totale par la méthode de Kjeldahl

La teneur en protéines a été déterminée à partir de la teneur en azote total du matériau comme suit : N (%) x 6,25 en utilisant la méthode de Kjeldahl **[14]**. Cette méthode prend en compte l'azote protéique et non protéique présent dans le matériau. L'analyse est constituée des étapes de travail suivantes :

- Minéralisation de l'échantillon avec de l'acide sulfurique
- Distillation de la solution minéralisée avec de la vapeur d'eau
- Titrage du distillat et calcul des résultats

La minéralisation vise à détruire toutes les liaisons azotées du matériau avec de l'acide sulfurique concentré et à les convertir en sulfate d'ammonium. Les ions ammonium sont transformés en ammoniac lors de l'étape de distillation par ajout de NaOH ; l'ammoniac est capté par l'acide borique. Ensuite, l'acide borique ($B(OH)_4^-$) est titré avec HCl.

i). Minéralisation

La minéralisation est effectuée à l'aide d'un excès d'acide sulfurique concentré et a une température de 380°C d'une durée de 5 heures en présence d'un mélange de catalyseurs (K_2S0_4 et $CuSO_4$). En présence d'acide sulfurique concentré et chaud, le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote des composés organiques se retrouvent sous forme de CO_2, H_2O et NH_3. L'acide sulfurique étant en excès, on a :

$$\text{Protein (-N)} + H_2SO_4 \xrightarrow{CuSO_4 + TiO_2 + K_2SO_4,\ 380\ ^oC} (NH_4)_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

L'azote total est donc obtenu sous la forme minérale NH_4^+ (ion ammonium).

Au cours de la minéralisation, l'acide sulfurique est partiellement décomposé et réduit en SO_2 et SO_3 qui forment des fumées blanches irritantes et toxiques.

L'utilisation d'un mélange de catalyseurs permet d'avoir une minéralisation plus rapide.

- **K_2SO_4** permet d'élever la température d'ébullition de l'acide sulfurique à 350-400°C ; on peut ainsi effectuer la minéralisation à ces températures sans avoir de pertes trop importantes d'acide sous forme de vapeurs ;
- **$CuSO_4$** est le catalyseur de minéralisation proprement dit : il augmente la vitesse de la minéralisation.

ii). La distillation de la solution minéralisée

Pour poursuivre la détermination de l'azote, on libère d'abord une quantité d'ammoniac de la solution de minéralisation d'acide sulfurique en ajoutant une solution concentrée de soude caustique (NaOH à 30%) et on le distille pour le séparer de cette solution.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \longleftrightarrow 2NH_3\,(gaz) + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$B(OH)_3 + NH_3 + H_2O \longleftrightarrow NH_4^+ + B(OH)_4^-$$

Ces distillations étaient réalisées, de manière classique, (**Figure II. 13**). Avant la distillation, on devait créer avec une grande prudence une sous-couche de lessive de soude concentrée sous la solution de minéralisation à l'acide sulfurique et on ajoute de l'eau pour la dilution. Alors seulement, le chauffage pour la distillation pouvait être démarré, les trois liquides, acide sulfurique, soude et eau formant alors un mélange assez impressionnant, dans

une réaction fortement exothermique. Le distillat est recueilli dans une fiole d'Erlenmeyer remplie d'environ 25 ml d'acide borique, à l'arrière de l'appareil, et ensuite titré avec de l'acide en tant que solution étalon.

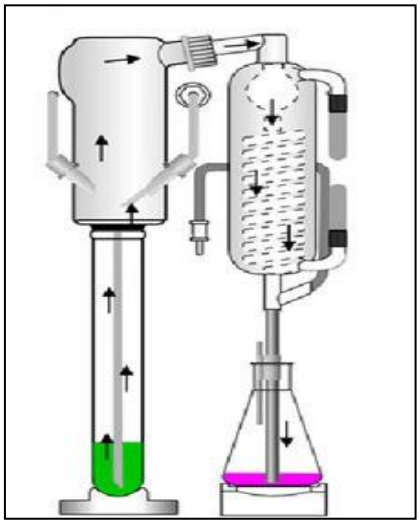


Figure II. 13** : Représentation de la distillation de la solution minéralisée **[15]

iii). Dosage de l'ammoniac recueilli

1. **Dosage direct**

L'ammoniac est recueilli dans une solution d'acide borique (H_3BO_3). L'acide borique est un acide faible qui ne réagit pas avec l'ammoniac, il sert simplement de piège l'ammoniac. (Il doit être en excès par rapport à l'ammoniac).

$$B(OH)_4^- + HCl \longleftrightarrow Cl^- + B(OH)_3 + H_2O$$

L'ammoniac ainsi piégé est neutralisé au fur et à mesure de son arrivée par une solution étalonnée d'acide fort (HCl) en présence d'un indicateur coloré.

Lorsque l'ammoniac arrive dans l'acide borique il alcalinise le milieu qui vire au vert, on verse alors la solution étalonnée d'acide fort pour ramener l'indicateur a sa teinte sensible.

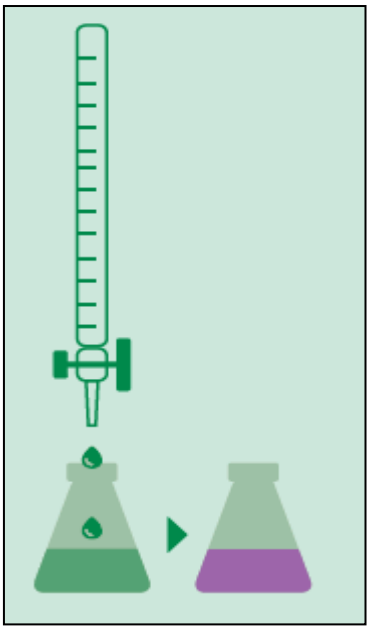


Figure II. 14** : Dosage de l'ammoniac recueilli **[15]

2. Dosage indirect (ou en retour)

L'ammoniac est recueilli dans une quantité connue (via la réalisation d'un témoin) et en excès d'une solution d'un acide fort. La fin de l'entraînement de NH_3 est estimée en considérant le volume de distillat recueilli ou la durée de l'opération.

Le reliquat de protons (dû à l'excès d'acide fort) est dosé par une solution titrée d'une base forte. L'indicateur coloré de fin de dosage est le rouge de méthyle qui vire à la goutte près à la fin du dosage du reliquat de protons.

6 Présentation de la zone d'étude (STEP de la ville de Sidi Bel Abbes)

La STEP ou station de traitement et d'épuration de la ville de Sidi Bel-Abbès, est destinée à traiter les eaux usées domestiques, avant leur rejet dans l'oued Mekerra, cette STEP se trouve à la sortie de la ville, suivant l'écoulement Nord-Est de l'oued Mekerra.

La capacité de cette station d'épuration est de 300000 Éq/hab. Selon L'ONA 2016, cette STEP ne reçoit que 6 000 à 7 000 m^3 par jour au lieu de 28 000 m^3, ce qui représente un taux d'utilisation de seulement 25 %.

Cette station réceptionnée en 1995, n'a pas connu l'évolution attendue, destinée à tester sa capacité réelle d'épuration, et la qualité des eaux traitées.

Tableau II.2. *: Paramètres physicochimiques des eaux usées de la wilaya de sidi bel Abbes (mai 2020)*

Paramètre	valeur
pH	7.7
Température (°C)	23 ± 2
Turbidité (NTU)	333±2
Matière en suspension (mg/L)	150
Conductivité (µs/cm)	2560 ±1
UV_{254} nm	0.76742
DCO (mg/L)	391
DBO (mg/L)	180
Couleur a UV = 400 nm	0.2452
Nitrites (mg/L)	0.095
Nitrates (mg/L)	1.08
Phosphates (mg/L)	2.28

7 Méthodes d'analyse des eaux usées

7.1 Méthodes de jar-test

Les essais de coagulation ont été réalisés au laboratoire des matériaux et catalyse (LMC) à température ambiante avec des échantillons d'eaux usées. Ces essais ont été effectués à l'aide d'un appareil de Jar-test (Lovibond ET 730 Portable Floc Tester).

Les expériences de coagulation-floculation ont été réalisées avec un volume d'eaux usées de 500 ml dans des béchers en verre (500 ml, 0,12 m de hauteur sur 0,09 m de diamètre). Les béchers ont été remplis d'échantillons d'eaux usées et placés sur le floculateur. Les échantillons ont été rapidement agités pendant 1 min à 200 tr/min avant d'ajouter la dose de coagulant. Le mélange a ensuite été agité rapidement à 200 tr/min pendant 2 min, suivi d'une agitation lente à 40 tr/min pendant 30 min, et d'un temps de décantation de 60 min.

Après le temps de sédimentation, 20 ml du surnageant ont été prélevés à partir de chaque bécher à une profondeur de 3 cm. La turbidité et la DCO des échantillons ont été déterminés à l'aide d'un colorimètre portable DR/890 (HACH) avant et après traitement et ont été exprimées en unités de turbidité néphélométrique (NTU) et mg/l-O_2, respectivement. La

procédure de mesure était telle que décrite dans le manuel opératoire. Un spectromètre UV-VIS de type Perkin Elmer piloté par un ordinateur a été utilisé pour la mesure UV254. Les tests ont été effectués à température ambiante (25 ± 1 °C). L'efficacité de traitement de chaque paramètre (turbidité, DCO, UV254 nm) a été calculée selon l'Equation:

$$Rendement\ (\%) = \left(\frac{x_i - x_f}{x_i}\right) 100 \qquad \text{II. 4}$$

Les valeurs initiales et finales du paramètre, mesurées avant et après le traitement, sont respectivement X_i et X_f.

7.2 Méthodes spectrométriques

Le spectrophotomètre modèle DR/890HACH est un appareil à simple faisceau doté d'un microprocesseur pour analyse au laboratoire et sur terrain. C'est un spectrophotomètre qui utilise le visible, il fonctionne sur pile ou sur secteur en utilisant la fonction transformateur / chargeur.

A une longueur d'onde fixe, la concentration d'une substance est proportionnelle à sa densité optique conformément à la relation de Beer- Lambert:

$$DO = \varepsilon l C \qquad \text{II.5}$$

DO : la densité optique, ε : le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, l : la largeur de cuve en cm, C : la concentration de la solution en mol/L

Les analyses au spectrophotomètre DR /890 sont faites en quatre étapes :

i) Calibration du spectrophotomètre DR/890

- Allumer l'appareil. S'il est sous tension, sur l'affichage apparaît Self Test (test automatique)
- Sélectionner un programme. La longueur d'onde clignote jusqu'à ce que le réglage correct soit choisi.



Figure II. 15: *Spectrophotomètre modèle DR/890 HACH*

ii) Préparation de l'échantillon

L'échantillon à blanc peut être constitué de différentes solutions :

- échantillon à analyser sans réactif
- eau déminéralisée

Généralement la préparation de l'échantillon consiste à ajouter le contenu d'un ou de plusieurs sachets de réactifs pré mesurés à 10 ou 25 ml d'échantillon. Il est important de respecter le temps prescrit dans la méthode d'analyse pour être certain que la coloration obtenue à la réaction du réactif avec la substance à analyser se développe complètement.
Le spectrophotomètre DR /890 HACH a des temps de développement de coloration programmés, et une série de bips courts avertit l'opérateur que le temps est écoulé. Le minuteur doit être enclenché en pressant les touches "Shift et Timer" au moment où le décompte doit commencer.

iii) Réglage du zéro de concentration

Le zéro de la concentration doit être réglé avant chaque détermination pour établir une référence de zéro pour la mesure.

- Placer l'échantillon à blanc dans le puits de mesure
- Presser la touche zéro. L'affichage indique réglage à zéro puis indique que l'appareil est prêt pour le premier échantillon

iv) Mesure de l'échantillon préparé

- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure, puis fermer le couvercle.

- Presser la touche" READ"(lecture) pour obtenir l'affichage de la mesure et le résultat.

L'affichage indique lecture, après six secondes environ apparaît le résultat.
Les cuves colorimétriques doivent être rigoureusement propres pour permettre d'obtenir des résultats exacts. Nettoyer l'extérieur des cuves pour éliminer les traces des doigts avec un tissu doux ou une serviette en papier avant de les placer dans le puits de mesure.
Au cours de notre étude, les paramètres chimiques déterminés au spectrophotomètre DR/890 HACH sont :

- les nitrites, les nitrates, le phosphore et la demande chimique en oxygène (DCO).

8 Définition et protocoles de mesures des paramètres physico-chimiques

8.1 La température

La température joue un rôle important dans les réactions chimiques en milieu liquide. Dans les eaux usées, la vitesse de dégradation de la matière organique croit avec la température. La température influence fortement la cinétique des processus biologiques puisqu'elle traduit l'agitation plus ou moins grande des molécules. De ce fait, la température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre in situ (au lieu-même) du prélèvement.

8.2 Le potentiel Hydrogène (pH)

i) Définition

Le pH influence fortement les réactions de dégradation de la matière organique. L'eau usée devrait avoir un pH correspondant au pH de croissance optimal des bactéries qui dégradent la matière organique pour assurer une bonne épuration. Le pH a été mesuré au laboratoire par la méthode des électrodes.

ii) Principe

La méthode est basée sur l'utilisation d'un pH-mètre. Le pH-mètre est un voltmètre un peu particulier qui se caractérise par une très grande impédance d'entrée en raison de la forte résistance présentée par l'électrode de mesure.

iii) Appareillage

Le matériel de mesure du pH se compose de pH mètre (inoLab pH 7110) équipé d'une électrode combinée.

8.3 Mesure des M.E.S (Matières en suspension)

Selon Rejsek **[7]**, la pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à 10µm, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont pas des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s.

En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décantables (diamètre supérieur à 100 µm) et les matières en suspension. On peut également prendre en

compte une partie des matières colloïdales, de dimension inferieure, qui constitue la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et 10 µm).

Pour mesurer les MES, on nettoie des filtres de microfibre de verre à 1,20 µm (Whatman GF-C) et on les place à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures pour enlever l'humidité. Puis, on les place dans le dessiccateur et on les pèse avec leurs coupelles (masse m**)**. On filtre les échantillons prélevés sur chaque filtre. Le volume (V) varie en fonction des teneurs de solides en suspension : 40 ml pour les eaux usées plus chargées et 100 ml pour celles moins concentrées. Après la filtration, on place l'ensemble filtre et coupelle dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

On pèse l'ensemble (masse M), après l'avoir laissé refroidir dans le dessiccateur (environ 20 minutes).

La concentration en MES est calculée à partir de l'équation suivante :

$$MES\ \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{M-m}{V} \qquad \text{II. 6}$$

8.4 Mesure de la turbidité

1. Définition

Selon Rejsek **[16]**, la turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale.

La turbidité se mesure par la réflexion d'un rayon lumineux dans l'eau. La turbidité est mesurée par un test optique qui détermine la capacité de réflexion de la lumière (l'unité de mesure est le « NTU » - unités néphélométriques).

La turbidité joue un rôle très important dans les traitements des eaux. En effet :

- Elle indique une probabilité plus grande de présence d'éléments pathogènes ;

- La turbidité perturbe la désinfection. Le traitement par ultraviolets est inefficace et le traitement par le chlore perd son efficacité ;

- La matière organique associée à la turbidité favorise la formation de biofilms dans le réseau et par conséquent, le développement de bactéries insensibles au chlore notamment.

2. Appareillage

La turbidité était déterminée par l'appareil de référence DR /890 HACH

8.5 La couleur

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement **[16]**.

La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration **[17]**.

8.6 La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est utilisée comme une mesure de la quantité d'oxygène équivalente à la teneur en matières organiques contenues dans un échantillon d'eau, susceptible d'être oxydées par un oxygénant énergétique par voie chimique. La détermination de la DCO est un critère d'appréciation de la pollution par les matières organiques. C'est un test rapide qui renseigne sur l'ensemble de la charge organique, qu'elle soit biodégradable ou non.

Pour déterminer la demande chimique en oxygène, l'échantillon est chauffé deux heures avec un oxydant puissant, le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate (Cr^{6+}) en ion chrome Cr^{3+} vert. Le réactif de la DCO contient en plus du dichromate de potassium des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur et le sel de mercure est utilisé pour précipiter les ions chlorures.
La demande chimique en oxygène est exprimée en milligramme d'oxygène par litre du milieu aqueux analysé : mg L^{-1} O_2.

8.7 Absorbance UV 254 nm

La mesure de l'absorbance à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons (carboxyliques, benzéniques…). Cette mesure de l'absorbance peut nous renseigner sur le contenu organique d'une eau, notamment la fraction aromatique.

L'absorbance (densité optique), lue sur un spectrophotomètre peut permettre une estimation de la teneur en substances humiques d'une eau naturelle (eau de surface) **[18]**.
Nous avons utilisé des cuves de 1 cm^3 en quartz sur un spectrophotomètre (Perkin-Elmer, Model Lambda 45 UV-Abs spectromètre).

8.8 Dosage des Nitrates

Les nitrates se trouvant naturellement dans les eaux proviennent en grande partie de l'action de l'écoulement des eaux sur le sol constituant le bassin versant. Leurs concentrations naturelles ne dépassent pas 3 mg /L dans les eaux superficielles et quelques mg/L dans les eaux souterraines. La nature des zones de drainage joue donc un rôle essentiel dans leur présence et l'activité humaine accélère le processus d'enrichissement des eaux en nitrates.

La teneur en nitrates est en augmentation ces dernières années, de l'ordre de 0,5 à1 mg/l/an, voire 2 mg/l/an dans certaines régions. Cette augmentation a plusieurs origines :
Agricole : agriculture intensive avec utilisation massive d'engrais azoté ainsi que rejets d'effluents d'élevage. Cette source représente les 2/3 de l'apport en nitrates dans le milieu naturel ; Urbaine : rejet des eaux épurées des stations d'épuration où l'élimination de l'azote n'est pas total et qui peuvent rejeter des nitrates ou des ions ammonium qui se transformeront en nitrates dans le milieu naturel.

8.9 Dosage des Nitrites

Les nitrites sont les sels de l'acide nitreux. L'acide nitreux est un acide instable de formule HNO_2. La formule de l'ion nitrite est NO^{2-}. La contamination des eaux souterraines et superficielles par les nitrates est un problème rencontré de plus en plus fréquemment. Les nitrates se transforment en nitrites et éventuellement en nitrosamines au niveau du tube digestif. La présence de nitrites dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement l'oxygène et entraîne ainsi des risques de méthémoglobinémie aiguë.

En outre, les nitrites sont très toxiques pour les poissons et souvent mortels. C'est la raison pour laquelle la teneur en nitrites dans l'eau potable est réglementée et, indirectement celle des nitrates en raison de leur capacité à se transformer en nitrites. Les concentrations guide et maximale admissibles dans les eaux destinées à la consommation humaine sont respectivement de 0,1 mg/L et 1 mg/L en nitrites. Une concentration à 1 mg/L est signe de pollution. Il convient alors de réaliser une analyse microbiologique. Compte tenu de la réutilisation des eaux usées en agriculture et/ou en pisciculture, il est important de déterminer la teneur en nitrites dans les eaux usées.

8.10 Dosage des Phosphores

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates.

L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation, le phosphore organique. Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparée analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique.

Suivant les cas, la teneur en phosphates peut être exprimée en mg/L de PO_4 ou de P_2O_5 1mg/L PO_4 = 0,747 mg/L P_2O_5 = 0,326 mg/L P **[17]**.

9 Dosage de l'acide humique par spectroscopie UV-visible

Le spectrophotomètre de type PERKIN ELMER- lambda 45, piloté par un ordinateur a été utilisé pour effectuer le dosage des solutions d'acide humique avant et après adsorption par le biochar et les compsites biochar-argile.



Figure II.16 *: Spectrophotomètre UV-VIS Lambda 45- type PERKIN ELMER*

Références bibliographiques

[1] Pritchard, M., Craven, T., Mkandawire, T., Edmondson, A. S., O'neill, J. G. (2010). A study of the parameters affecting the effectiveness of Moringa oleifera in drinking water purification. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, *35*(13-14), 791-797. http://doi:10.1016/j.pce.2010.07.020

[2] Tirtiaux A., Gibon V. (1997). La désodorisation... à la carte : Evolution technologiques et corps gras. *OCL. Oléagineux, corps gras, lipides*, 4(1),45-51.

[3] Bhutada, P. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Nemade, P. R., & Jain, R. D. (2016). Solvent assisted extraction of oil from Moringa oleifera Lam. seeds. *Industrial Crops and Products*, 82, 74-80. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.004

[4] Donald V., Judith G. V. (2016). Biochimie. 3 éme edn, *De Boeck*.

[5] Koolman, J., Röhm; K.H. (2004).Atlas de poche de biochimie. 3 éme edn, *Flammarion*.

[6] Hofmeister, F. (1888). Zur Lehrevon der Wirkung der Salze. *ArchivfÜrExperimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 24, 247.

[7] Okuda, T., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M. (1999) Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from Moringa Oleifera Seed. *Water Research*, 3, 3373-3378. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00046-9

[8] Gouttal, K. (2019). Conception de nouveaux coagulants a base d'argiles modifiées par des polymères de Fe-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées. *Université Djillali Liabès*, Sidi Bel Abbes.

[9] Bendou, S. and Amrani, M. (2014) Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay. Journal of Minerals and Materials Characterization and En-ginnering, 2, 404-413. https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.25045

[10] Ashiq, A., Sarkar, B., Adassooriya, N., Walpita, J., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Vithanage, M. (2019). Sorption process of municipal solid waste biochar-montmorillonite composite for ciprofloxacin removal in aqueous media. *Chemosphere*, *236*, 124384. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124384

[11] Afolabi, E. A., Akpan, U. G., Babalola, I. G., Ibeh, C. J. (2014). Production, characterization and activity test of activated carbon from Moringa seed husks for dyes removal. *Elixir International Journal, Elixir Chemical Engineering*, 72, 25506-25510

[12] Eberhart, J.P. (1997). Analyse structural et chimique des matériaux. *Dunod*.

[13] Malvern Instruments Ltd. (2013). Zetasizer nano manuel. *Mano*, 458(1.1)

[14] D.M. Barbano, J.L. Clark, C.E. Dunham, R.J. Flemin. (1990). Kjeldahl method for determination of total nitrogen content of milk : collaborative study. *Journal - Association of official analytical chemists*, 73 (6), 849-859. http://doi:10.1093/jaoac/73.6.849

[15] Gerhardt, C. (2021). Analyse de l'azote, la méthode de Johan Kjeldahl.

[16] Rejsek, F. (2002). Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques CRDP d'Aquitaine. Bordeaux (France).

[17] Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J.P., Chambon, P., Champsaur, H., Rodi, L. (2005) L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Ed Dunod, Paris.

[18] Petitjean, P., Gruau, G. (2005). Matière organique dans les eaux naturelles, dosage et problèmes inhérents. Formation relative à la pollution des rivières de bretagne par les Matières Organiques, Centre Armorication de Recherches en Environnement. France.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons les résultats de l'extraction, et de la purification de la poudre de Moringa et leur impact dans le traitement des eaux usées. La caractérisation des matériaux (PMO, biochar, composite biochar-MMT, composite PMO-MMT, charbon actif) obtenus par voie de synthèse est aussi rapportée et détaillée.

1 Extraction et purification de la protéine de Moringa

1.1 Effets des solvants sur l'extraction de l'huile

Le rendement de l'extraction de l'huile de Moringa est un paramètre déterminant, qui dépend du choix des solvants extracteurs, du rapport molaire, et de la température. Un mélange de solvants à diverses concentrations, a été utilisé, il s'agit des mélanges chloroforme : éthanol (C:E), et chloroforme : méthanol (C:M). Dans ces mélanges, on associe des solvants polaires (méthanol ou éthanol) avec un solvant peu polaire (chloroforme). On constate que l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la proportion de chloroforme de 1:1 à 3:1, et avec l'augmentation de la température de 80°C à 100°C, et qu'un chauffage excessif diminue le rendement. Cet effet est dû au mouvement accru du flux de solvant vers la poudre de Moringa placée dans la cartouche en papier.

Le rendement d'extraction optimum est obtenu par le rapport de solvant C:E (3:1) à 100°C avec un taux de 44,1 %, il est supérieur à celui obtenu par **Bhutada et al [1]** dans des conditions similaires. Les résultats sont présentés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1. *: Rendement d'huile obtenue à divers rapports des solvants*

Solvent	Temperature (C°)	Oil yield (%)
C : E (1 :1)	80	11.2
	100	24.2
	110	22.3
C : E (2 :1)	80	33.6
	100	41
	110	39.5
C : E (3 :1)	80	40.5
	100	44.1
	110	41
C : E (4 :1)	80	35.2
	100	37.8
	110	36.7
C : M (1 :1)	80	7.8
	100	18.6
	110	16.5
C : M (2 :1)	80	35
	100	38
	110	36.2
C : M (3 :1)	80	32.3
	100	39.8
	110	34
C : M (4 :1)	80	29.5
	100	35.9
	110	31.2

1.2 Effet des solvants sur l'extraction du coagulant de Moringa

En vue de déterminer le solvant extracteur potentiel de l'agent coagulant PMO**,** nous avons testé deux solvants: l'eau distillée et une solution de NaCl 1M. Les essais ont porté sur l'élimination de la turbidité des eaux usées. On remarque qu'une dose de 20 ml/L, d'extrait par NaCl 1M pouvait coaguler efficacement plus de 92 % de la turbidité initiale, alors que le solvant eau distillée n'en élimine que 56 %. Les performances des propriétés coagulantes des solutions salines ont été démontrées et prouvées par rapport aux propriétés extractives du solvant eau **[2]**. La performance de l'efficacité du NaCl en tant qu'extrait est apparemment due au mécanisme de relargage des protéines dans lequel un sel augmente les dissociations protéine-protéine et la solubilité des protéines à mesure que la force ionique du sel augmente **[3]**.

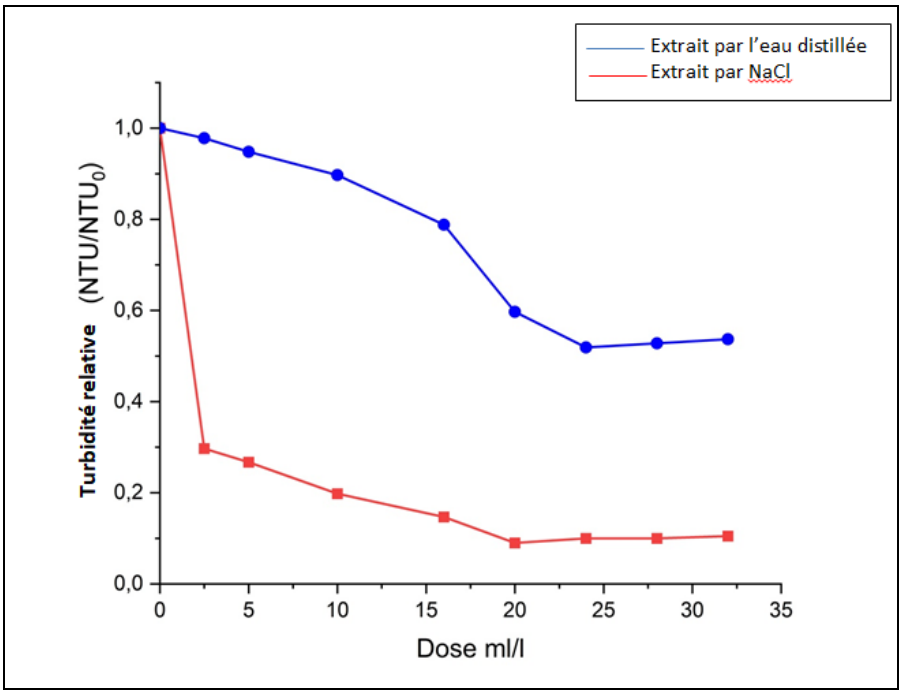


Figure III.1: *Élimination de la turbidité par les extractants H_2O et NaCl*

2 Caractérisation de la protéine de Moringa

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser la protéine de Moringa, ces techniques sont liées aux groupes fonctionnels (IRTF), aux phases cristallines (DRX), à la morphologie et porosité (MEB), à la composition élémentaire ponctuelle (EDX) et à la charge de surface, (zétamétrie).

2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres Infrarouge des composés MO, MOD et PMO sont représentés sur la **figure III.2**. On note un déplacement de certains pics et une disparition d'autres pics, dus à l'extraction de l'huile et à la purification de la protéine de MO (PMO). Les mêmes remarques sont rapportées par les auteurs **(Nonfodji et al., 2020 ; Kebede et al., 2019) [4,5]**. On observe une large bande à 3292 cm^{-1}, elle est associée à la vibration d'élongation des groupements N-H présents dans les protéines, les acides gras, les glucides (cellulose et hémicellulose) et la lignine **[5]**. Le spectre de MO montre deux pics intenses à 2923 et 2854 cm^{-1} dus à la vibration d'élongation symétrique-asymétrique des groupes CH et CH_2 méthyle dans les

acides gras. L'intensité de ces pics est réduite dans le PMO et le MOD en raison de l'extraction de l'huile. Le pic intense à 1745 cm^{-1} a été attribué à la vibration d'élongation du groupe carbonyle C = O des acides carboxyliques et des esters présents dans le MO brut. Les pics d'absorption observés à 1653, 1547 et 1240 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de C=O dans l'amide I, CN et à la liaison NH dans l'amide II et CN dans l'amide III, respectivement, confirmant la structure d'une protéine dans les graines de Moringa oleifera **[6]**. Le pic à 1468 cm^{-1} correspond à la flexion symétrique du groupement methyliques CH_3. Les pics à 1060 cm^{-1}, 800 cm^{-1} sont caractéristiques de l'absorption C-O-C, bandes typiques des polysaccharides. Ces fonctionnalités peuvent former des liaisons peptidiques et protéiques de type N-H avec des colloïdes organiques dans l'eau, leur permettant de coaguler et de s'agréger plus facilement.

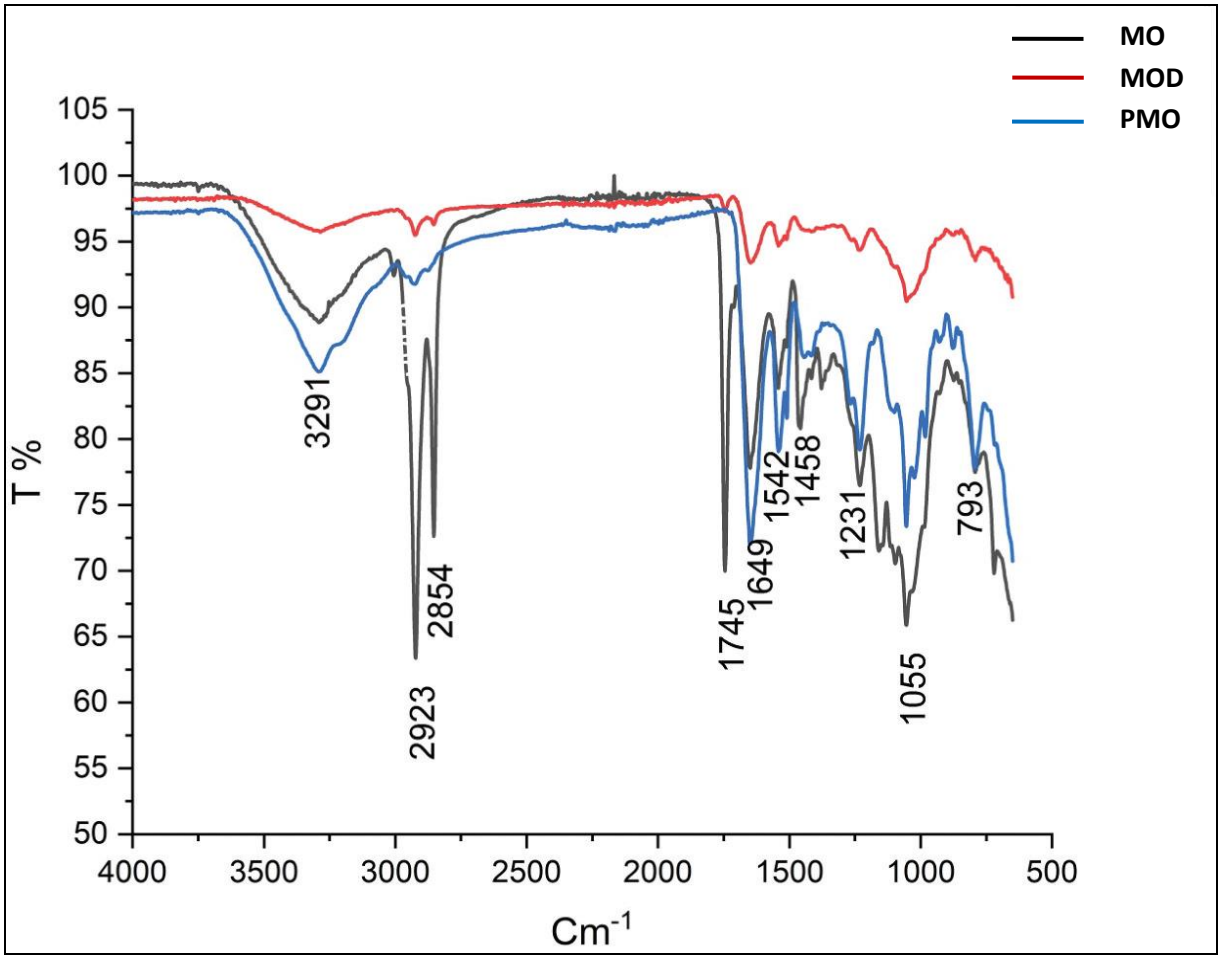


***Figure III.2**:Spectres infrarouges de MO, MOD, et PMO*

2.2 Analyse par DRX

Pour illustrer la cristallinité de la protéine de Moringa isolée, nous avons reproduit sur le même diffractogramme le spectre X de la protéine (a), celui de la graine dégraissée (b), et celui de la poudre de Moringa (c) (**Figure III.3)**. Le diffractogramme X de la poudre des graines (c) présente deux larges bandes à 2θ = 10° et 2θ = 20°, il reflète la présence d'une grande quantité d'huile et de protéines et montre la semi-cristallinité du matériau. En effet selon **Padhiyar et al. [7]**, les principaux composants des graines sont les protéines et l'huile (environ 69 % en poids). Selon ces auteurs, les pics sont étroitement liés à la diffraction d'acides aminés autour d'autres groupes fonctionnels protéiques, reflétant l'effet d'une substance plus amorphe ou semi-cristalline.

Les pics (b) et (c) présentent la même forme avec toutefois une intensité du pic (a) légèrement plus élevée. Pour la poudre de la protéine isolée (a), le diffractogramme montre deux pics, l'un à 2θ = 31,65°, l'autre à 2θ = 40,81°. On note une croissance et un déplacement du pic vers 2θ = 31,65°. Le diffractogramme est plus fin et mieux résolu, montrant une phase cristalline de cette protéine comparativement aux autres diffractogrammes (b) et (c) des graines brutes et du MOD. Le pic à 2θ = 40,81 est attribué au cristal de NaCl utilisé pour la séparation des protéines.

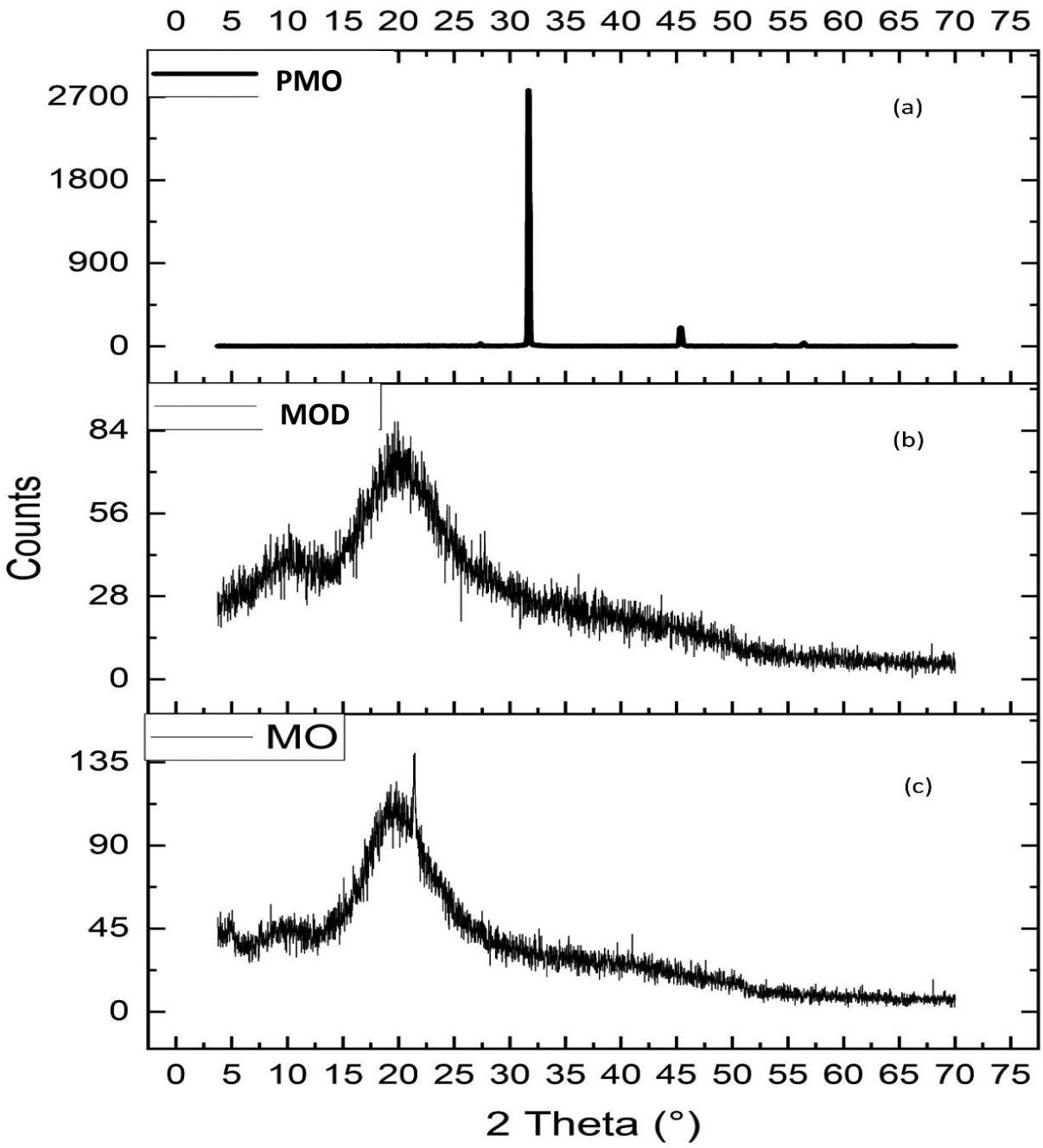


***Figure III.3**:Diffractogrammes de MO, MOD, et PMO*

2.3 Analyse par microscopie MEB

Les **figures III. 4** (a) et (b) montrent deux images MEB pour le composé MO brut et la poudre PMO, avec les changements de morphologie avant et après extraction. On observe une structure plus hétérogène de la texture et une porosité plus élevée de la poudre PMO. Cet état de surface confère à la poudre PMO une plus grande affinité pour la liaison des colloïdes par adsorption physique ou chimique.

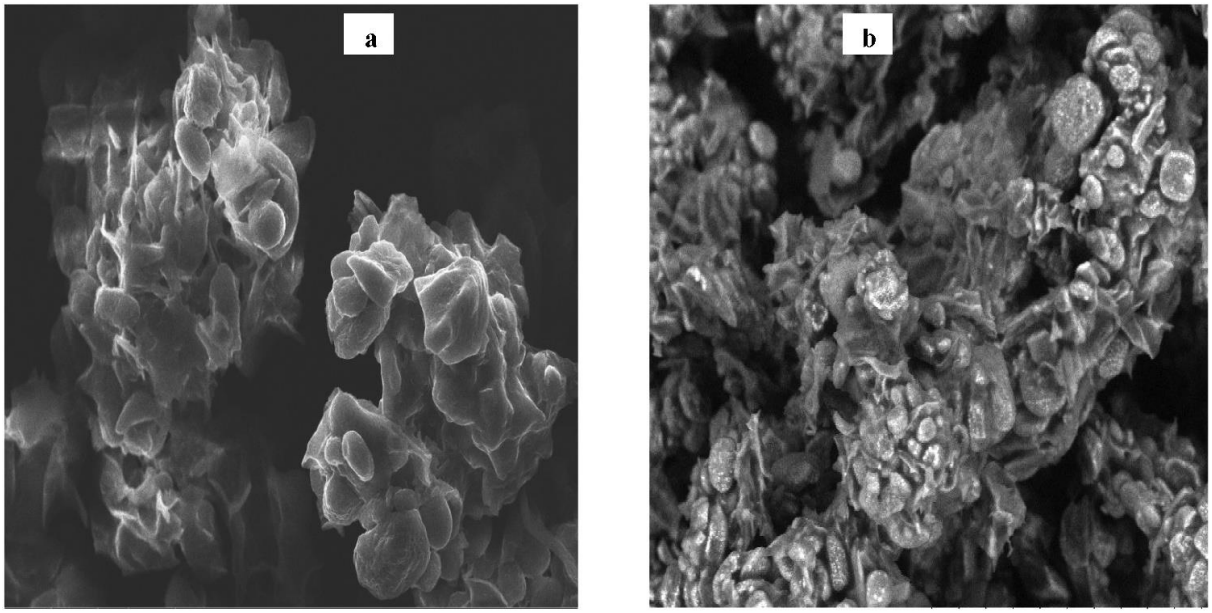
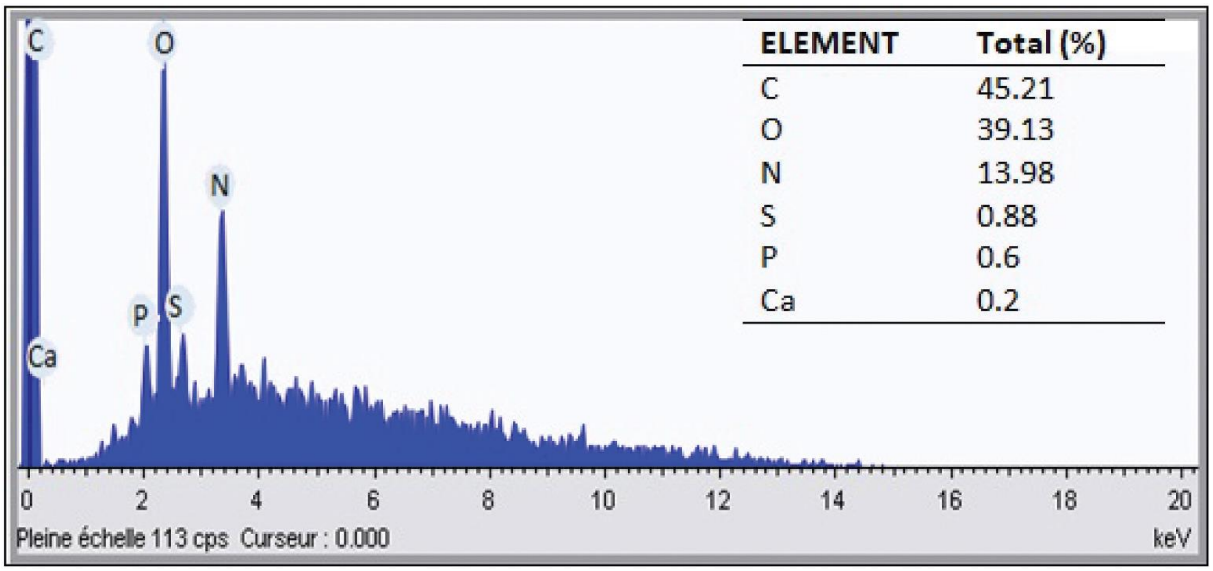


***Figure III. 4** : Images MEB pour MO (a) et PMO(b)*

2.4 Analyse par EDX

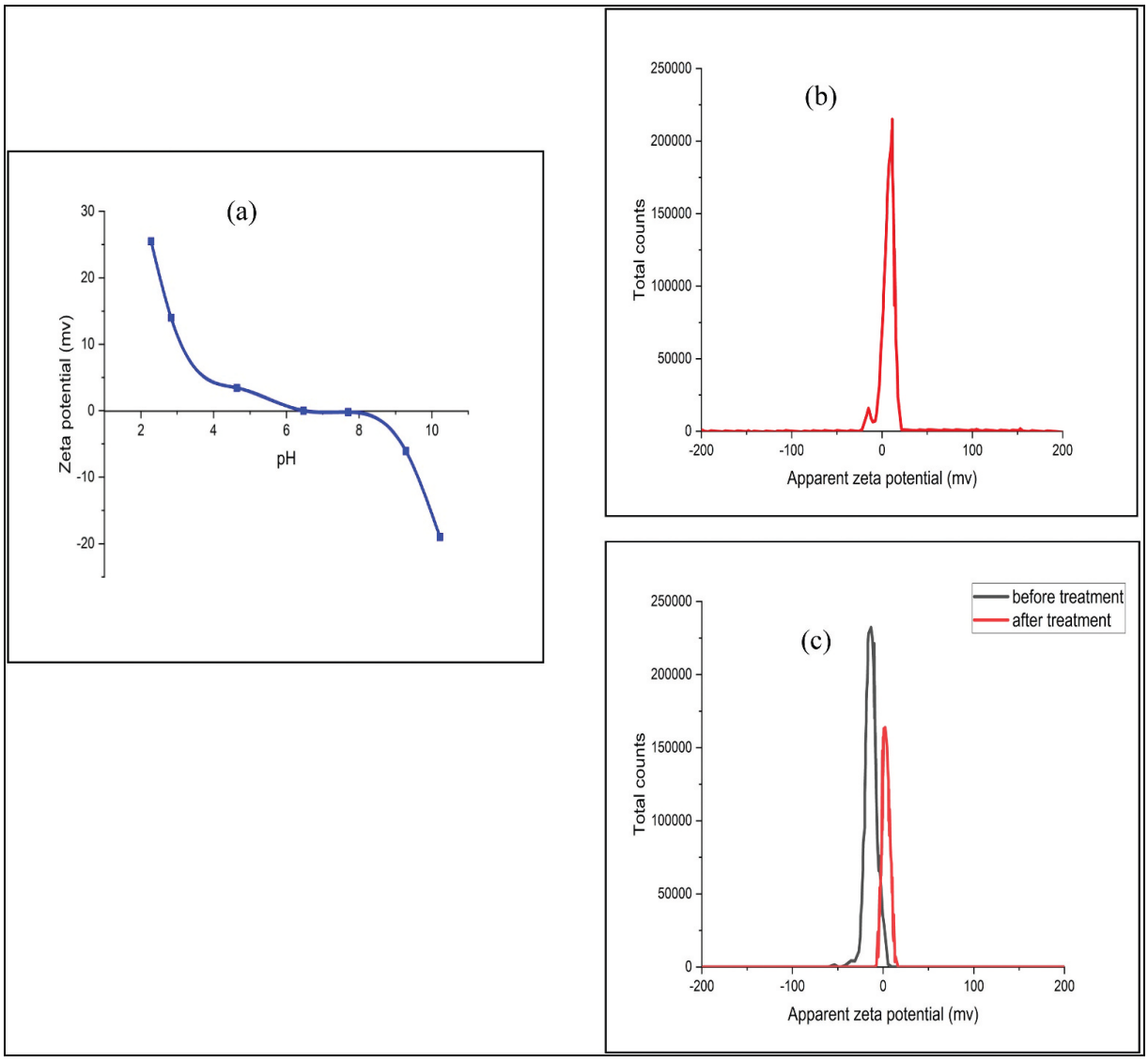
L'analyse par énergie dispersive sélective permet de déterminer la composition chimique sur une surface donnée. L'analyse EDX du PMO révèle un pourcentage massique élevé de carbone (45,21%), d'oxygène (39,13%) et d'azote (13,98%), et un faible pourcentage de S (0,88%), de P (0,6 %) et de Ca (0,2 %), qui sont tous des composants essentiels de la matière organique **figure III.5**. La teneur élevée en protéines est également liée à la présence de carbone, d'oxygène et d'azote, qui contribuent à l'efficacité du matériau dans le processus de coagulation/floculation **[8]**.



***FigureIII.5** : Résultats d'analyse par EDX*

2.5 Mesures du potentiel Zêta

Les protéines sont un type de polymère appelé polymère amphotère. Les charges positives dans le milieu acide sont déterminées par la protonation des groupes NH_2 dans les chaînes latérales de l'arginine, de l'asparagine et de la glutamine ; en revanche, les charges négatives en milieu alcalin sont déterminées par la dissociation des groupes -COOH dans ces chaînes **[9]**. La **figure III.6** (a) montre le potentiel zêta de la dispersion aqueuse de la poudre PMO en fonction du pH initial de la solution. Le point isoélectrique est compris entre les pH 6,49 et 7,5, dans cet intervalle, le potentiel zêta était proche de zéro (−0,208mV). La **figure III. 6** (b) montre que le PMO présentait des valeurs de potentiel zêta négatives et positives dans la plage [(−19) - (+25,49)] mV. Ces valeurs indiquent un niveau inférieur de stabilité de la dispersion, ce qui implique que le PMO a une grande capacité d'agglomération et de floculation. La réduction du potentiel zêta des eaux usées de -16 mV avant traitement à -1,18 mV après traitement; prouve l'efficacité de la protéine coagulante cationique du MO **Figure.III.6**(c). Ainsi, lorsque le potentiel zêta s'approche de zéro, la coagulation, l'adsorption et la neutralisation des charges sont les mécanismes responsables de l'instabilité des colloïdes négatifs dans les eaux usées; leur élimination rapide est assurée par sédimentation et filtration granulaire **[10,11]**.



FigureIII.6:*(a) le potentiel zêta de la dispersion aqueuse de PMO en fonction de pH, (b) le potentiel zêta de la dispersion aqueuse de PMO, (c) le potentiel zêta de l'eau usée avant et après traitement.*

2.6 Détermination de la teneur totale en azote des protéines (Méthode de Kjeldahl)

Une série d'expériences a été réalisée pour caractériser la nature protéinique de l'agent coagulant PMO. La teneur totale en protéines estimée par la méthode de Kjeldahl a donné une valeur de 91,92 g/100 g. **Dezfooli et al. [12]** qui ont étudié la purification d'une protéine coagulante intrinsèquement désordonnée à partir de graines de Moringa oleifera dégraissées, ont rapporté une protéine pure à 94 % d'environ 7 kDa après traitement thermique. Cette

concentration élevée obtenue à partir de graines dégraissées réduit la dose de PMO nécessaire pour éliminer la turbidité.

3 Caractérisation du biochar et du composite biochar- MMT

3.1 Analyse DRX

L'analyse des échantillons a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre PROTO AXRD fonctionnant à la longueur d'onde Kα du cuivre (λ=1,54059) sous une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA. La durée d'exposition est de 2h.

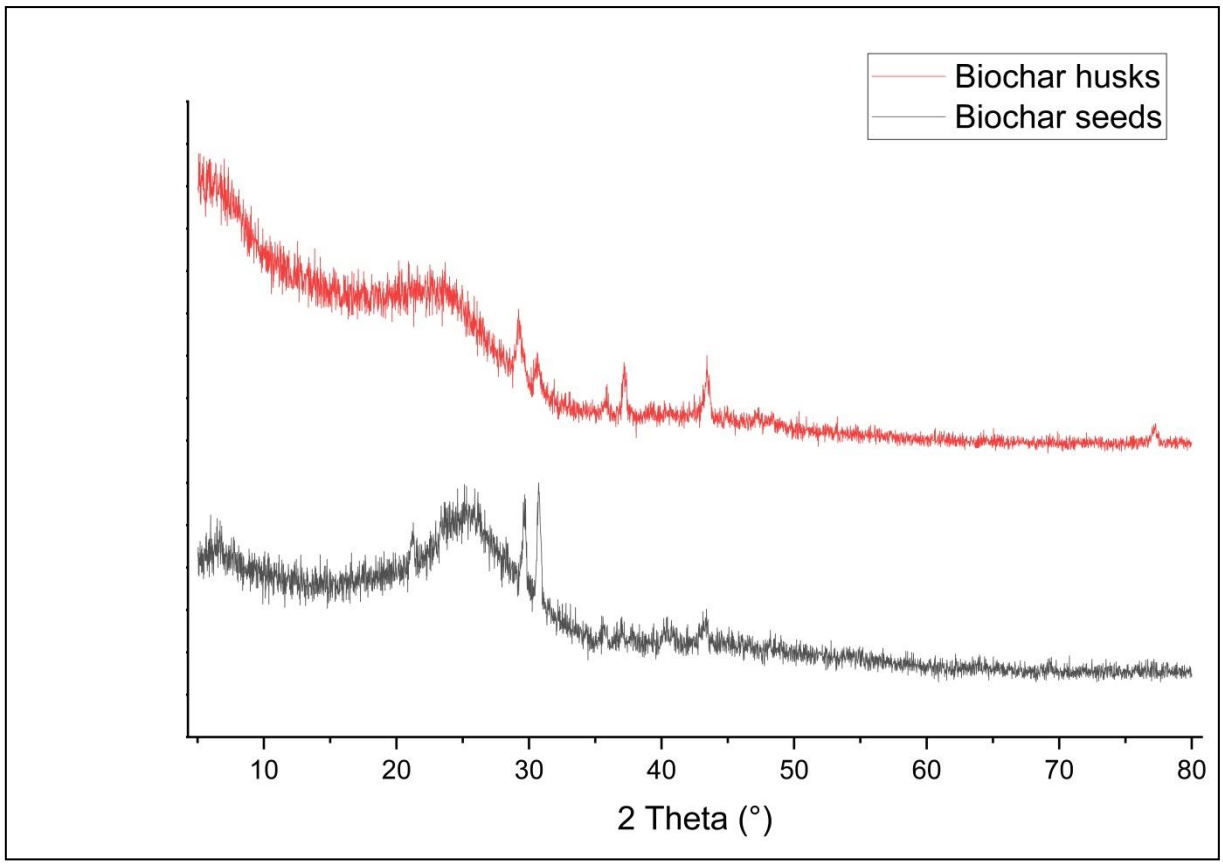


***Figure III.7**: Diffractogrammes des biochars*

La cristallinité du biochar issue de l'écorce (coque) et celle du noyau des graines du Moringa ont été déterminé par DRX, les spectres X sont illustrés sur la **figure III.7**. Les deux diffractogrammes montrent différentes pics. Le dépouillement du spectre X du biochar de l'écorce montre 6 pics pointues à 2θ égale à 29.18°, 30.65°, 35.83°, 37.20°, 43.51°, 77.24°, il confirme la structure carbonée cristalline du biochar.

Pour le biochar issue des noyaux des grains de Moringa le spectre X montre 3 pics distincts. Un pic large à 25.07˚ du à la structure amorphe du biochar et à la morphologie graphitique du carbone. En plus deux pics pointus apparaissent à 29.77˚ et 30.70˚ ; ils sont dus à la précipitation du carbonate $CaCO_3$.

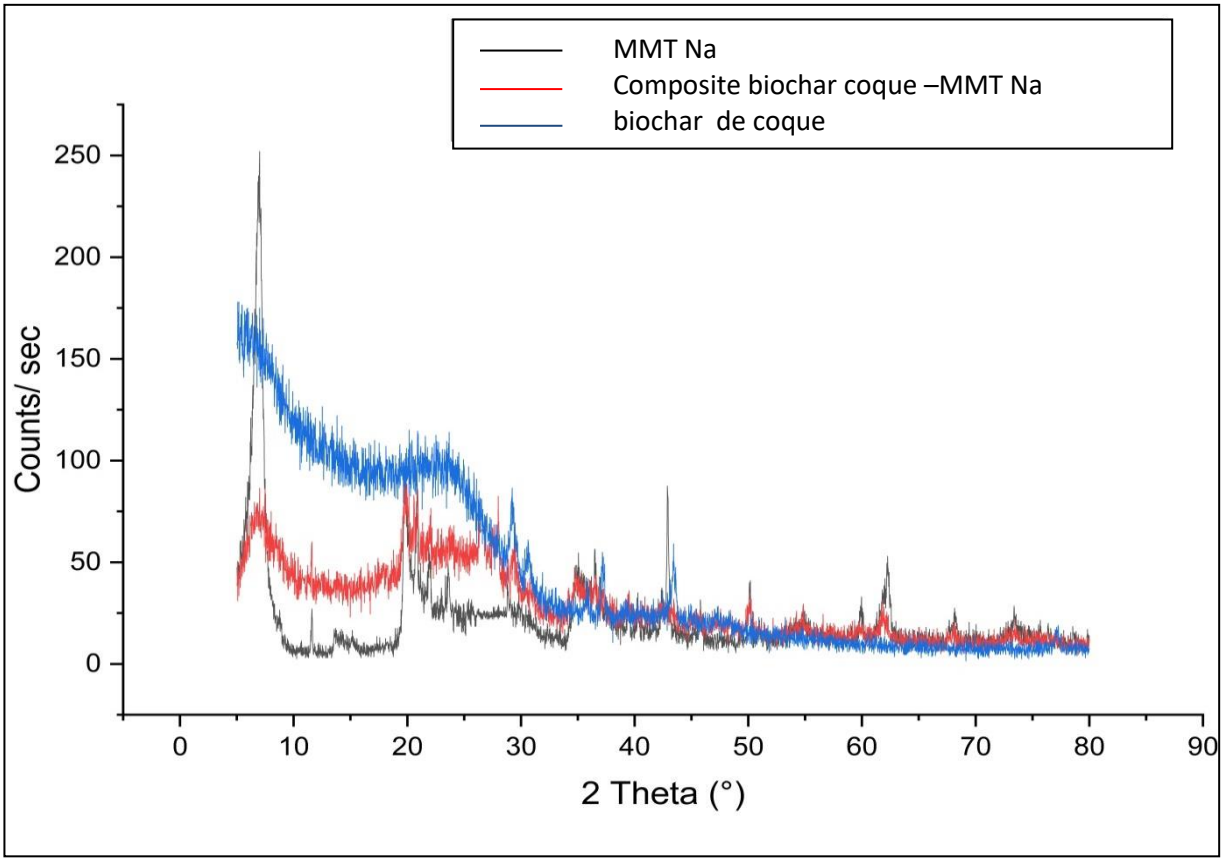


Figure III.8 *: spectre RX des matériaux : montmorillonite (MMT Na), biochar et composite*

Les diffractogrammes de la montmorillonite Na (MMT Na), du biochar issue de l'écorce des graines de Moringa et du composite biochar- MMT Na sont présentés sur la **figure III.8.**

Pour le biochar, le spectre X montre une structure semi-cristalline avec des pics à 2θ: 29.18°, 30.65°, 35.33°, 37.20°, 43.51°caractéristiques des divers groupements fonctionnels présents dans sa structure.

L'examen de spectre a montré aussi la bonne purification de la MMT Na avec une disparition des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à 2θ= 26,7°, et une distance basale d_{001} à 2θ=7.07° qui correspond à une distance interfoliaire d_{001} =12.49Å.

Le diffractogramme du composite biochar- MMT Na, montre 8 réflexions majeures aux angles 2θ (6.78°, 11.57°, 19.79°, 20.82°, 34.95°, 36.52°, 54.84°). Toutes les réflexions de la MMT sont ainsi présentes dans le composite biochar- MMT Na. Le pic observé à 2θ=6.78° correspond à une distance basale d_{001} 13.02 A°.

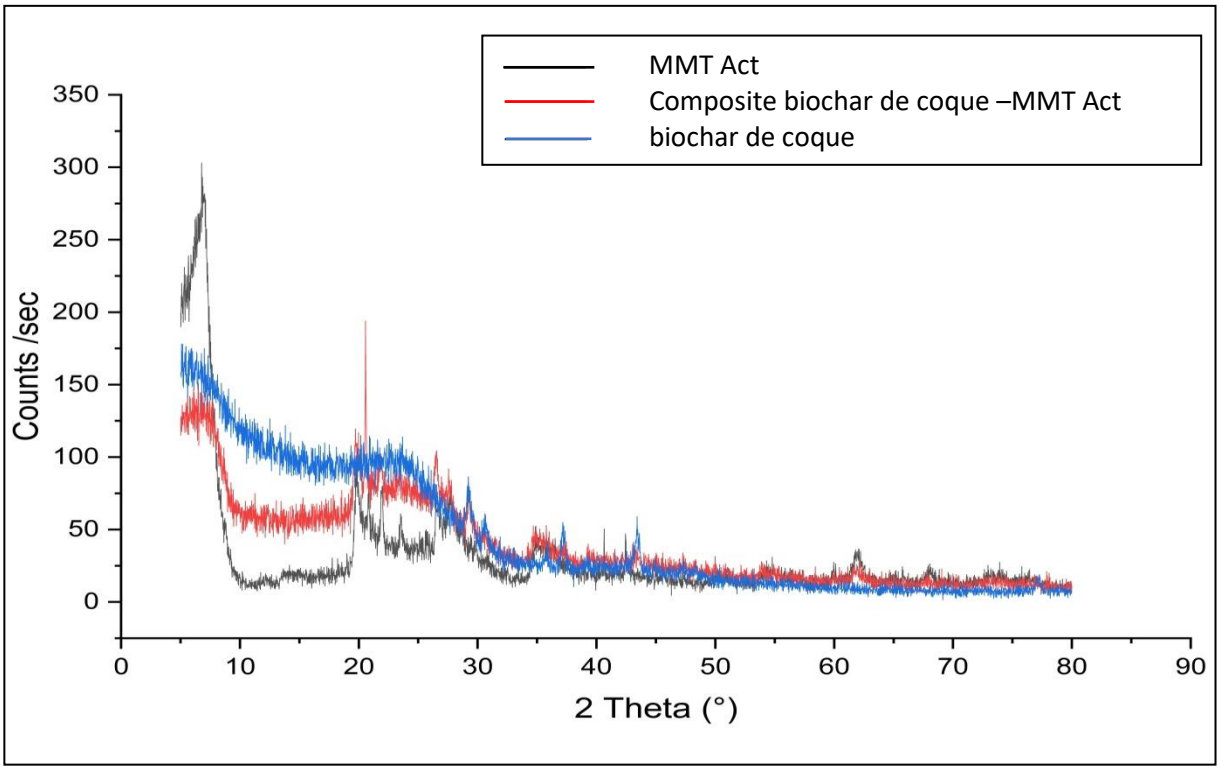


***Figure III.9** : spectre RX des matériaux : MMT Act, biochar et composite*

Les diffractogrammes du MMT Act, du biochar issue des coques des graines de Moringa et de composite biochar- MMT Act sont illustrés sur la **figure III.9.**

L'examen du spectre X de l'argile activée a montré que le traitement par l'acide H_2SO_4 n'affecte pas la structure de l'argile (montmorillonite); les pics caractéristiques de l'argile activée apparaissent clairement sur le diffractogramme du composite biochar-argile. On observe quatre pics caractéristiques de l'argile qui pointent à 6.61°(d_{001}= 13.36 A°), 19.87°, 20.56°, 34.95°, ce qui a permis d'identifier sans ambiguïté l'argile sur la matrice du biochar.

On note en plus une augmentation de la distance basale du composite biochar- MMT Act (d_{001} =13,36 Å) par rapport à celle de l'argile activée seule (d_{001} =12,93 Å).

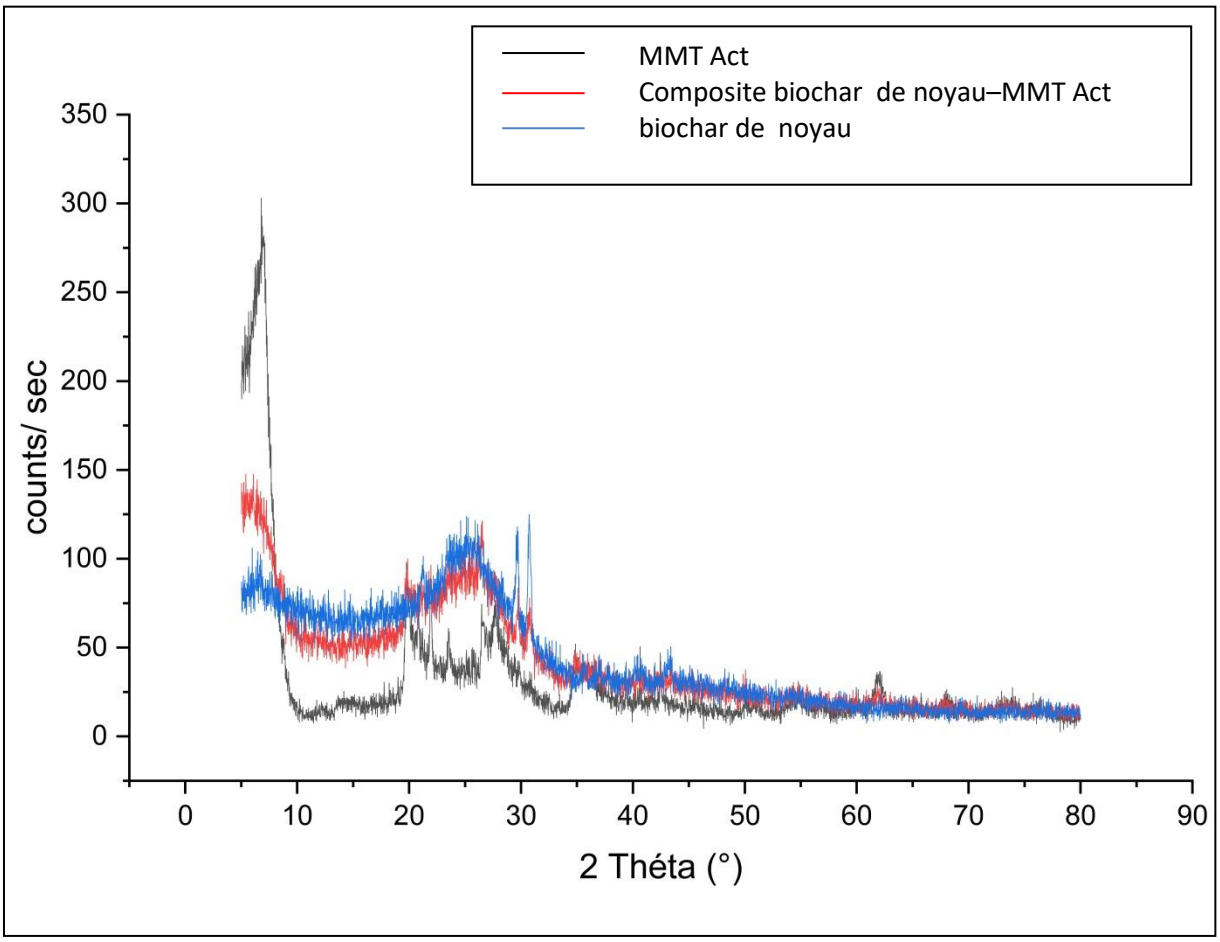


Figure III.10 *: spectre RX du MMT Act, biochar et composite*

Le diffractogramme du composite biochar de noyau-MMT Act présente des pics à 2θ= 19.74°, 29.77° et 30.80°, ces pics caractéristiques de la montmorillonite confirment l'adhésion de l'argile dans la matrice du biochar.

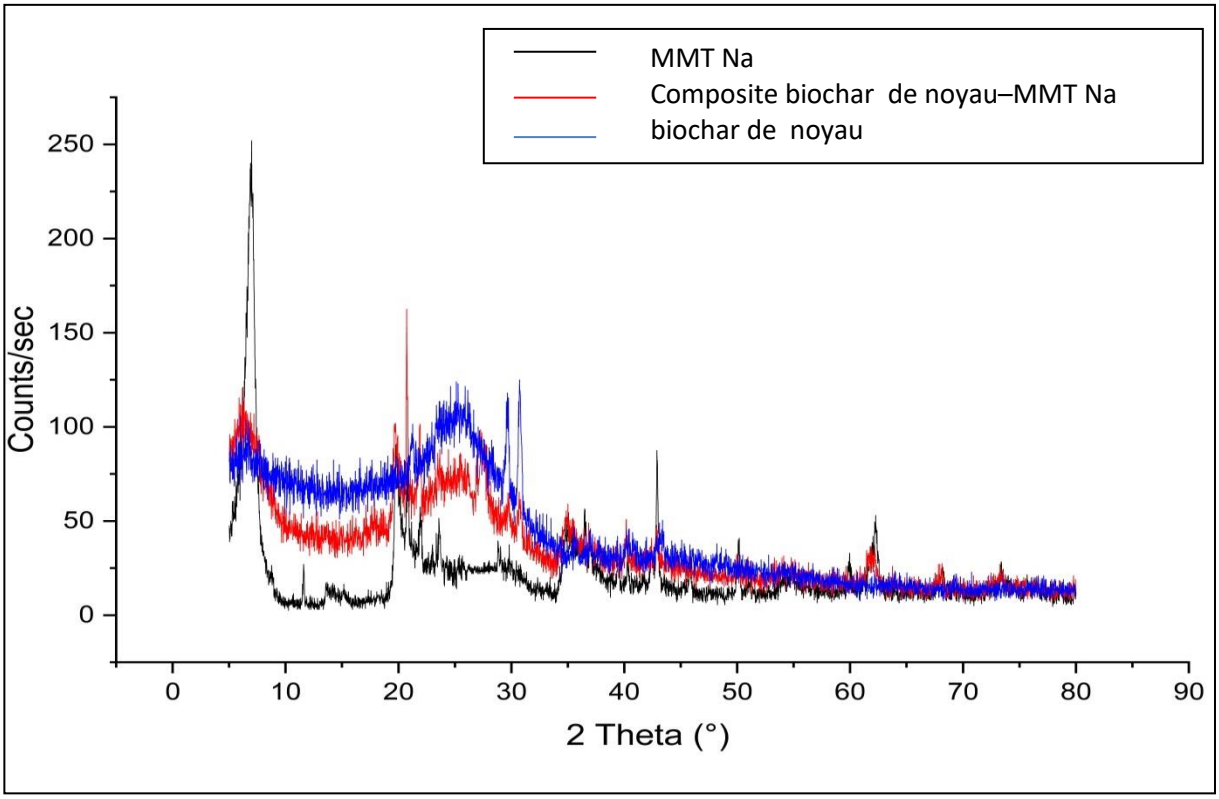


Figure III.11 *: spectre RX du MMT Na, biochar et le composite*

Le diffractogramme du composite biochar de noyau-MMT-Na, montre des pics caractéristiques de la montmorillonite à 2θ= 19.64˚, 29.77˚ et à 34.90˚,40.24˚et 61.90˚**,** ils confirment l'adhésion de l'argile dans la matrice du biochar.

3.2 Spectroscopie infrarouge

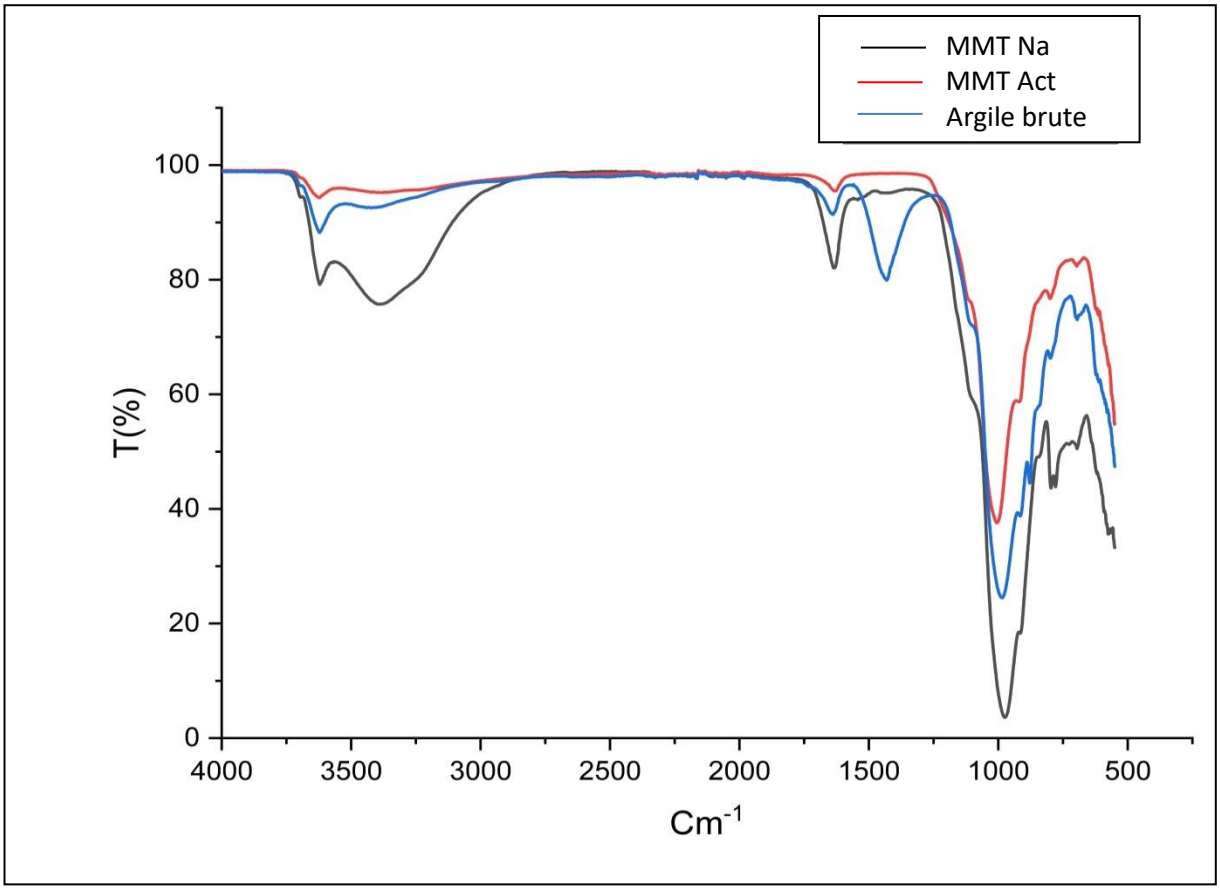


***Figure III.12** : spectres infrarouge du MMT Na, MMT Act et l'argile brute*

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution, elle permet aussi de suivre les changements structuraux au cours de la préparation de l'argile sodique durant l'activation par acide sulfurique. Le spectre IR de l'argile brute est pris comme référence pour interpréter d'éventuelles modifications structurales au niveau des argiles préparées.

Le spectre IR, **figure III.12**, laisse apparaitre une bande d'absorption centrée sur 3620 cm^{-1} due aux vibrations de valence des groupements OH et une autre à 915 cm^{-1} due aux vibrations de déformation des hydroxyles OH ; ces vibrations sont liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) **[13]**. La large bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} et la bande de déformation à 1630 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation de l'argile.

Les bandes d'adsorption de 1000 à 500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyles et la bande intense observée à 1030 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan.
Les bandes vers 840 et 870 cm^{-1}, caractéristiques de la couche octaédrique, sont attribuées respectivement à [Mg, Al-OH] et [Fe, Al-OH].

La bande centrée à 1478 cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du groupement CH_2, ceci indique la présence du groupement organique dans l'argile. La disparition de cette bande dans les spectres de l'argile activée et de l'argile sodée indique la bonne purification de l'argile.

On constate en plus que l'acide sulfurique, attaque la structure lamellaire de l'argile et conduit à une diminution de l'intensité de la bande vers 3620 cm^{-1}, caractéristique de la liaison [Al-OH-Al], d'où la libération progressive des ions Al^{3+}. L'argile sodée (MMT-Na) présente un caractère hydrophile, confirmé par la bande 2500–3800 cm^{-1}, ce caractère est moins apparent au niveau de la MMT activée.

Les **figures III.13, III.14,** montrent les spectres infrarouge de biochar et les composites.

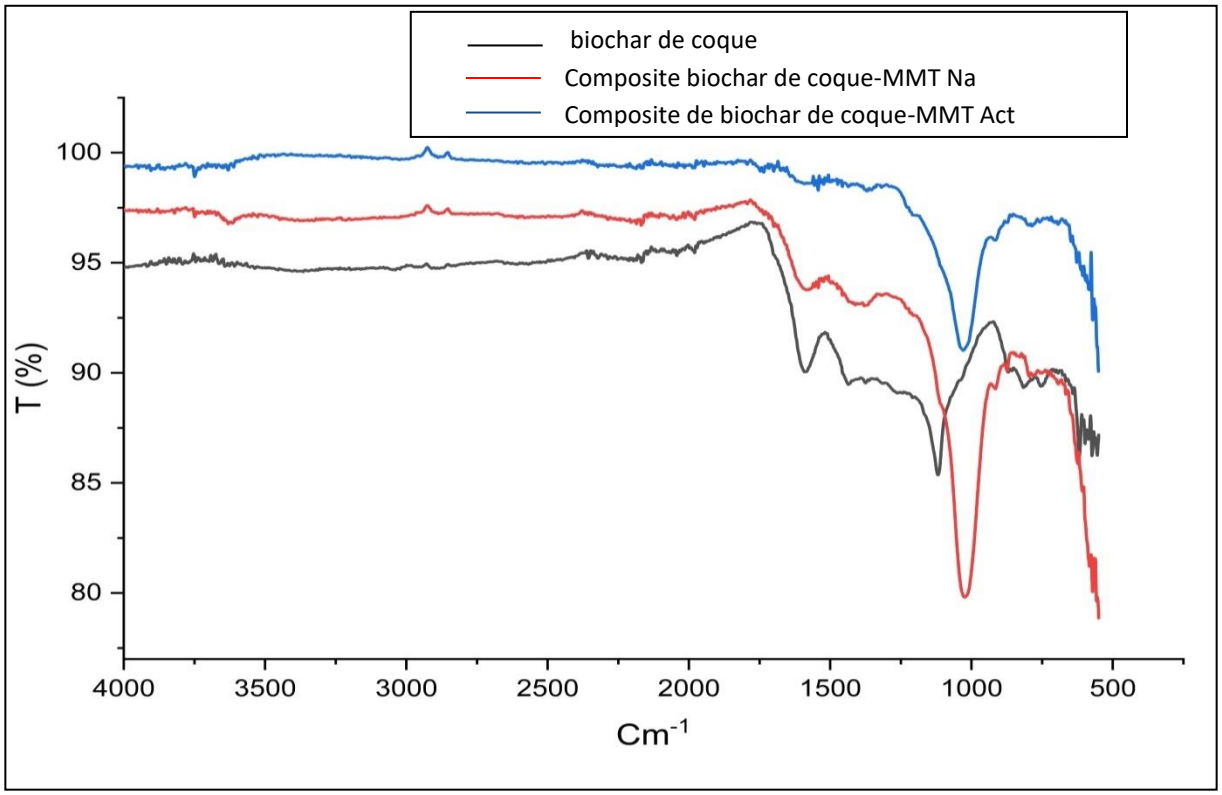


***Figure III.13** : spectres infrarouge du biochar de coque, et les composites biochar-MMT ACT ou MMT Na*

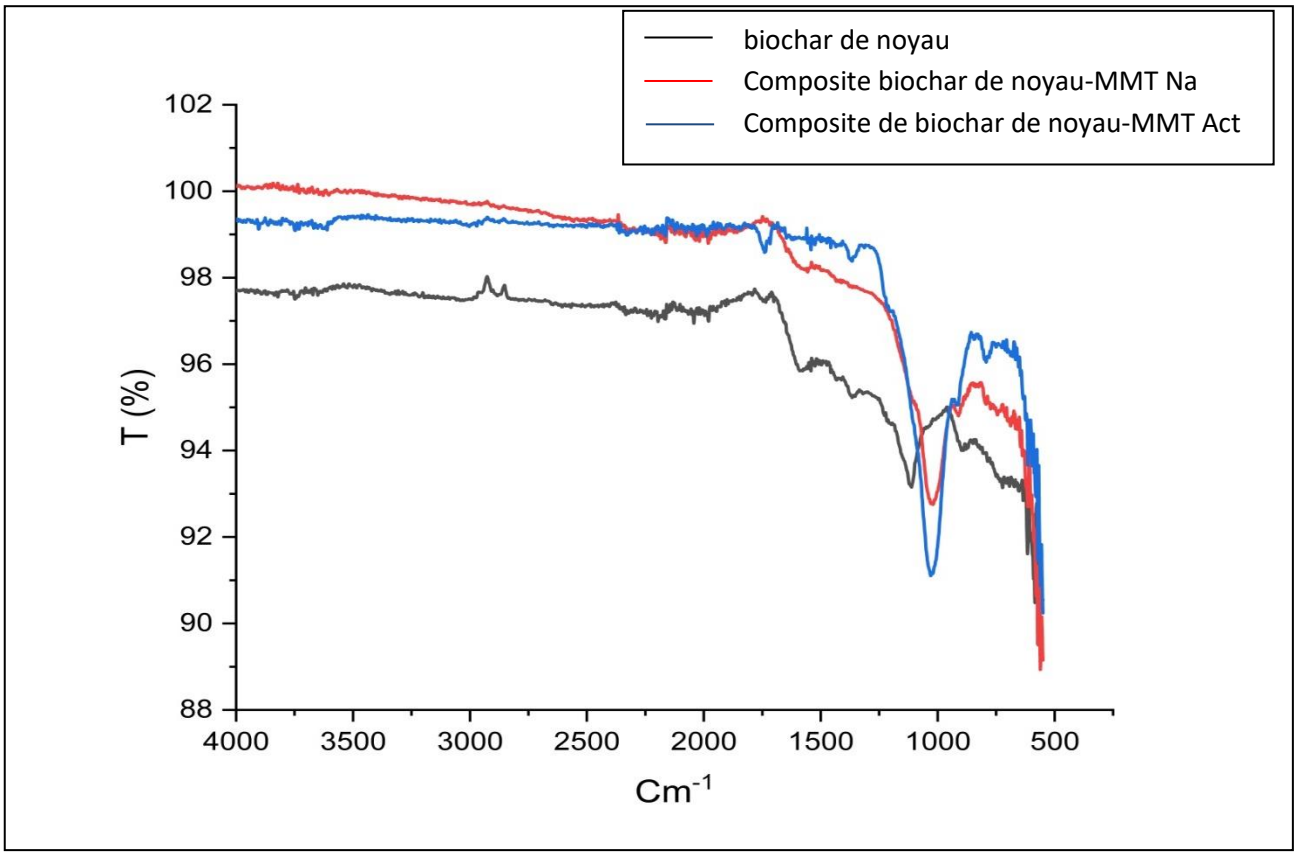


Figure III.14 *: spectres infrarouge du biochar de noyau, et des composites biochar-MMT Act ou MMT Na*

La bande intense du spectre de MMT Na située à 3630 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique de la montmorillonite. Une bande OH peu intense située à 3407cm^{-1} implique la vibration d'élongation des molécules d'eau. Dans le spectre du composite biochar-MMT, ces bandes ont disparu en raison de l'élimination des groupements OH lors de la synthèse du composite.

De plus les bandes de déformation Si-O et Al-OH apparaissent entre 1010 et 915 cm^{-1}, avec un épaulement à 1010 cm^{-1}. Cette bande est décalée dans le spectre du composite biochar-MMT (1032 cm^{-1}) à cause de l'encombrement stérique crée lors de la synthèse du composite, l'intensité de cette bande est réduite de manière significative.

La bande à 1604 cm^{-1} dans le spectre de l'argile est apparue en raison de la vibration de valence des groupes hydroxyles. Toutefois, l'intensité de cette bande est réduite dans le composite indiquant par là une diminution de la quantité d'eau adsorbée.

La bande à 1423 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=C aromatiques et aux vibrations de valence des liaisons C-H aliphatiques du biochar.

3.3 Caractérisation du biochar et des composites biochar-MMT par MEB/EDX

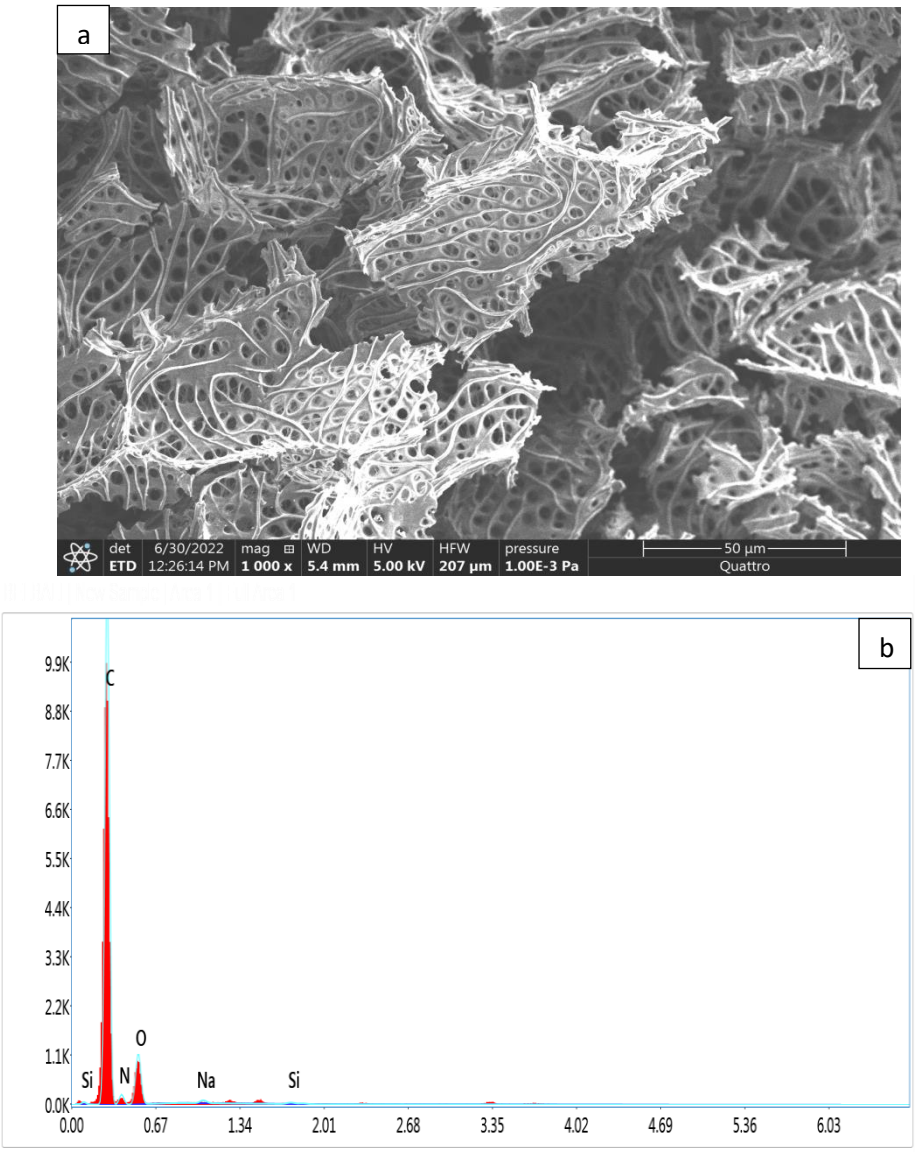


Figure III. 15 *: analyse du biochar par a) image MEB, b) spectre EDX*

Tableau III.2. : *Analyse par EDX du biochar*

Element	Weight %	Atomic %
C	76.14	80.49
N	7.11	6.44
O	15.95	12.66
Na	0.53	0.29
Si	0.27	0.12

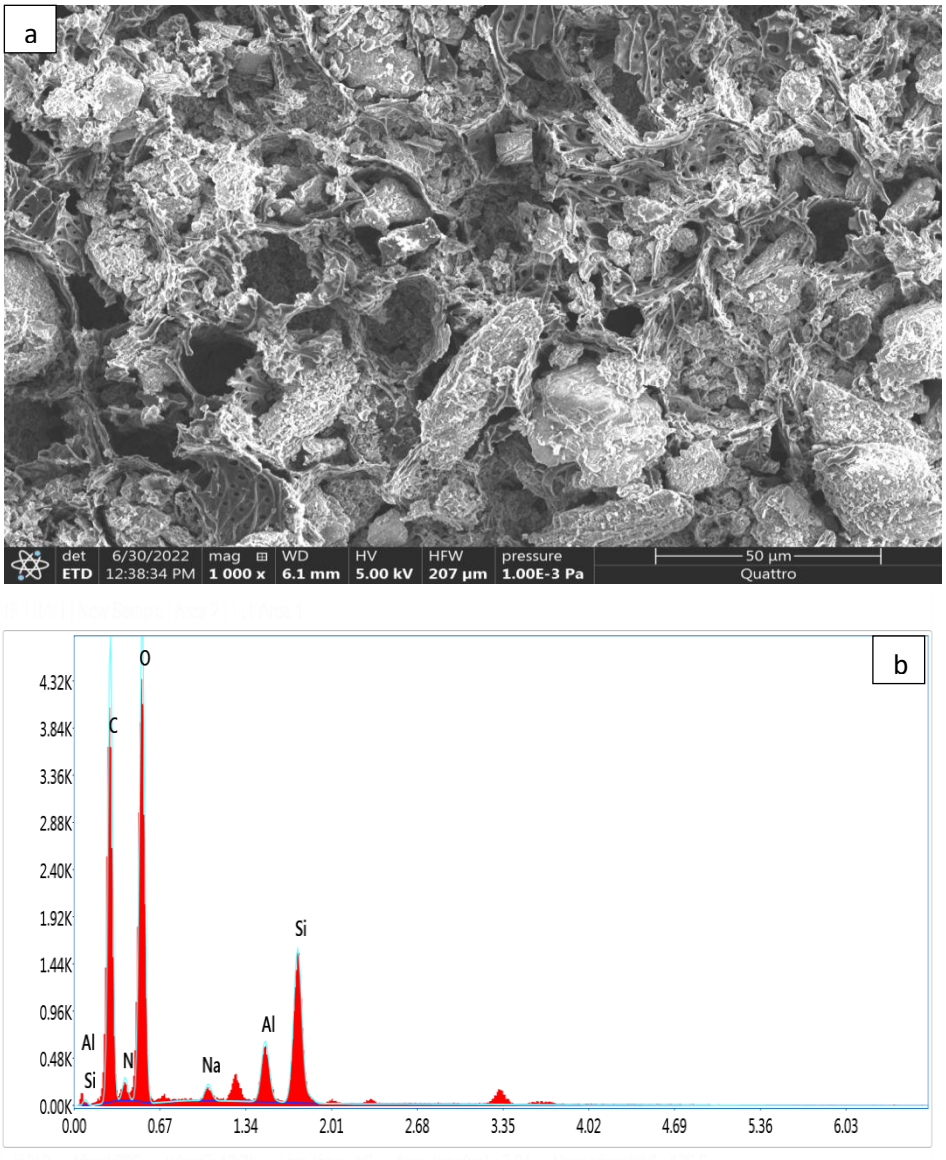


Figure III. 16 *: analyses du composite biochar- MMT Act par a) image MEB, b) spectre EDX*

Tableau III.3. : *Les éléments analysés par EDX du composite biochar-MMT Act*

Element	Weight %	Atomic %
C	43.15	53.00
N	3.70	3.90
O	37.73	34.79
Na	1.13	0.72
Al	3.72	2.03
Si	10.57	5.55

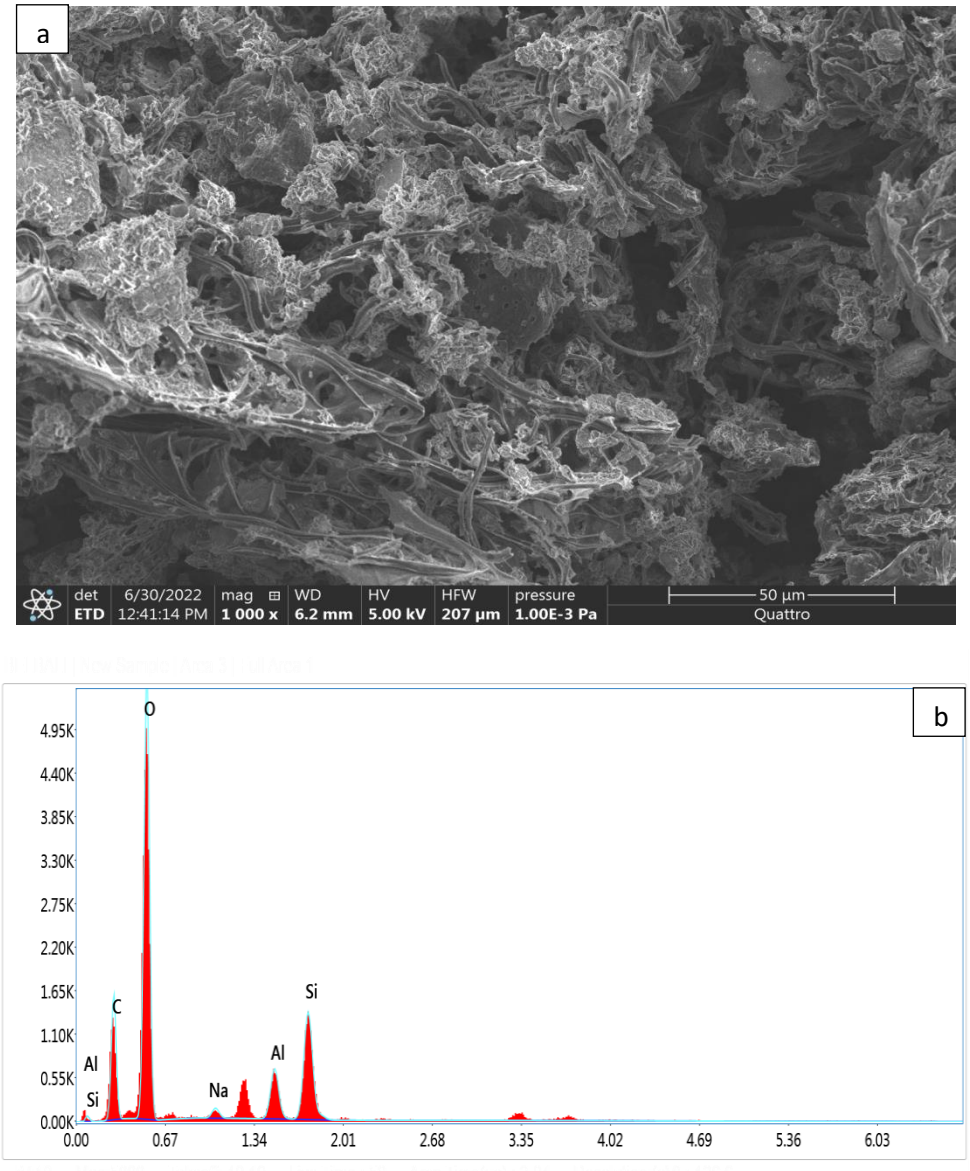


Figure III. 17 *: analyses du composite biochar- MMT Na par a) image MEB, b) spectre EDX*

Tableau III.4. : *Composition chimique par EDX du composite biochar-MMT Na*

Element	Weight %	Atomic %
C	27.02	35.97
O	51.65	51.60
Na	1.27	0.88
Al	5.88	3.49
Si	14.18	8.07

D'après les images MEB, le biochar présente une structure poreuse avec une morphologie pis ou moins irrégulière en raison de la décomposition et de la volatilisation de la matière première. De plus une structure fibreuse apparait due de la structure cellulosique. Dans les composites biochar- MMT, la structure feuilletée qui est une caractéristique distinctive de la MMT et qui n'était pas présente dans le biochar, se manifeste par son aspect en forme de plaque à la surface des composites.

Les analyses EDX démontrent que les composites biochar-MMT sont constitués de Silicium provenant de la MMT, d'oxygène provenant des nombreuses fonctions oxygénées et de carbone provenant du biochar. On remarque aussi la présence de l'aluminium en faible quantité provenant de la MMT.

3.4 Evaluation de la surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption enregistrés sur le biochar et sur les composites biochar-MMT sont illustrées sur les **figures III. 18, III. 19 et III. 20**.

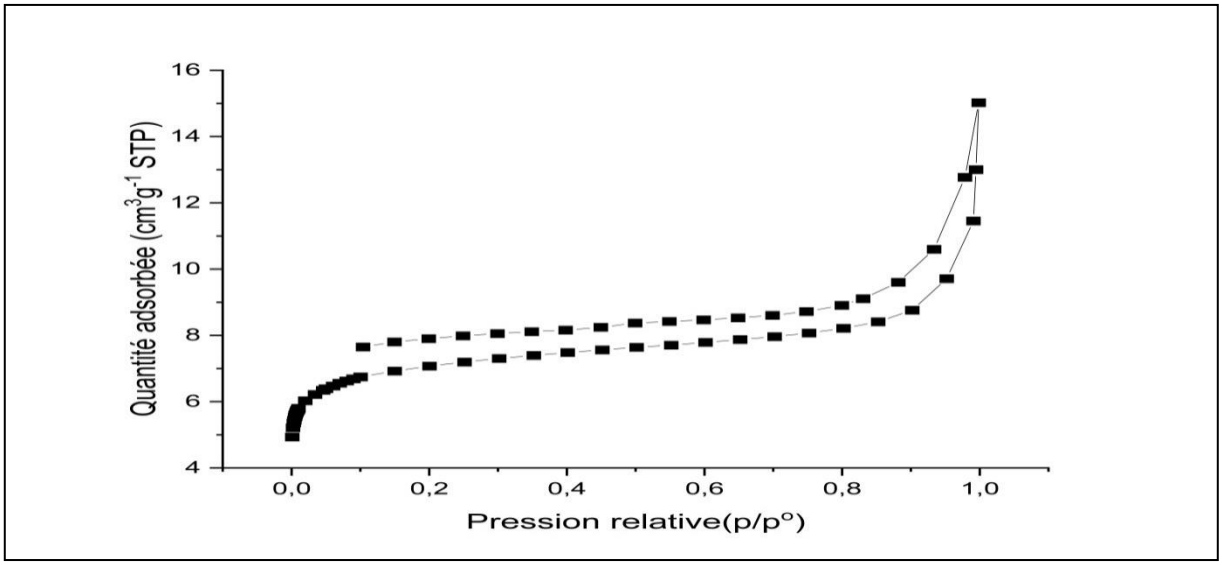


Figure III. 18 *: N_2 adsorption-désorption isotherme du biochar*

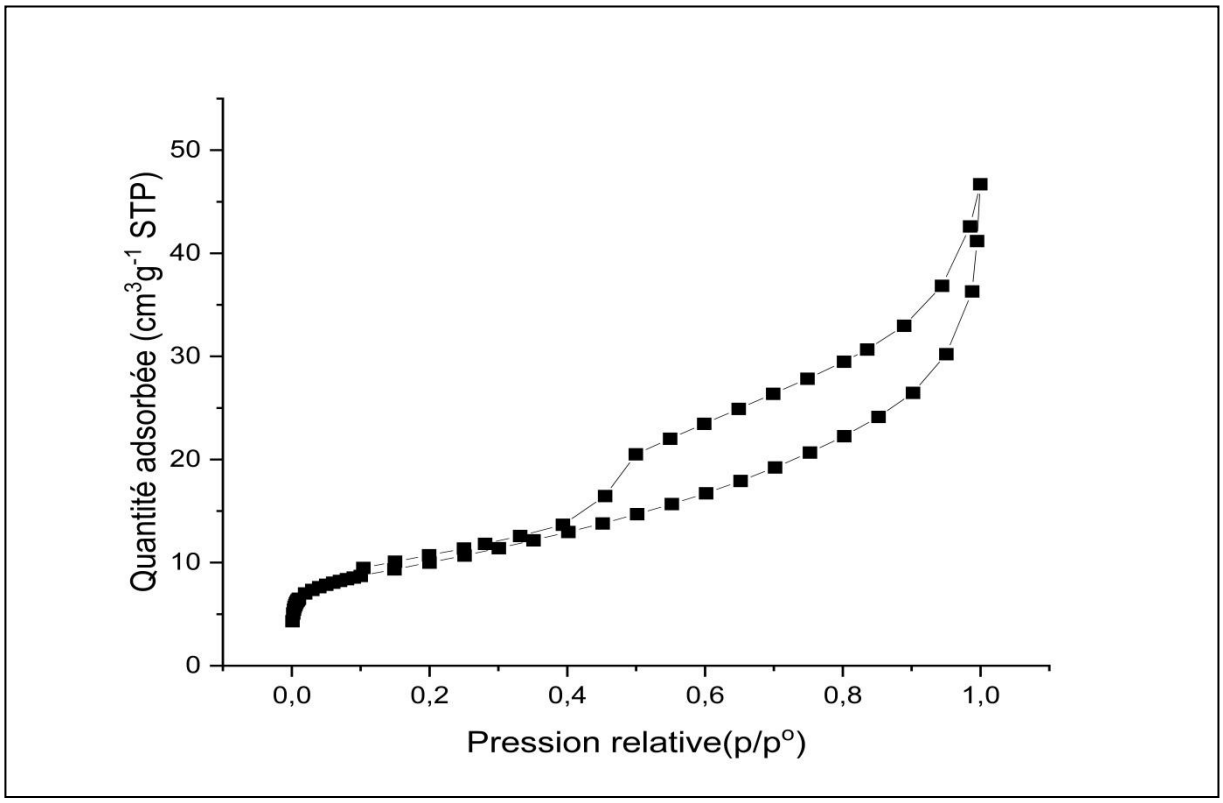


Figure III. 19 *:N_2 adsorption-désorption du composite biochar-MMT Act*

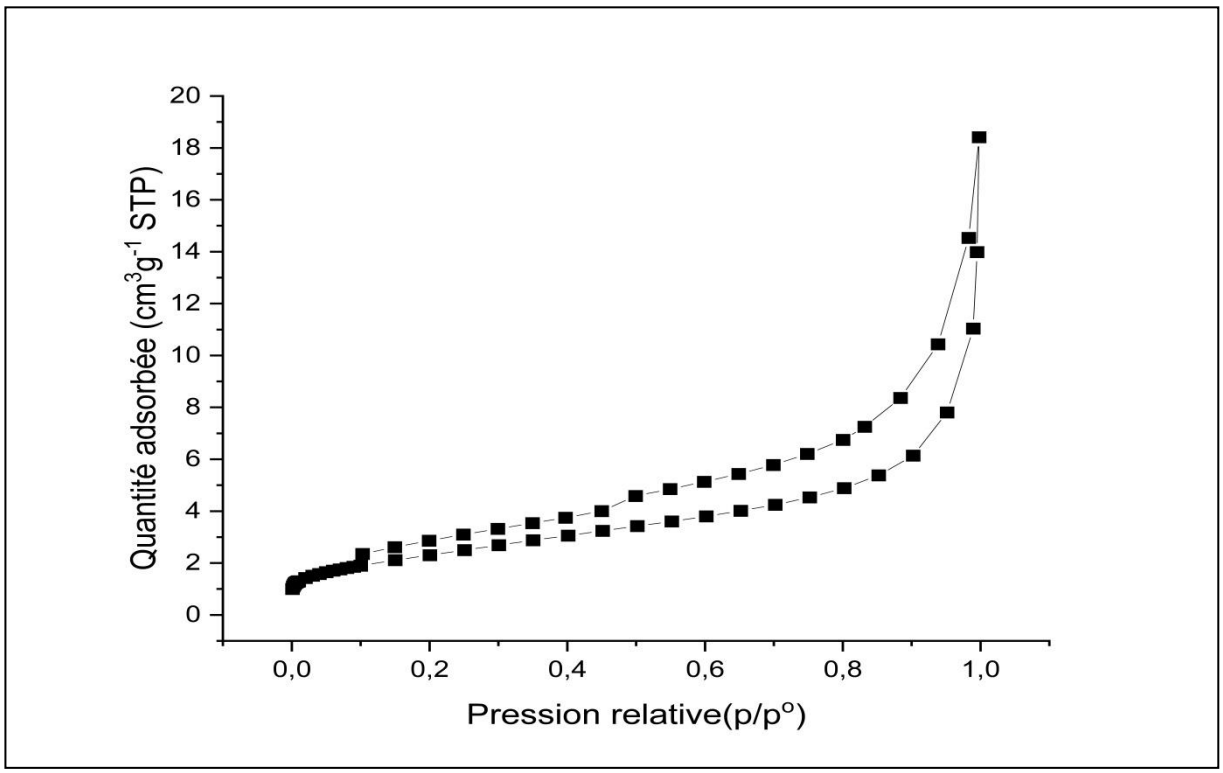


Figure III. 20 *:N_2 adsorption-désorption du composite biochar-MMT Na*

L'isotherme du biochar **figure III.18**, exhibe une forme d'isotherme de type II ce qui indique la présence d'une microporosité. L'hystérèse observée est probablement due à une limitation cinétique de la désorption de l'azote. Les isothermes d'adsorption obtenues par les composites biochar-MMT Act et biochar-MMT Na sont essentiellement du type IV selon la classification IUPAC (**figures III.19 et III.20**) et l'hystérésis observée fait apparaître des caractéristiques de type H4 selon la classification de L'IUPAC. Les isothermes de types IV ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. De plus les structures mésoporeuses des adsorbants étaient bénéfiques pour améliorer les effets de remplissage entre les contaminants et les pores des adsorbants, favorisant ainsi l'adsorption physique de l'acide humique.

Les données du **Tableau III.5** montrent une augmentation considérable de la surface BET du composite biochar-MMT Act par rapport à la surface du biochar, cette accroissement est estimé à 35m^2/g (surface BET), et à 129 m^2/g (surface de Langmuir). Ce changement de surface opéré par la montmorillonite est dû à la déposition des particules d'argile sur la surface du biochar sans avoir bloqué les pores du biochar. La surface spécifique de composite biochar-MMT Na diminue par rapport à la surface spécifique du biochar, alors que le volume des pores est le même et on constate une légère augmentation du diamètre des pores, la montmorillonite ajoutée ne bloque pas ainsi les pores du biochar.

Tableau III.5. : *Surfaces spécifiques, volumes et diamètre des pores des biochars*

Adsorbent	Surface BET (m^2/g)	surface de Langmuir (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
biochar	26.53	43.45	0.016	11.05
biochar-MMT Act	35.38	129.89	0.057	8.18
biochar-MMT Na	8.49	33.75	0.016	11.34

3.5 Analyse ATG et ATD

Le comportement pyrolytique et la résistance à la chaleur des biochars peuvent être déterminés par analyse thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrie dérivée (ATD). La **figure III.21** montre trois phases de dégradation principales pour la décomposition du biochar avec des pertes de poids, correspondant aux températures allant de 40 à 200°C pour la première l'étape , 200–600°C pour la deuxième l'étape et 600–1000°C pour la troisième étape. L'élimination de l'eau a été la principale cause de perte de poids dans la première étape. La perte de poids dans la deuxième étape a été causée par la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose, qui a été éliminé par les matériaux volatils. Alors que la troisième étape était associée à la décomposition thermique de la lignine. De plus, pour les deux composites (**figure III.22 et figure III.23)**, la perte de poids pendant la dégradation thermogravimétrique a été séparée en quatre étapes. Ainsi jusqu'à 1000° C, le biochar-MMT Act et le biochar-MMT Na ont tous deux perdus environ 24% et 50% de leur poids total respectivement. La première perte est plus petite pour biochar-MMT Na par rapport à biochar-MMT Act. Cette première étape des courbes ATG est provoquée par la déshydratation de l'eau non constitutionnelle (eau physisobée), elle est liée au premier pic endothermique à 110°C. La perte de poids dans la deuxième étape s'est produite entre 250-400°C exprimée par un pic exothermique à 350°C a été attribué à la décomposition de la matière organique de biochar. La troisième perte de poids s'est produite dans la plage de 400 °C à 600°C qui a été révélée par un pic endothermique à 500°C qui pouvait être associé à la déshydroxylation de la montmorillonite. La perte de poids au dernier stade (800°C-1000°C) a été attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite présente dans l'argile **[14]**.

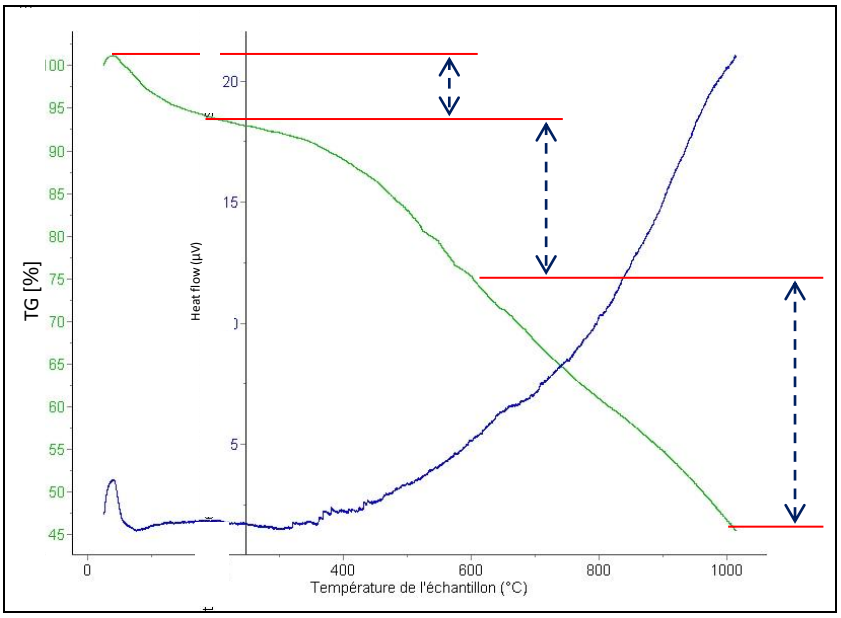


Figure III.21 *: Analyse thermique ATD/ATG de biochar*

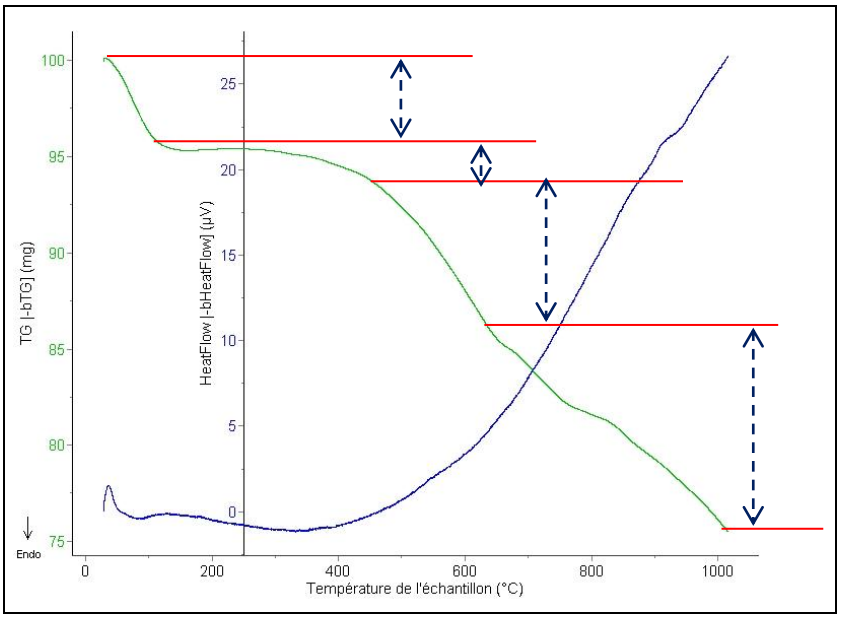


Figure III.22 *: Analyse thermique ATD/ATG de biochar-MMT Act*

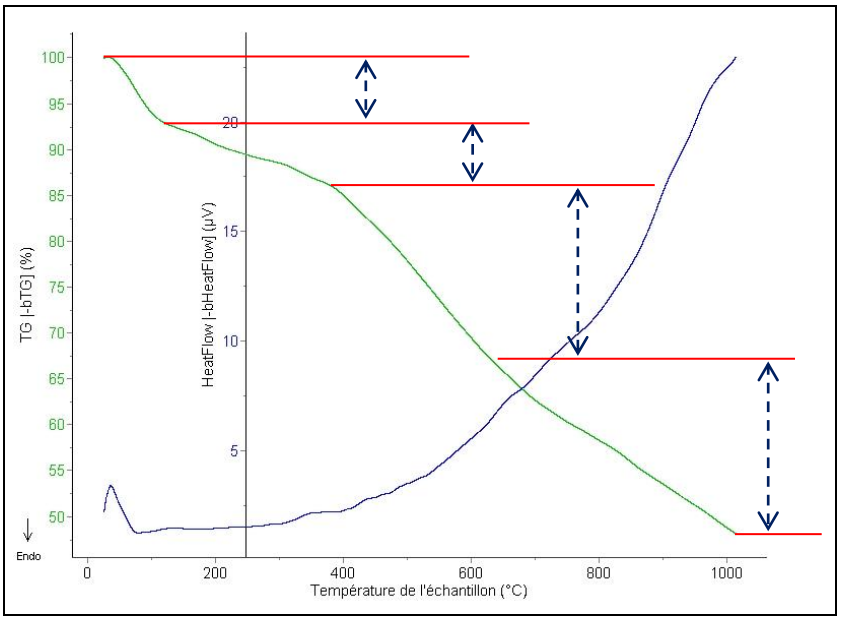


Figure III.23 *: Analyse thermique ATD/ATG de biochar-MMT Na*

3.6 Points de charge nulle PCN des différents matériaux

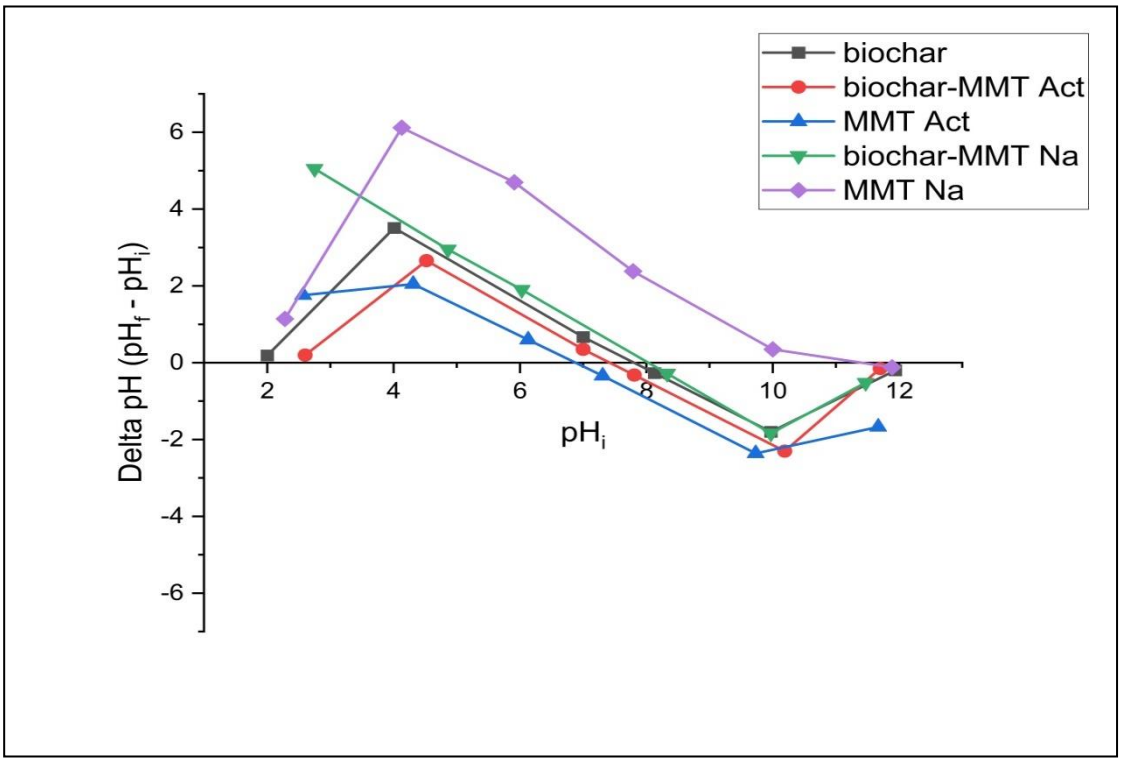


Figure III.24 *: PCN des différents matériaux*

La **figure III.24** présente les points de charge nulle pHpzc ou PCN pour différents matériaux : biochar, MMT activée, MMT sodée ainsi que ceux des composites biochar-MMT Na et biochar –MMT Act. On constate qu'aux faibles valeurs de pH, les surfaces des matériaux présentent un aspect cationique, avec l'augmentation du pH cette tendance s'inverse et devient anionique. Les PCN de ces matériaux sont déterminés aux pH successifs suivants : 6.87, 7.42, 7.8, 8.03, 11.4. Les PCNs des composites sont proches du PCN du biochar à cause du rapport 2 :1 biochar-MMT. L'état de surface du composite activé est rendu presque neutre par incorporation des particules d'argile.

4 Caractérisation des Composites PMO- MMT activée par spectroscopie infrarouge

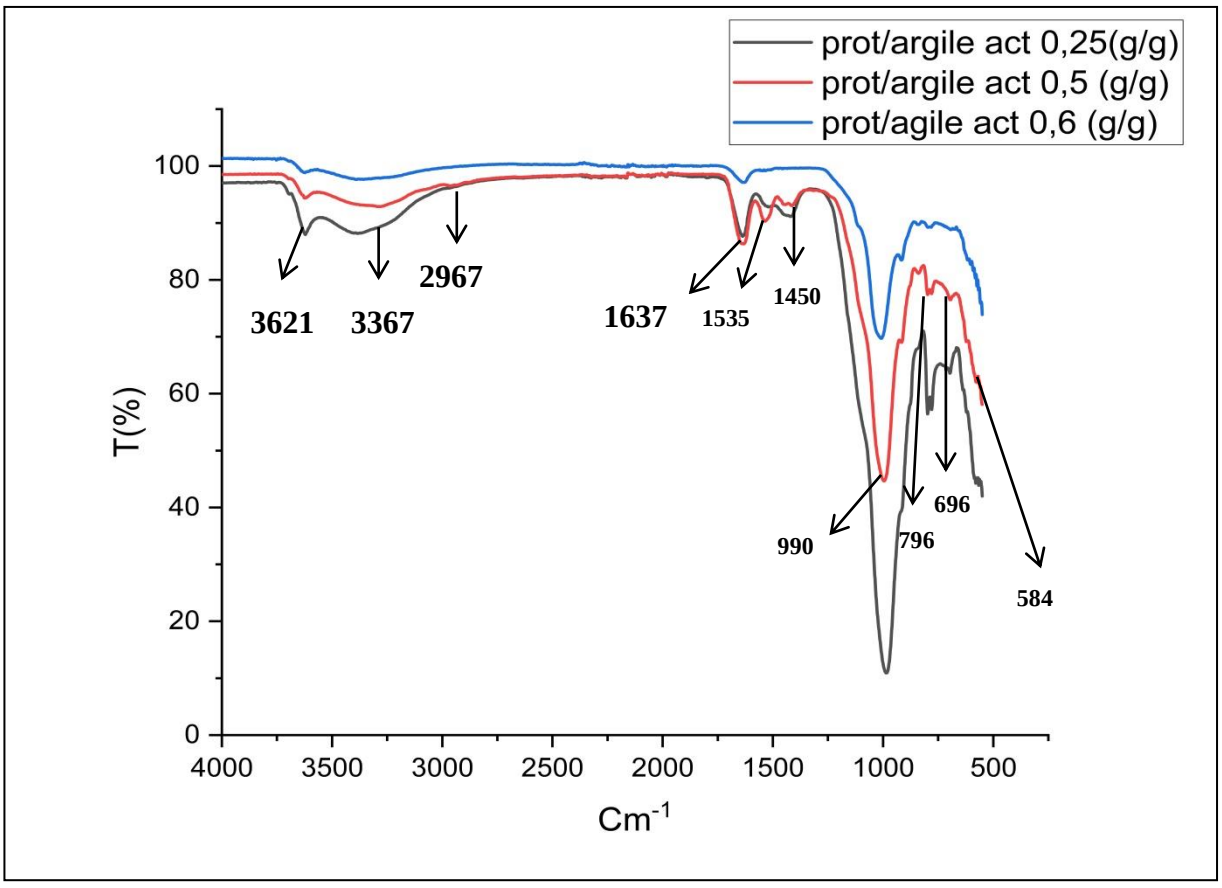


***Figure III.25** : spectres infrarouge des composites PMO-MMT activée*

Le spectre infrarouge des composites PMO-MMT activée (***figure III.25***) laisse apparaitre les bandes caractéristiques suivantes :

à 3621 cm^{-1} : bande de vibrations de valence des hydroxyles (Si-OH, Al-OH)

à 3367 cm^{-1} : bande large correspondant au groupe OH lié ;

à 2967 cm^{-1} : bande de vibration de valence de faible intensité correspondant à la liaison C-H (aliphatiques ou aromatiques) ;

à 1637 cm^{-1} : bande de vibration de déformation de la liaison H-O-H ;

à 1535 cm^{-1} : bande de vibration de déformation des liaisons- N-H (amines, amides).

à 1450 cm^{-1} : bande de vibration de la liaison C=C des aromatiques.

990 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation du silanol **(**Si-O) des tétraèdres.

796 cm^{-1} : bande de vibration de déformation de la liaison OH;

696 cm^{-1} : bande de faible intensité de vibration de déformation de la liaison C-H ;

584 cm^{-1} : bande de vibration de déformation de la liaison Si-O-Al

Le dépouillement du spectre met en évidence l'existence de la protéine de Moringa à travers la présence de la bande à 1535 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction amine NH_2 et celle à 1450 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C=C du noyau aromatique de la chaine carbonée.

5 Spectre infrarouge de biochar et biochar activé

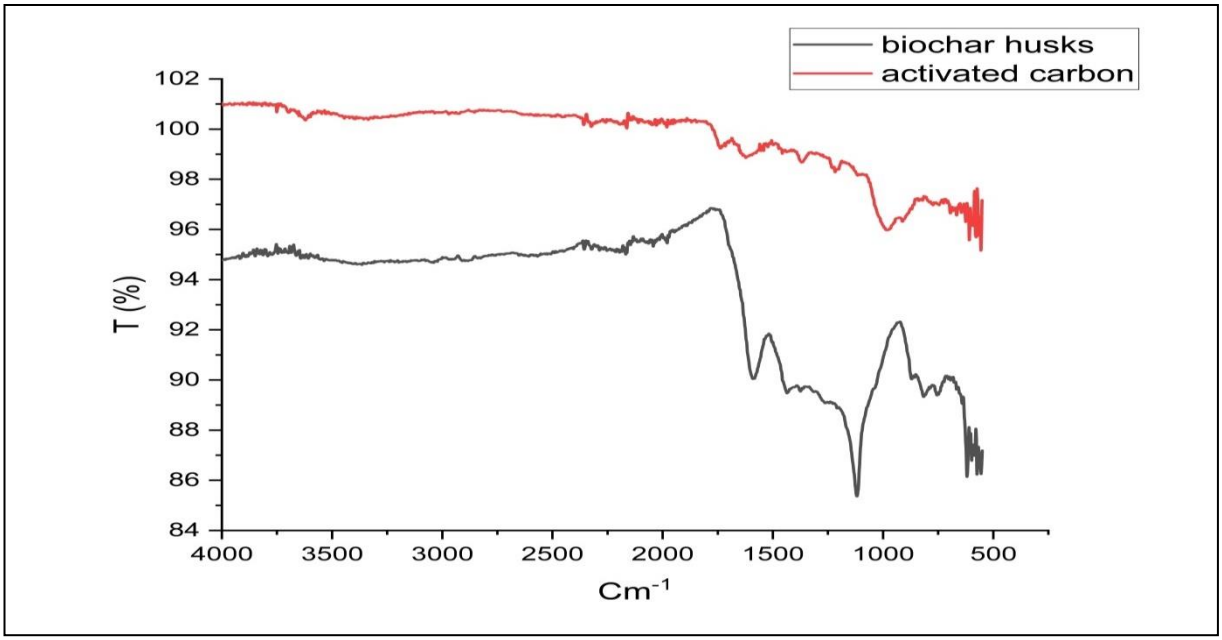


***Figure III.26** : spectre infrarouge de biochar et le charbon activé*

Le spectre infrarouge de la **figure III.26** présente les bandes caractéristiques du biochar et celle du charbon activé. On observe un pic de vibration à 3619 cm^{-1} attribué aux vibrations de valence des hydroxyles OH des acides et phénols. Un pic situé à 2324 cm^{-1}attribué à la vibration de valence de la liaison C=N des nitriles, et un pic de vibration de valence à 1739 cm^{-1}attribuable aux esters. Une bande située à 1638 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=C des alcènes, une autre située à 1355 cm^{-1} attribuée aux groupes C-H. Un pic intense situé à 1220 cm^{-1} est lui caractéristique de la présence des phénols. En outre deux bandes sont observées aux alentours de 983cm^{-1} et 550 cm^{-1}, elles sont attribuées aux vibrations de déformation des doubles liaisons C=C.

6 Résultats de la coagulation /Floculation utilisant la PMO comme coagulant

6.1 Effet du pH initial et de la masse de coagulant

La dose du coagulant est un paramètre déterminant du processus de coagulation-floculation, l'optimisation parait plus que nécessaire dans l'élimination de la turbidité, DCO, et UV254. A cet effet, différentes concentrations de PMO ont été utilisées : 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5 et 0,55 g/L. Comme on peut l'observer sur la **figure III.27** (a), l'adsorption reste faible pour une dose de PMO faible, c.à.d lorsqu'il y a peu de contacts entre le coagulant et les colloïdes. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose de coagulant en raison de l'augmentation des sites d'adsorption et des charges positives présentes à la surface du PMO; ces résultats sont en accord avec ceux obtenus de la littérature **[4]**.

On remarque par ailleurs que les taux maximums d'éliminations en turbidité DCO et UV 254 sont obtenus pour une dose de 0.4g/L et un temps de décantation de 60 mn. Ces taux de 86,78%, 56,52%, et 53,6% correspondent à une réduction de la turbidité de 333 à 44 NTU, à une réduction de DCO de 391 à 170 mg O_2/L, et à une réduction de l'absorption UV de 0.7674 à 0.356. La diminution de la dose de 0.55 à 0.4g/L, est due à la surface des colloïdes recouverte par le coagulant, évitant ainsi tout établissement de ponts entre les colloïdes.

Interprétation

La charge de surface du coagulant est proportionnelle au pH de la solution entourant les particules de coagulant. Pour cela, plusieurs essais à divers pH, ont été réalisés pour évaluer l'efficacité du coagulant PMO dans l'élimination de la turbidité, DCO, et UV254 des eaux usées. Le pH a été ajusté par ajout des solutions HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). L'effet de la variation du pH initial sur la coagulation des eaux usées a été étudié dans l'intervalle de pH

[3–10], les autres paramètres étant maintenus constants (dose, temps de contact, temps de sédimentation). D'après la **figure III.27**(b), on remarque que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation du pH de 3 à 6. Les taux maximums d'élimination en turbidité, DCO et UV254 sont respectivement 83,18 %, 54,73 % et 51,9 %, ils sont obtenu à pH 6, au-delà de ce pH, l'élimination de la turbidité diminue sensiblement. A pH<6, les particules d'acides organiques présentes dans les eaux usées; ne peuvent plus interagir avec les molécules du PMO, il s'en suit une réduction de la DCO, de la turbidité et de l'absorption UV245. De plus, l'augmentation du pH des eaux conduit à une augmentation de la charge cationique à la surface du PMO, donc de l'efficacité de la coagulation. Par contre à pH > 6, intervient une compétition entre les ions OH^- et les fractions organiques anioniques pour fixer le PMO, il s'en suit une réduction de la DCO, turbidité et l'absorption UV245.

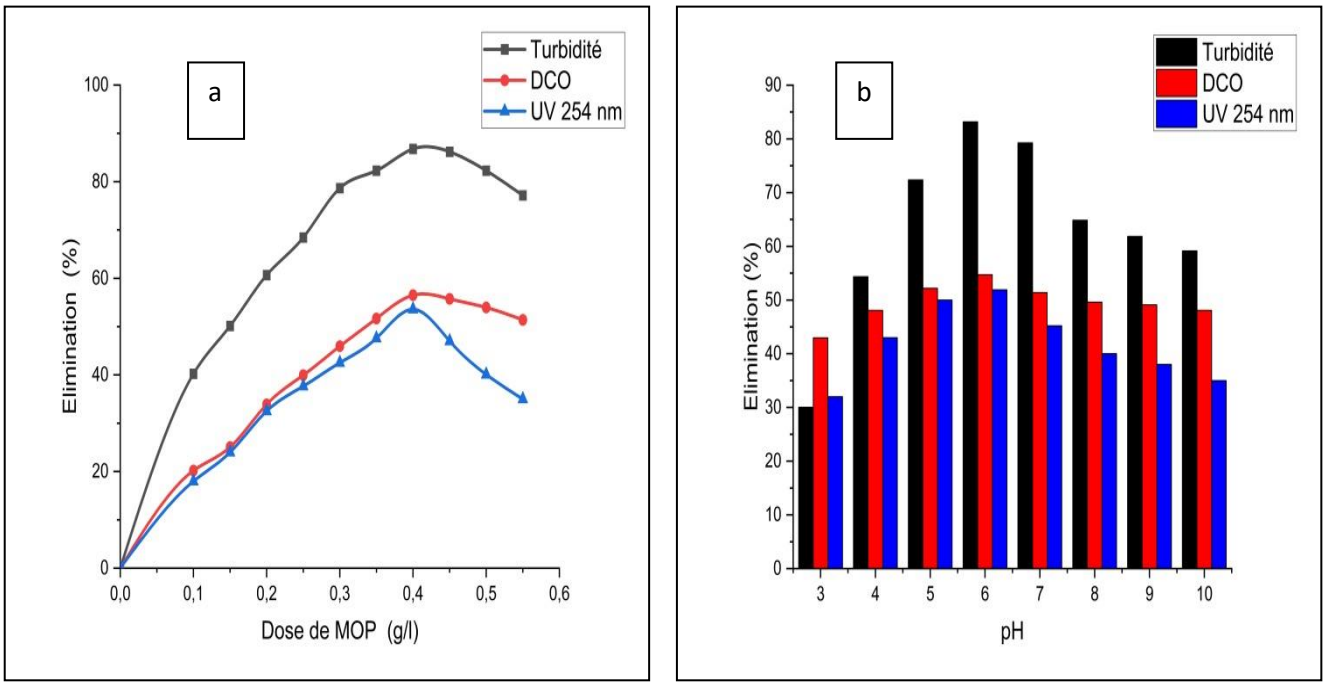


Figure III.27*(a) effet de la masse, (b) effet du pH*

6.2 Optimisation du temps de coagulation-floculation

Des tests de coagulation avec la poudre PMO ont été effectués en utilisant des eaux usées. On peut voir sur la **figure III.28** des courbes d'élimination de la turbidité, de la DCO et

des UV254 en fonction du temps, elles montrent une même tendance. Les paramètres optimaux tels que le pH et la dose de coagulant ont été déterminés précédemment (pH = 6, dosage = 0,4 g/L). Le temps de contact est important pour que le processus de coagulation-adsorption forme des flocs entre le PMO et les colloïdes. Après une agitation rapide, la matière organique a besoin de temps et d'une agitation lente pour décanter et les agglomérats de plus en plus formés **[15]**. Comme le montre la **figure III.28**, le temps de coagulation influence de manière significative l'efficacité de la coagulation pour la turbidité, l'élimination de la DCO et l'absorption UV 245.

Par ailleurs la littérature indique que les mécanismes impliqués dans le processus de coagulation-floculation en présence du coagulant Moringa oleifera, sont la neutralisation de charge et l'adsorption **[16]**. L'efficacité de l'adsorption est influencée par la surface de l'adsorbant, la morphologie, la distribution de la taille des pores, la polarité et les groupes fonctionnels attachés à la surface **[17]**. La vitesse de sédimentation en utilisant le PMO comme coagulant est illustrée sur la **figure III.29**, elle exprime le temps de sédimentation en fonction du pourcentage d'élimination, le temps d'équilibre est relativement rapide, 60 min.

La performance de la décantation élevée avec le coagulant PMO est particulièrement attrayante pendant tout le processus de coagulation, réduisant ainsi considérablement les coûts. L'existence de particules négatives dans les eaux usées c.à.d. les colloïdes et la présence de charges positives des protéines cationiques entrainent une déstabilisation de ces particules, augmentant ainsi la probabilité d'agrégation de ces particules en suspension lors de leur déplacement dans la solution et donc la formation de particules denses (flocs), pouvant entraîner une sédimentation accrue. Après 60 mn de contact, l'efficacité d'élimination diminue très légèrement, ceci est probablement dû à la désorption des particules colloïdales après que l'équilibre d'adsorption a été atteint et même dépassé.

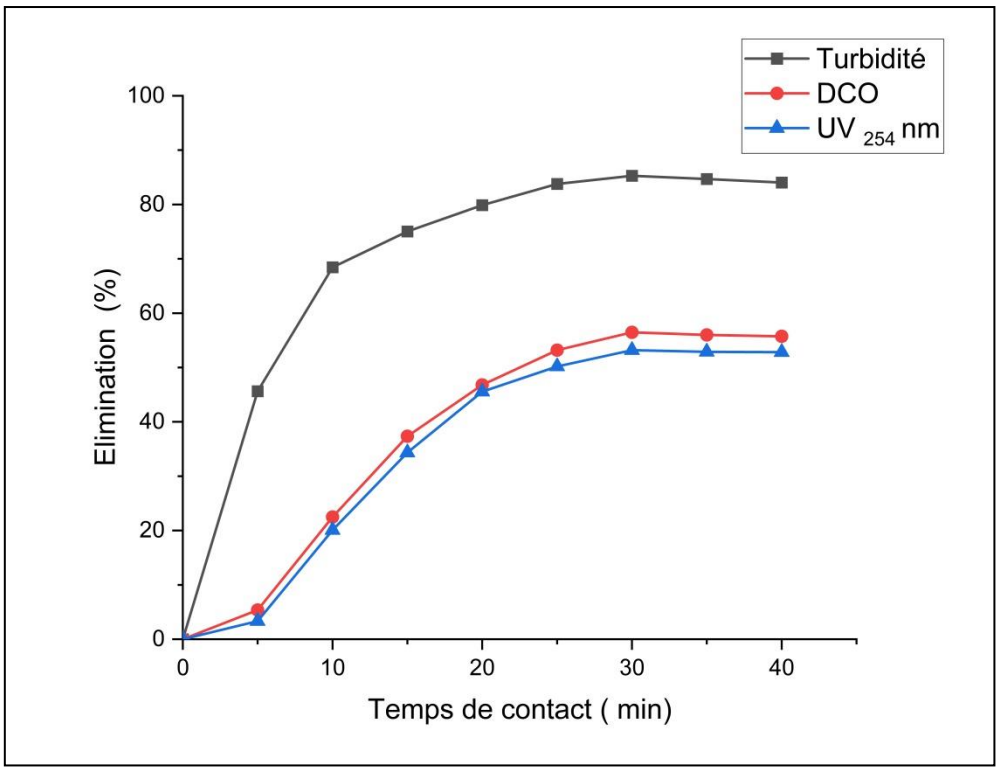


Figure III.28 : *Effet de temps de contact*

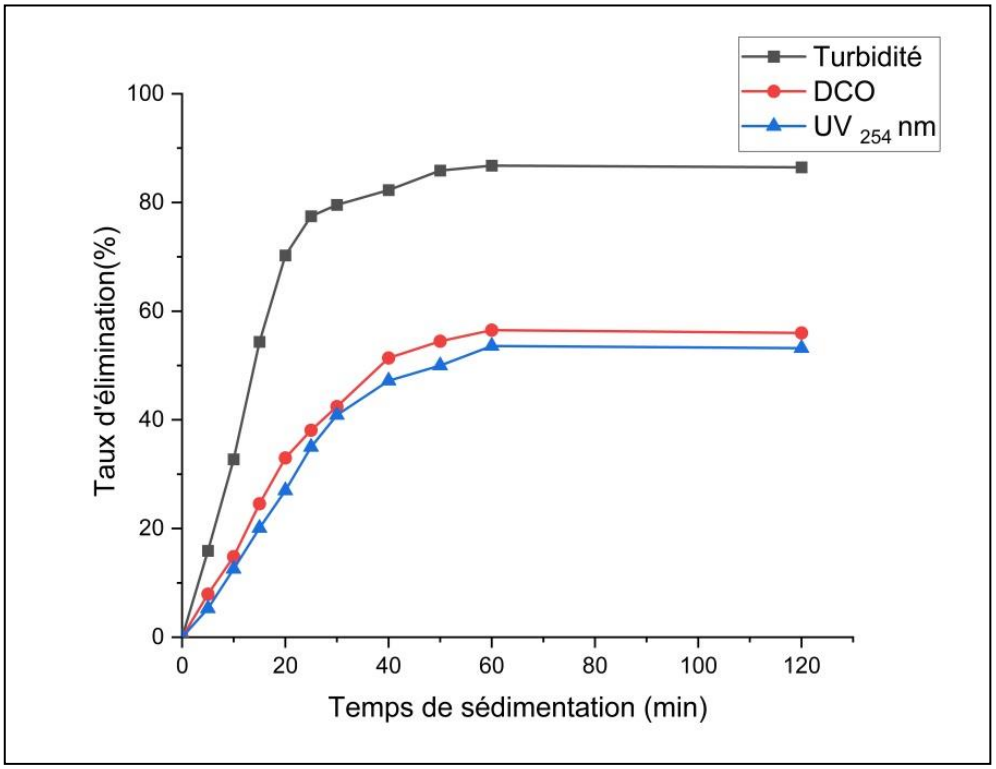


Figure III.29 : *Effet de temps de sédimentation*

6.3 Influence du PMO sur les paramètres physico-chimiques des eaux usées

Les paramètres physico-chimiques des eaux usées ont été évalués à travers les concentrations des paramètres essentiels nitrites, nitrates et phosphates. Les données du **tableau III.6** montrent que l'élimination optimale avec les phosphates est obtenue à un taux de 92% correspondant à la diminution de 2,28 mg/L à 0,2 mg/L avec une dose de PMO de 0,4 g/L. Pour le nitrate et les nitrites, les réductions respectives sont de 50 %, soit de 1,08 à 0,55 et de 0,095 à 0,050. L'augmentation de la dose à 0,8 g/l a entrainé une augmentation peu significative des concentrations de nitrates et de nitrites à cause de la saturation par effet de l'ajout d'azote du PMO.

Tableau III.6. : *Paramètres physico-chimiques des eaux usées après traitement par la PMO*

	Dose de MOP en g/l				
	0.1	**0.2**	**0.4**	**0.6**	**0.8**
Nitrite (mg/l)	0.055	0.050	0.048	0.088	0.192
Nitrate (mg/l)	0.65	0.58	0.55	0.82	1.19
Phosphates (mg/l)	0.32	0.3	0.2	0.22	0.40

Références bibliographiques

[1] Bhutada, P. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Nemade, P. R., Jain, R. D. (2016). Solvent assisted extraction of oil from Moringa oleifera Lam. seeds. *Industrial Crops and Products*, *82*, 74-80. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.004

[2] Megersa, M., Beyene, A., Ambelu, A., Triest, L. (2017). Extraction of natural coagulants from Maerua subcordata and Moringa stenopetala for use in turbid water treatment. *Desalination and Water Treatment*, *59*, 127-134. http://doi:10.5004/dwt.2016.1733

[3] Okuda, T., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M. (1999). Improvement of extraction method of coagulation active components from Moringa oleifera seed. *Water Research*, *33*(15), 3373-3378. http://doi: 10.1016/S0043-1354(99)00046-9

[4] Nonfodji, O. M., Fatombi, J. K., Ahoyo, T. A., Osseni, S. A., Aminou, T. (2020). Performance of Moringa oleifera seeds protein and Moringa oleifera seeds protein-polyaluminum chloride composite coagulant in removing organic matter and antibiotic resistant bacteria from hospital wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *33*, 101103. http://doi:10.1016/j.jwpe.2019.101103

[5] Kebede, T. G., Dube, S., Nindi, M. M. (2019). Characterisation of water-soluble protein powder and optimisation of process parameters for the removal of sulphonamides from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 21450-21462. http://doi:10.1007/s11356-019-05272-1

[6] Baptista, A. T. A., Silva, M. O., Gomes, R. G., Bergamasco, R., Vieira, M. F., Vieira, A. M. S. (2017). Protein fractionation of seeds of Moringa oleifera lam and its application in superficial water treatment. *Separation and Purification Technology*, *180*, 114-124. http://doi:10.1016/j.seppur.2017.02.040

[7] Padhiyar, H., Thanki, A., Singh, N. K., Pandey, S., Yadav, M., Yadav, T. C. (2020). Parametric and kinetic investigations on segregated and mixed textile effluent streams using Moringa oleifera seed powders of different sizes. *Journal of Water Process Engineering*, *34*, 101159. http://doi:10.1016/j.jwpe.2020.101159

[8] Nwaiwu, N. E., Zalkiful, M. A., Raufu, I. A. (2012). Seeking an alternative antibacterial and coagulation agent for household water treatment. *Journal of Applied Phytotechnology in Environmental Sanitation*, *1*(1).

[9] Kwaambwa, H. M., Rennie, A. R. (2012). Interactions of surfactants with a water treatment protein from Moringa oleifera seeds in solution studied by zeta-potential and light scattering measurements. *Biopolymers*, *97*(4), 209-218. http://doi:10.1002/bip.22014

[10] Ribeiro, J. V. M., Andrade, P. V., Reis, A. G. D. (2019). Semente de Moringa oleifera como coagulante natural para tratar águas de baixa turbidez via filtração direta em linha. *Revista Ambiente & Água*, *14*(6). http://doi:10.4136/ ambi-agua.2442

[11] Hoa, N. T., Hue, C. T. (2018). Enhanced water treatment by Moringa oleifera seeds extract as the bio-coagulant: role of the extraction method. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, *67*(7), 634-647. http://doi:10.2166/ aqua.2018.070

[12] Dezfooli, S. M., Uversky, V. N., Saleem, M., Baharudin, F. S., Hitam, S. M. S., Bachmann, R. T. (2016). A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted Moringa oleifera seeds. *Process Biochemistry*, *51*(8), 1085-1091. http://doi:10.1016/j.procbio.2016.04.021

[13] Pushpaletha, P., Rugmini, S., Lalithambika, M. (2005). Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. *Applied Clay Science*, *30*(3-4), 141-153. https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.011

[14] Mbaye, A., Diop, C. A. K., Miehe-Brendle, J., Senocq, F., Maury, F. (2014). Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions. *Clay Minerals*, *49*(4), 527-539. https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.4.03

[15] Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., Frutos-Blanco, G. (2009). Schinopsis balansae tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl benzene sulfonate. *Separation and purification technology*, *67*(3), 295-303. http://doi:10.1016/j.seppur.2009.03.039

[16] Ndabigengesere, A., Narasiah, K. S., Talbot, B. G. (1995). Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. *Water Research*, *29*(2), 703-710. http://doi:10.1016/0043-1354(94)00161-Y

[17] Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, *91*, 317-332. http://doi:10.1016/j.ecoleng.2016.03.015

Chapitre IV

ETUDE DES CINETIQUES ET DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Introduction

Deux aspects du processus seront discutés: les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'adsorption. Ce chapitre sera scindé en 2 parties :

- Partie 1 :
    - Traitement de la pollution de l'acide humique par trois adsorbants biochar, et ses composites biochar-Montmorillonite sodée et biochar Montmorillonite activée
- Partie 2 :
    - Traitement des eaux usées (élimination de la turbidité et DCO) par le coagulant protéine de Moringa

Chacune des parties a porté sur une étude cinétique et une étude isothermique.

Les cinétiques ont permis de déterminer un temps d'équilibre, c'est à dire temps au bout duquel la concentration résiduelle en solution sont minimale et constante, et les limites diffusionnelles sont pratiquement atteintes. Les isothermes de durée de contact fixée, les conditions sont semblables aux cinétiques d'adsorption exceptée pour la concentration initiale en acide humique.

La cinétique portera essentiellement sur l'application des modèles de pseudo premier et second ordre et le modèle Weber et Morris.

L'étude des isothermes consistera à linéariser les équations des modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin.

Ceci afin de mieux comprendre l'influence de la structure et des caractéristiques physicochimiques des biochars et de la protéine de Moringa sur les mécanismes d'adsorption.

Partie I

Etude des cinétiques et des isothermes d'adsorption de l'acide humique sur biochar et ses composites

I.1 Structure des substances humiques

De nombreuses recherches ont été menées pour identifier de façon précise la structure des substances humiques. Il existe deux points de vue dans la littérature sur la macrostructure de l'acide humique. Le premier à montrer que ces substances ont une macrostructure de type polymère, et le deuxième qu'ils sont formés par agrégation supramoléculaire de molécules humiques relativement petites et sont maintenue ensemble par des forces de dispersion plus faibles, telles que les liaisons d'hydrogène et interactions de van der waals **[1]**. La structure la plus connue est celle qui est proposée par **Stevenson (1982) [2]**, elle représente l'acide humique comme une macromolécule (**Figure IV.1**). Selon cette structure l'acide humique est constitué par des noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaines aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides carboxyliques et alcools.

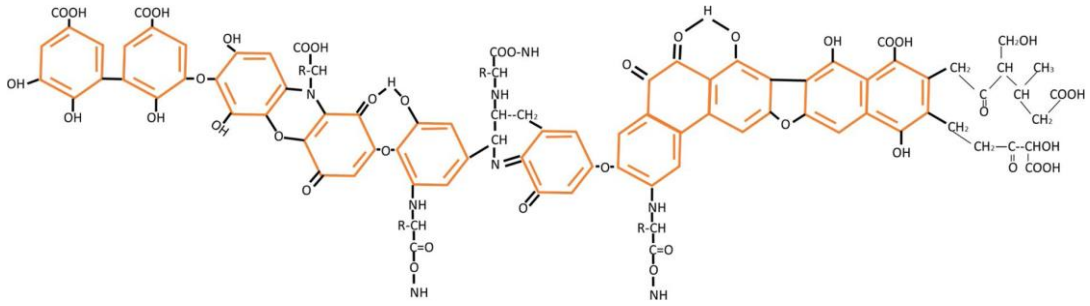


Figure IV. 1 : *Formule chimique développée de l'acide humique* **[2]**

I.1.1 Spectre UV de l'acide humique

Le spectre UV/ visible de l'acide humique ne présente pas un pic spécifique. Le spectre se présente comme les sommes des absorbances des divers types de chromophores présents. Notre étude a été effectuée à une longueur d'onde de 254 nm.

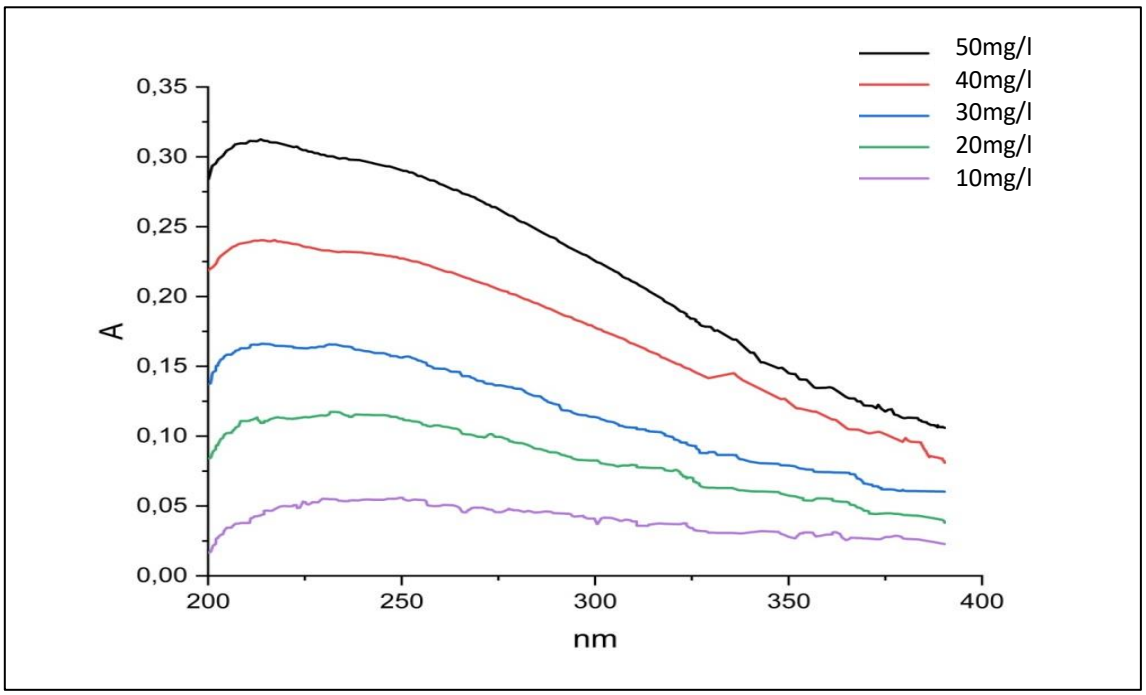


Figure IV.2 *: Spectre UV de l'acide humique*

I.1.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

L'étalonnage a été fait avec des concentrations variant de 0 à 100 mg/L, La courbe d'étalonnage du l'acide humique est représentée sur la **figureVI.3**, elle est obtenue avec un coefficient d'adsorption molaire ε est de 0.0432 L/mg.

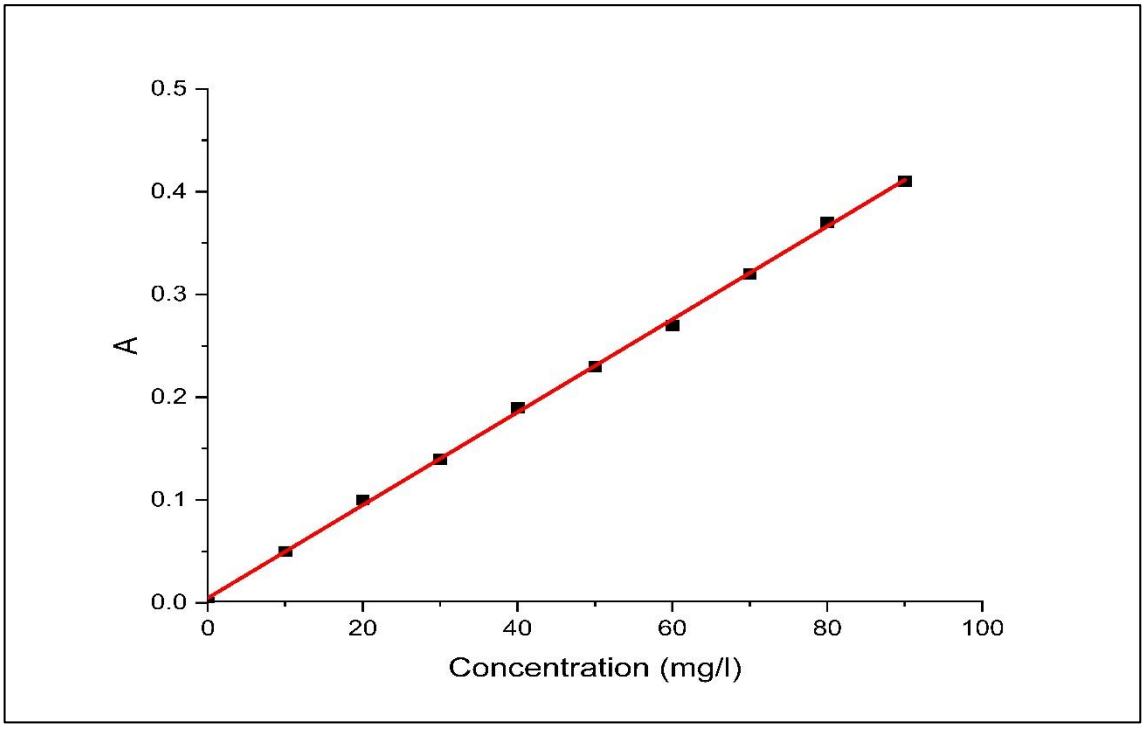


Figure IV.3 : *Courbe d'étalonnage de l'acide humique à λ = 254 nm*

I.2 Etude des Cinétiques d'adsorption

I.2.1 Effet du temps de contact

Pour déterminer les temps d'équilibre nécessaires à la réalisation des isothermes d'adsorption, une série d'expériences a été mené en variant le temps de contact de 10 à 150 mn, en fixant le pH à 3, la masse d'adsorbant 0.05g et en utilisant 50 ml d'une solution d'acide humique a une concentration initiale de 50 mg/L. Les résultats obtenus avec les trois adsorbants sont représentés sur la **figure IV.4.**

On remarque que le temps d'équilibre varie avec l'adsorbant, il est de 50 mn pour le biochar et de 110 mn pour le biochar-MMT Act et biochar-MM Na.

De plus, l'analyse des courbes cinétiques révèle une cinétique à double plateaux. Un équilibre intermédiaire a été remarqué entre 50 et 100 mn pour les deux composites ce qui indique la présence d'un mécanisme d'adsorption combiné. Ceci implique que l'équilibre intermédiaire devrait correspondre à l'adsorption des fractions aliphatiques d'acide humique alors que le second plateau pourrait être lié à l'adsorption des fractions de poids moléculaire plus élevé.

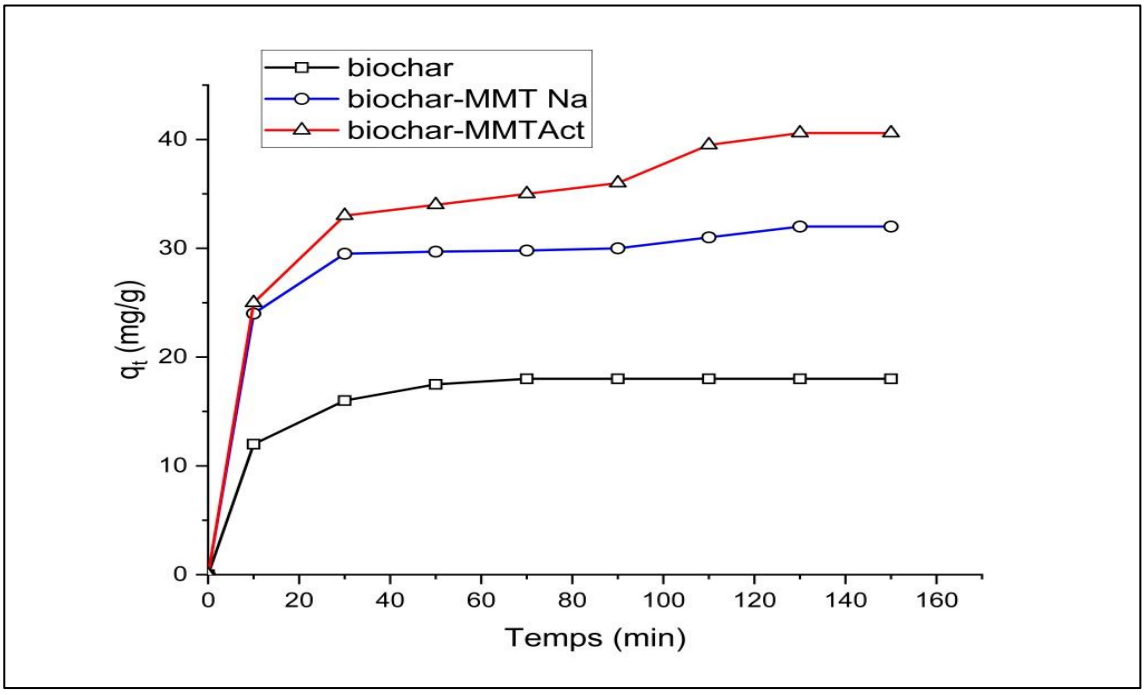


Figure IV.4 : *Effet de temps de contact sur l'adsorption de l'acide humique par le biochar et les composites (biochar-MMTAct, biochar-MMTNa) (T =25°C, pH = 3, m_{ads}=1g/L C_0 =50 mg/L)*

I.2.2 Effet de pH

L'acidité joue un rôle déterminant dans la réduction de la matière organique des eaux usées. L'effet du pH sur l'élimination de l'acide humique, a été étudié sur l'intervalle de pH 3-10. La **figure IV.5** présente l'influence de pH sur l'adsorption de l'acide humique pour une concentration de 50 mg/L. La figure montre une évolution similaire pour les 3 matériaux : diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH, elle est toutefois plus significative pour le biochar combiné que pour le biochar simple ceci est dû à la présence des argiles dans la matrice du biochar.

Cependant à un pH très acide égale à 3, la capacité d'adsorption des biochars est maximale, elle diminue de façon conséquente dans l'intervalle 4-6 puis se stabilise aux pH neutres et basiques. La structure de l'acide humique montre qu'il existe des groupes fonctionnels du types carboxyliques et phénoliques, le pKa de ces groupes varie respectivement de 3 et 9 **[3]**, cela signifie que les acides humique sont chargés négativement par déprotonation des groupes carboxyles à pH > 3.

De plus aux pHs inférieurs aux PCN des biochars (7.8 pour le biochar, 7,42 pour le biochar-MMT Act, et 8,04 pour le biochar-MMT Na) (cfchap III), la surface des biochars présente une charge positive ce qui explique la forte adsorption de l'acide humique dans l'intervalle de pH 3-6 ; car l'acide est chargée négativement dans cette gamme de pH.

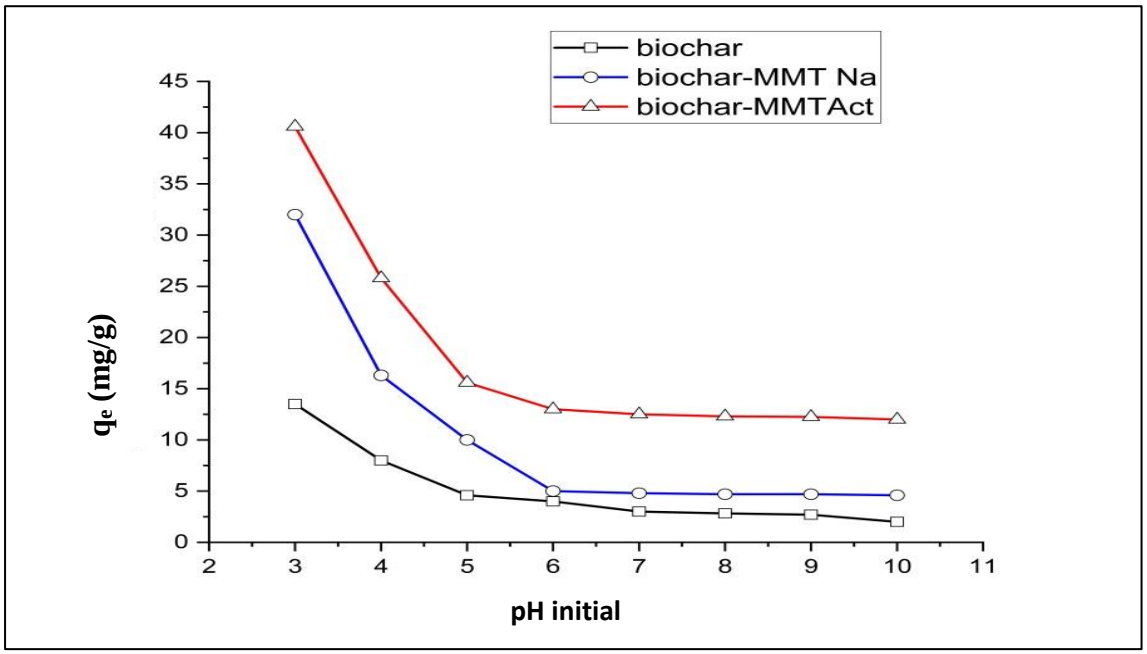


Figure IV.5 : *Effet du pH sur l'adsorption de l'acide humique par le biochar et les composites (T =25°C, m_{ads}=1g/L, C_0 =50 mg/L)*

I.2.3 Effet de la masse d'adsorbant

Une série d'expérience a été menée pour étudier l'effet de la masse des adsorbants (biochars-MMT Act, biochar-MMT Na et biochar) sur l'élimination de l'acide humique. Des masses d'adsorbants de 0.2g/L à 1.4 g/L sont mise en contact avec l'acide humique à concentration de 50 mg/L, à pH=3 et au temps d'équilibre prédéterminé, 50 mn pour le biochar, et 110 mn pour les composites biochar-MMT. On remarque sur la **figure IV.6**, pour les trois biochars l'adsorption croit avec la dose d'adsorbant jusqu'à la dose optimale de 1g/l.

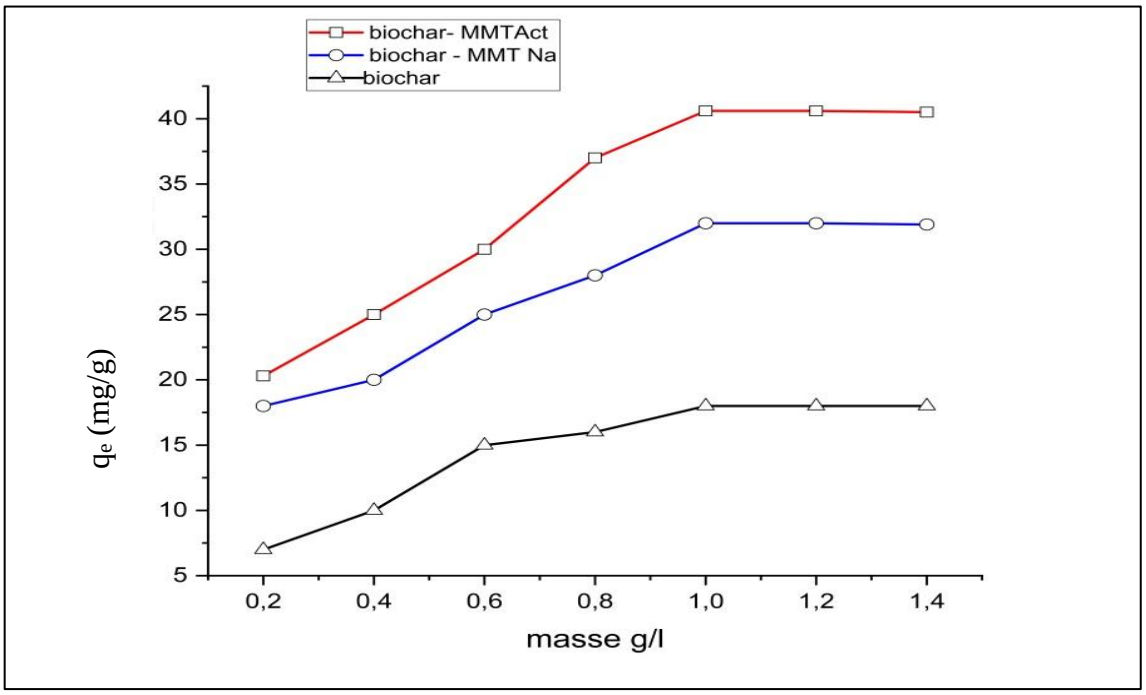


Figure IV.6 : *Effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination de l'acide humique par le biochar et les biochars composites: biochars-MMT Act, biochar-MMT Na (T =25°C, pH = 3, C_0 =50 mg/L)*

I.2.4 Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les paramètres cinétiques d'élimination de l'acide humique par le biochar et le composite, ont été déduits des modèles cinétiques de pseudo-premier-ordre et pseudo second ordre, et aussi du modèle de diffusion intraparticulaire.

I.2.4.1 Modèles cinétiques de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre

L'équation différentielle de la cinétique peut être exprimé par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n\,(q_e - q_t)^n \qquad \text{IV. 1}$$

- Lorsque n=1 le pseudo-premier-ordre peut s'exprimé par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1\,(q_e - q_t)^1 \qquad \text{IV. 2}$$

Après intégration cette équation devient

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \qquad \text{IV. 3}$$

Avec :

k_1 : est la constante de vitesse du premier ordre (mm^{-1}).

t : est temps de contact (min).

q_e : est la capacité d'adsorption (mg/g) du matériau à la saturation (équilibre expérimentale).

q_t : est la quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

- Lorsque n=2 le pseudo second ordre peut s'exprimé par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2\,(q_e - q_t)^2 \qquad \text{IV. 4}$$

Après intégration dans les conditions (t = 0, q_t= 0) and (t = t, q_t= q_t), cette équation devient

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{IV. 5}$$

Avec

k_2 : est la constante de vitesse du second ordre (min^{-1}).

t : temps de contact (min).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale (mg/g) .

q_t : la quantité à l'instant t (mg/g).

I.2.4.2 Modèle de Diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber-Morris **[4]** a souvent été utilisé pour déterminer si une diffusion intraparticulaire est l'étape limitant la vitesse. L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suit :

$$q_t = k_{diff} \times t^{1/2} + c \qquad \text{IV. 6}$$

Ou :

k_{diff}: la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)

c : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet d'évaluer si la diffusion intraparticulaire est la seule étape limitant la vitesse.

I.2.5 Application des modèles cinétiques

Les cinétiques d'adsorption à 25°C ont été réalisées selon le mode opératoire suivant: nous avons fait varier le temps de contact de 10 à150 mn en maintenant constant le pH à 3, avec une dose d'adsorbant de 0.05g pour les 3 biochars et en utilisant 50 ml d'une solution d'acide humique à une concentration initiale de 50 mg/l. les échantillons ont été analysées in situ par un spectromètre UVVis Perkin Elmer (longueur du trajet optique de 1 cm). Après avoir fixé les paramètres déterminants, nous avons testés les modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre et de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'élimination de l'acide humique. Les résultats de sont représentés ci-dessous sur les **figures IV.7, IV.8, IV.9**.

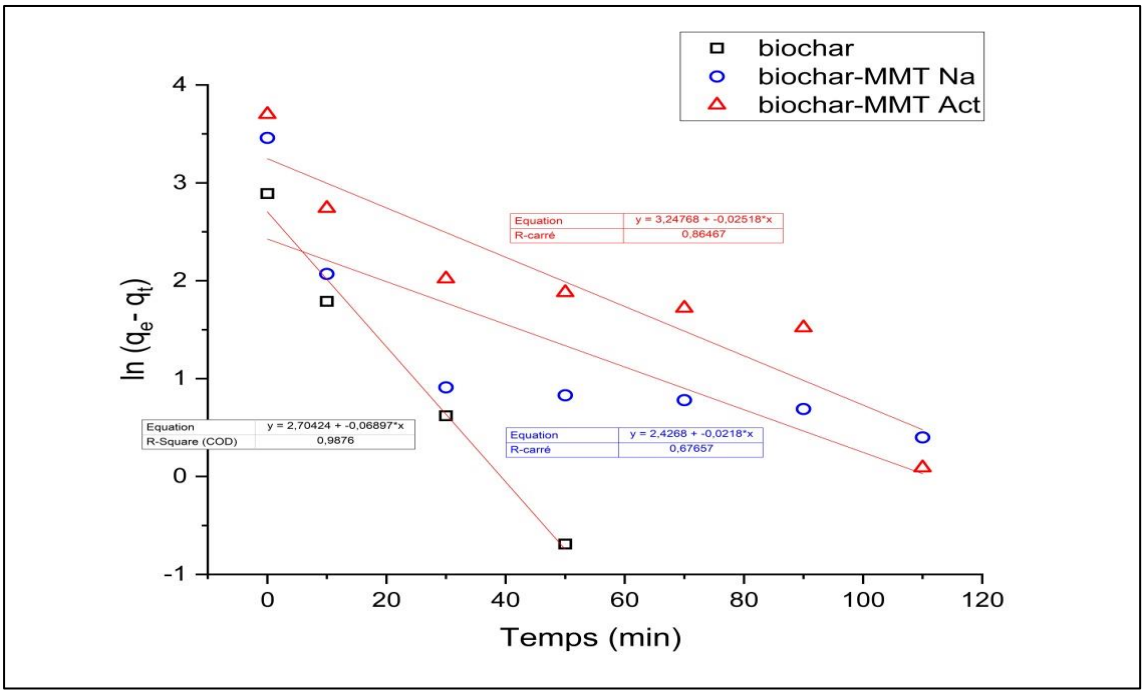


Figure IV.7 : *Représentation graphique du modèle de pseudo-premier-ordre pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMTAct, biochar-MMT Na et leurs droites simulées*

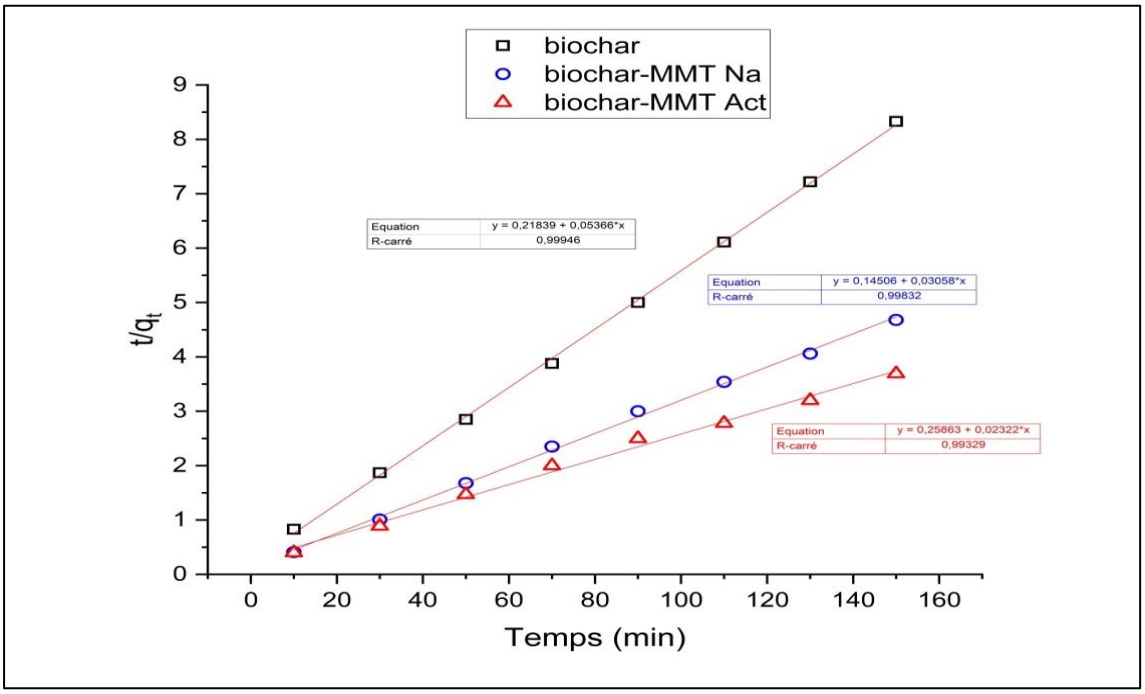


Figure IV.8 : *Représentation graphique du modèle de pseudo-second-ordre pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMT Act, biochar-MMT Na et leurs droites simulées*

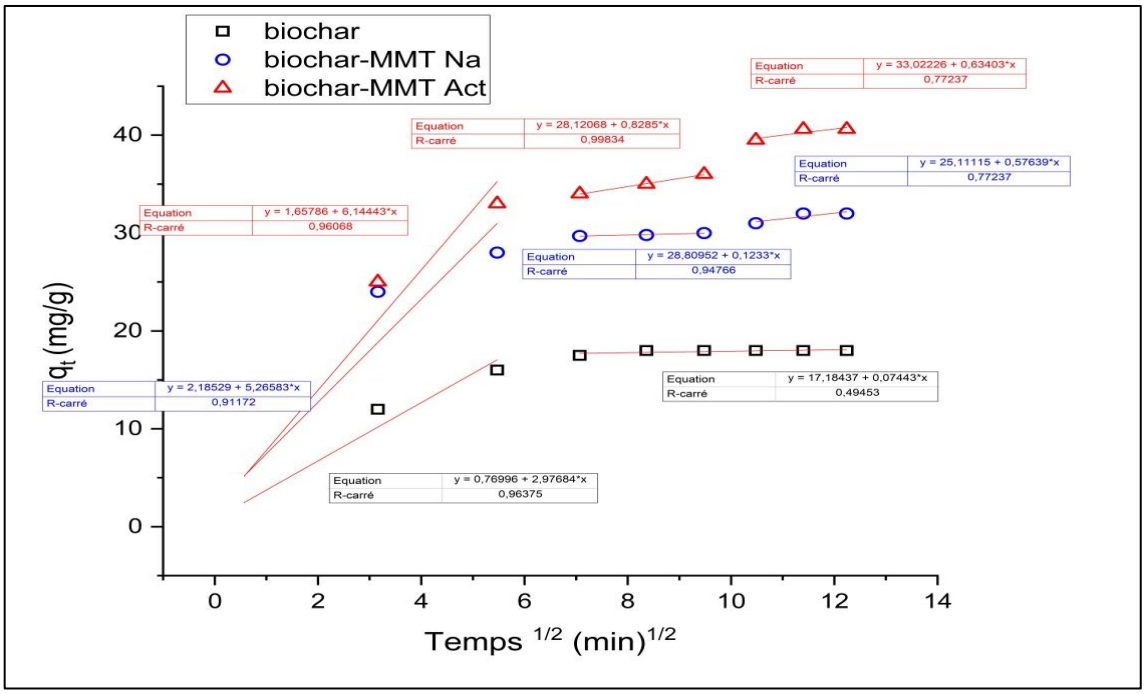


Figure IV.9 : *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et sur les composites biochar-MMT Act, biochar-MMT Na et leurs droites simulées*

Les constantes cinétiques de chaque modèle sont rassemblées dans les tableaux ***IV.1., IV.2., IV.3.***

Tableau IV.1. : *Constantes d'équilibre du pseudo-premier-ordre pour l'adsorption de l'acide humique*

Types d'adsorbants	q_{exp} mg/g	q_{calc} mg/g	K_1 min^{-1}	R^2
biochar-MMT Act	40.6	25.73	0.0251	0.864
biochar – MMT Na	32	11.32	0.0218	0.676
biochar	18	14.94	0.0689	0.987

Tableau IV.2. : *Constantes d'équilibre du pseudo-second-ordre pour l'adsorption de l'acide humique*

Types d'adsorbants	q_{exp} mg/g	q_{calc} mg/g	K_2 g/(mg.min)	R^2
biochar-MMT Act	40.6	43.02	0.0020	0.993
biochar – MMT Na	32	32.70	0.0064	0.998
biochar	18	18.63	0.0131	0.999

Tableau IV.3. : *Constantes d'équilibre du modèle de Webber-Morris pour l'adsorption de l'acide humique*

		0-30 min			50-90min			110-150 min	
Type d'adsorbant	K ($mg/g.min^{1/2}$)	C	R^2	K	C	R^2	K	C	R^2
biochar-MMT Act	6.14	1.65	0.96	0.828	28.12	0.99	0.63	33.02	0.77
biochar-MMT Na	5.26	2.18	0.91	0.12	28.80	0.94	0.57	25.11	0.77
		0-30 min					50-150 min		
Typed'adsorbant	K ($mg/g.min^{1/2}$)	C	R^2		K		C	R^2	
biochar	2.97	0.769	0.963		0.07		17.18	0.49	

Les résultats des tableaux ***IV.1,IV.2***, montrent des valeurs expérimentales q_{exp} proches de valeurs q_{cal} par le modèle cinétique de pseudo second ordre et les valeurs de coefficients de régression R^2 sont proches de l'unité, ce qui suggère que nos expérimentations s'accordent mieux avec ce modèle qu'avec le modèle de pseudo-premier-ordre.

Le processus d'adsorption de l'acide humique d'une solution aqueuse sur un adsorbant poreux est supposé consister en quatre étapes : i) migration des molécules de l'acide humique

à partir de la solution vers la surface de l'adsorbant, ii) diffusion à travers la coche limite de la surface d'adsorbant, iii) intra particulaire à l'intérieur de l'adsorbant et adsorption sur les sites. Le taux d'adsorption global est contrôlé par l'étape la plus lente, qui peut être soit un transfert de masse externe (diffusion de la couche limite), soit une diffusion intra particulaire, soit les deux.

Le modèle de diffusion intra particulaire est illustré sur la **figure IV.9**, la linéarisation est obtenue pour les trois biochars à travers des droites linéaires qui ne passaient pas par l'origine mais avec une interception positive indiquant que le processus de sorption de l'acide humique comprenait à la fois la sorption de surface et la diffusion intra particulaire. Une cassure de pente est observée aux temps inferieurs à 50 minutes pour le biochar. Elle montre une vitesse d'adsorption plus importante qu'aux temps supérieurs à 50 minutes et pourrait être interprétée comme résultant de la diffusion externe, à travers un film de diffusion ne permettant pas aux molécules de l'acide humique d'avoir accès instantanément à la porosité. Pour les composites la linéarisation a montré que le processus d'adsorption est contrôlé par trois stades (i) : la première partie la plus nette était la partie externe rapide d'adsorption sur la surface , (ii) : la deuxième partie linéaire était l'adsorption progressive contrôlée par la diffusion intra particulaire et (iii) la troisième partie était l'étape finale d'équilibre ou la diffusion intra particulaire a commencé à ralentir en raison de la faible quantité d'adsorbat ainsi mois de sites d'adsorption sont valables.

I.3 Eude des Isothermes d'adsorption

Les tracés des isothermes d'adsorption ont été réalisés à l'équilibre thermodynamique, c'est-adire lorsque les solutions résiduelles ont été filtrées et analysées après une durée supérieure au temps d'équilibre déterminé grâce aux cinétiques. L'étude a été faite sous les conditions optimales suivantes: variation de la concentration initiale de l'acide humique de 10mg/L à 300 mg/, pH =3, température (t=25°C), et une masse optimale d'adsorbant de 1g/L. Les isothermes d'adsorption sont évaluées par le tracé graphique de relation $q_e = f(C_e)$. La capacité d'adsorption a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \qquad \text{IV. 7}$$

q_{ads}: quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g.

C_0 : concentration initiale en mg/L.

C_{eq} : concentration à l'équilibre en mg/L.

V : volume de la solution en L.

m: masse d'adsorbant en g.

l'allure des isothermes indique une isotherme de type L selon la classification de **Giles** pour les trois biochars.

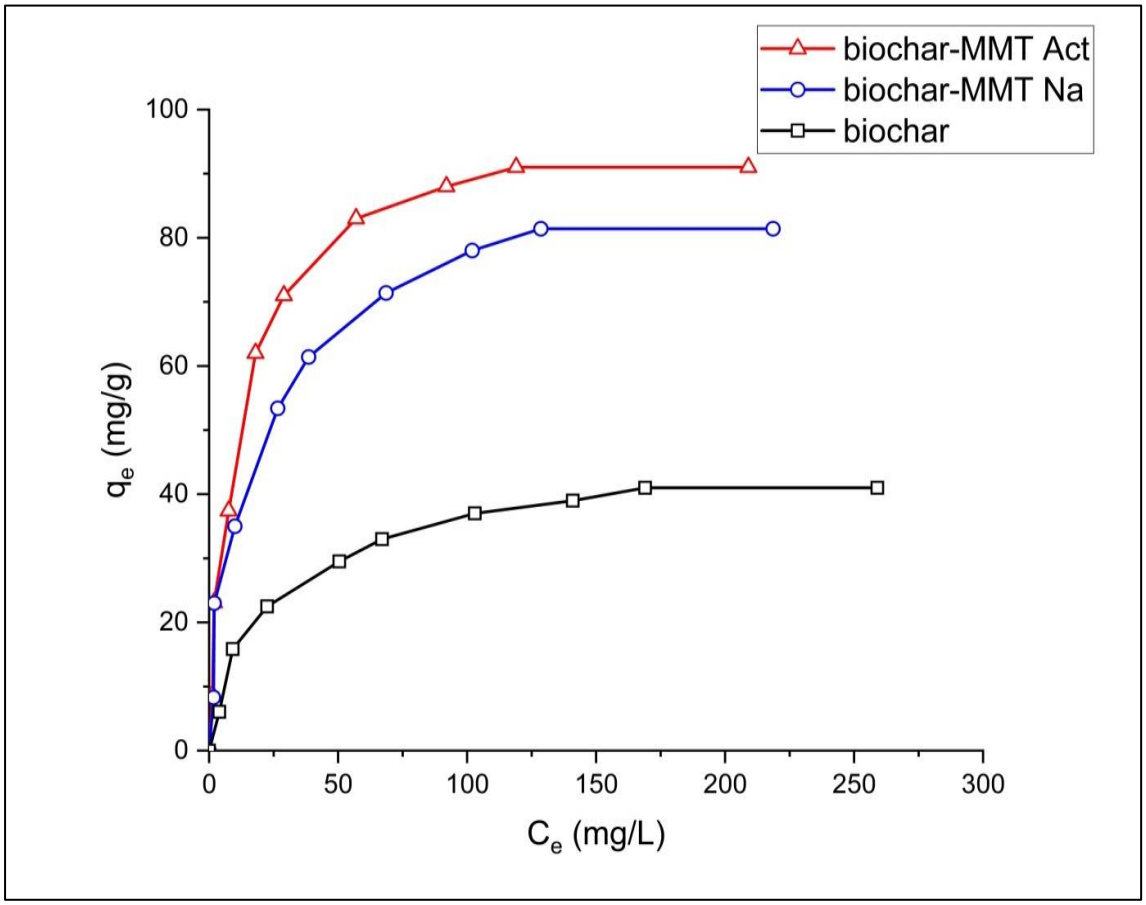


Figure IV.10 : *Isothermes d'adsorption de l'acide humique sur le biochar et les composites biochar-MMTAct, biochar-MMTNa (Ci de l'acide humique 10mg/L- 300 mg/L, pH =3, T= 25°C, t=50 min pour le biochar, 110 min pour les composites)*

La **figure IV.10**, montre que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale de l'acide humique. La capacité d'adsorption maximale atteinte pour le biochar à 41mg/g, et

pour les composites biochar-MMT Act et biochar MMT Na, à 91 et 81.4 mg/g. Pour une concentration de 50 mg/L. L'allure des isothermes indique une isotherme de type L.

I.3.1 Application à la Modélisation des isothermes

Initialement seules les représentations des isothermes de Langmuir (1915) ou de Freundlich (1906) étaient 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), la deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux. Plus tard des modèles de de Temkin (1941), de Fowler-Guggenheim (1965), de Hill, (1947), et de De Boer, (1953), qui par leur linéarisation permettent la détermination des paramètres : énergie d'adsorption, constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et/ou constante de complexation entre molécules d'adsorbat.

I.3.1.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type L en phase aqueuse, il repose sur les hypothèses suivantes :

1. Tous les sites situés à la surface de l'adsorbant possèdent une identité égale pour l'adsorbat et sont énergiquement équivalents.
2. Les interactions entre les molécules d'adsorbat sont négligeables.
3. L'adsorption se poursuit avec la formation d'une seule couche de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant (appelée ainsi: adsorption monocouche) **[5].**
4. Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation ;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{IV. 8}$$

Le tracé de (C_e/ q_e) en fonction (C_e) nous donnera une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/k_L q_m$).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \qquad \text{IV. 9}$$

Où :

K_L : est le coefficient d'affinité (L/mg)

q_m : est la capacité de sorption à la saturation de la monocouche (mg/g).

Ce : est la concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

Les valeurs obtenues après la modélisation permettent la détermination de RL qui indique la nature du phénomène d'adsorption

La ***"favorabilité"*** de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel **R_L** de **Hall [6]** qui est representé par l'équation suivante ;

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \qquad \text{IV. 10}$$

Si :

R_L>1 montre une adsorption défavorable.

0<R_L<1 l'adsorption est favorable

R_L=1 l'adsorption est linéaire

R_L=0 l'adsorption est réversible

I.3.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents et suppose l'existence d'une interaction entre les molécules adsorbées. Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'équation de Freundlich suggère que l'énergie d'adsorption diminue d'une façon exponentielle à la fin des centres d'adsorption d'un adsorbant. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante,

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{IV. 11}$$

La linéarisation du modèle de Freundlich donne

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \text{IV. 12}$$

Ou :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : concentration à l'équilibre ;

k_f : constante d'isotherme de Freundlich ;

n : intensité d'adsorption

Généralement pour des valeurs faible de n (0<n<0.5) l'adsorption est meilleure. Pour les valeurs de n (0.5<n<1) l'adsorption est modérée, et pour des valeurs supérieure à 1 l'adsorption est faible. La constante « n » est très souvent remplacé par « 1/n » ou facteur d'hétérogénéité **[7].**

D'après **Hasley [8]** la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0{}^n} \qquad \text{IV. 13}$$

I.3.1.3 Modèle de Temkin

Ce modèle théorique est décrit par M.I. Temkin et al. (1941) **[9]**. Ce modèle ne prend pas en compte l'arrangement des couches d'adsorbat, mais il prend en compte les interactions adsorbant/ adsorbat. Il suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement Ɵ. La forme linéaire de ce modèle est :

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{RT}{\Delta Q}\ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q}\ln C_e \qquad \text{IV. 14}$$

R = 8,314 J. $mol^{-1}.K^{-1}$ (constante des gaz parfait) et T en °K.

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en $J.mol^{-1}$)

k_T: constante de Temkin

Le tracé graphique de la relation qe = f(ln Ce), permet de déterminer $B_T = \frac{q_{max}\,RT}{\Delta Q}$ et l'introduction de la valeur q_{max} déduite de la linéarisation de l'équation de Langmuir, permet de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ.

La linéarisation des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentés sur les figures ci-dessous.

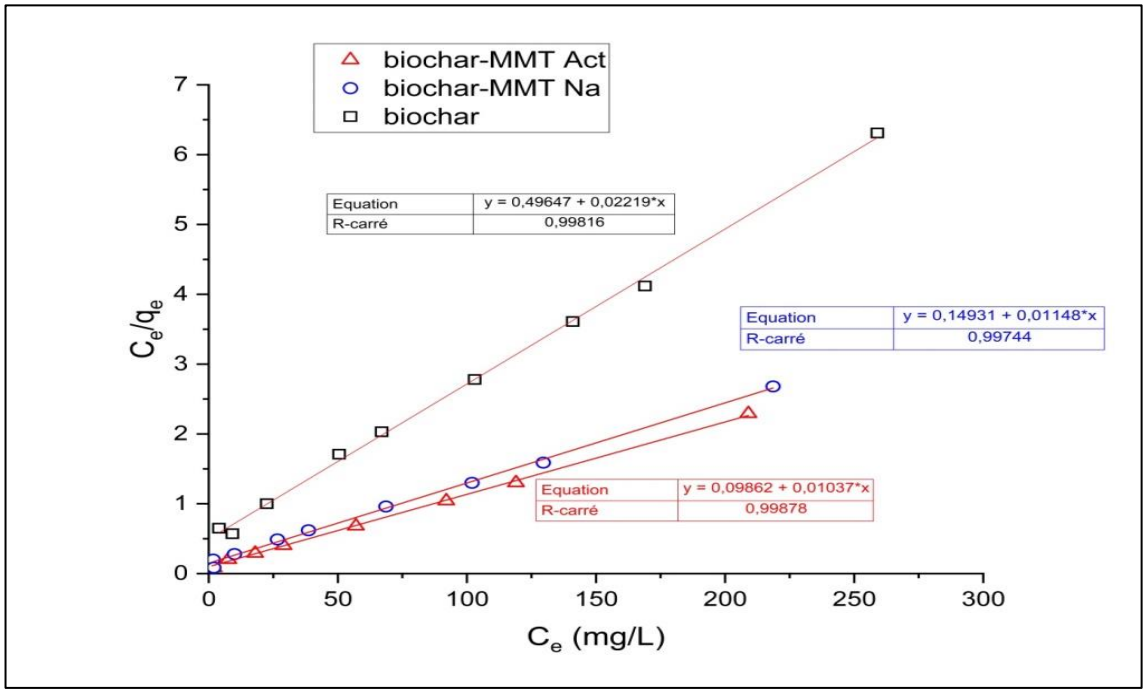


Figure IV.11 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination de l'acide humique par les biochar (biochar et les composites) à 25 °C*

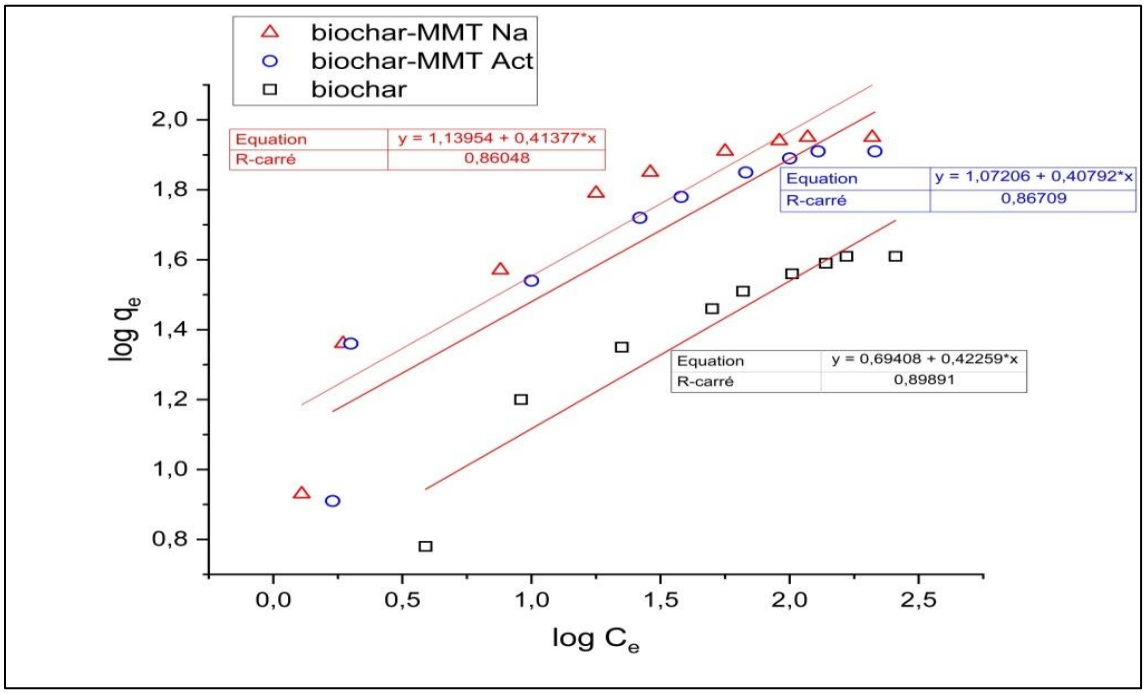


Figure IV.12 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination de l'acide humique sur le biochar et les composites a 25 °C*

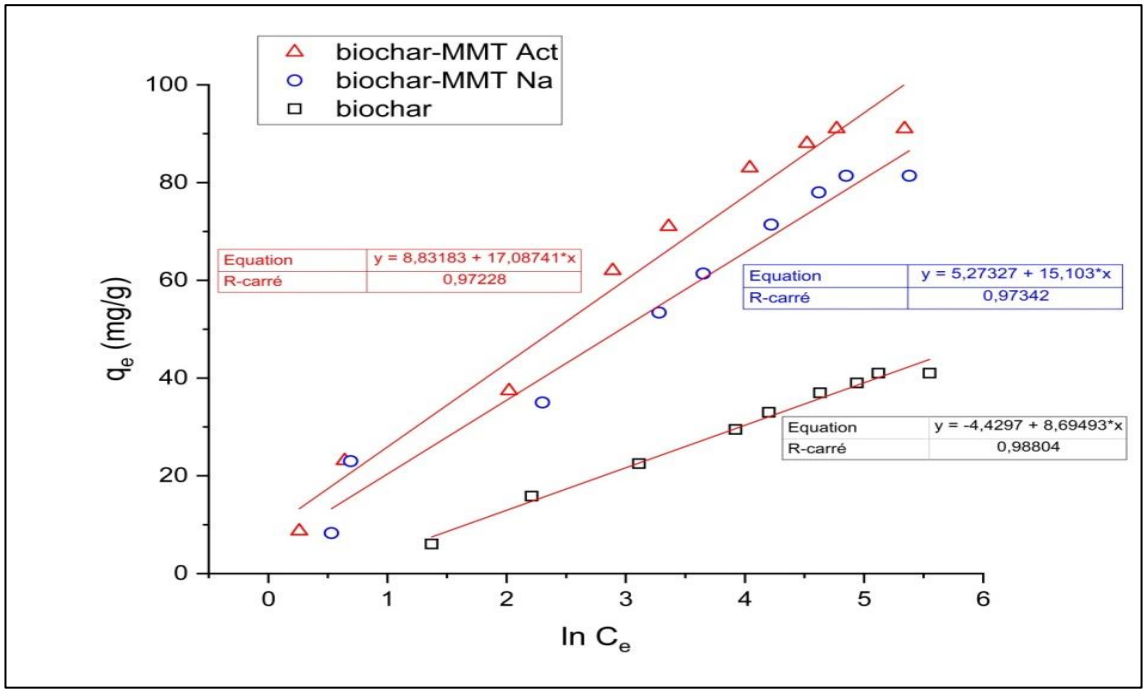


Figure IV.13 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin pour l'élimination de l'acide humique sur le biochar et les composites*

Tableau IV.4. : *Constantes des modèles des isothermes d'adsorption de l'acide humique sur les trois matériaux à 25 °C*

Modèles	**Biochar**	**biochar –MMT Na**	**biochar-MMT Act**
Langmuir			
q_{max}(mg/g)	45.06	87.10	96.43
K_L (L/mg)	0.044	0.076	0.105
R_L	0.69	0.56	0.48
R^2	0.998	0.997	0.998
RMSE (non linéaire)	1.28	4.74	3.34
Freundlich			
N	2.36	2.45	2.41
K_f $[(mg/g)/mg/L)]^{1/n}$	4.94	11.80	13.78
R^2	0.898	0.867	0.860
RMSE (non linéaire)	3.29	7.25	10.19
Temkin			
K_T (L/mg)	0.60	1.41	1.67
B_T (J/mol)	8.69	15.10	17.08
ΔQ (kJ /mol)	12.84	14.28	13.98
R^2	0.988	0.973	0.972
RMSE (non linéaire)	1.34	4.39	5.21

D'après les valeurs reportées sur le tableau précédent on conclut que :

-le modèle linéaire de Langmuir concordent parfaitement notre résultats expérimentaux mieux que le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation R^2 = 0.99, q_{max} proche de la quantité expérimentale maximale adsorbée, et les valeurs de R_L sont entre 1 et 0 ce qui confirme la fovorabilité d'adsorption.

- le modèle de Temkin peut représenter nos résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation supérieure à 0.9. De plus l'énergie d'interaction est inférieure à 40 kJ/mol ce qui démontre la physisorption.

- les valeurs RMSE confirme l'adaptation de nos résultats expérimentaux avec le tracé théorique du modèle de Langmuir.

I.4 Etude thermodynamique

I.4.1 L'énergie d'activation

Afin de déterminer la nature de mécanisme d'adsorption de l'acide humique sur les trois matériaux une série d'expériences a été menée à des températures de 25°C, 35°C et 45°C et en variant le temps de contact de 10 à 150 min. Les autres paramètres expérimentaux sont maintenues constants (dose=1g/l, pH=3, concentration initiale =50 mg/l). La constante de vitesse peut être exprimée en fonction de la température par la relation Arrhenius :

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \text{IV. 15}$$

Avec :

k_2 : constante du pseudo-deuxième ordre (g/(mg.min)) ;

A : le facteur de fréquence en (g/(mg.min)) ;

E_a : l'énergie d'activation d'Arrheninus (kJ/mol);

R : constante universelle des gaz (8.314 J/mol.k) ;

T : température de la solution de l'acide humique en (K).

Le tracé de ln K_2 en fonction de (1/T) permet d'obtenir les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la pente ($-E_a/R$) **figure IV.14.**

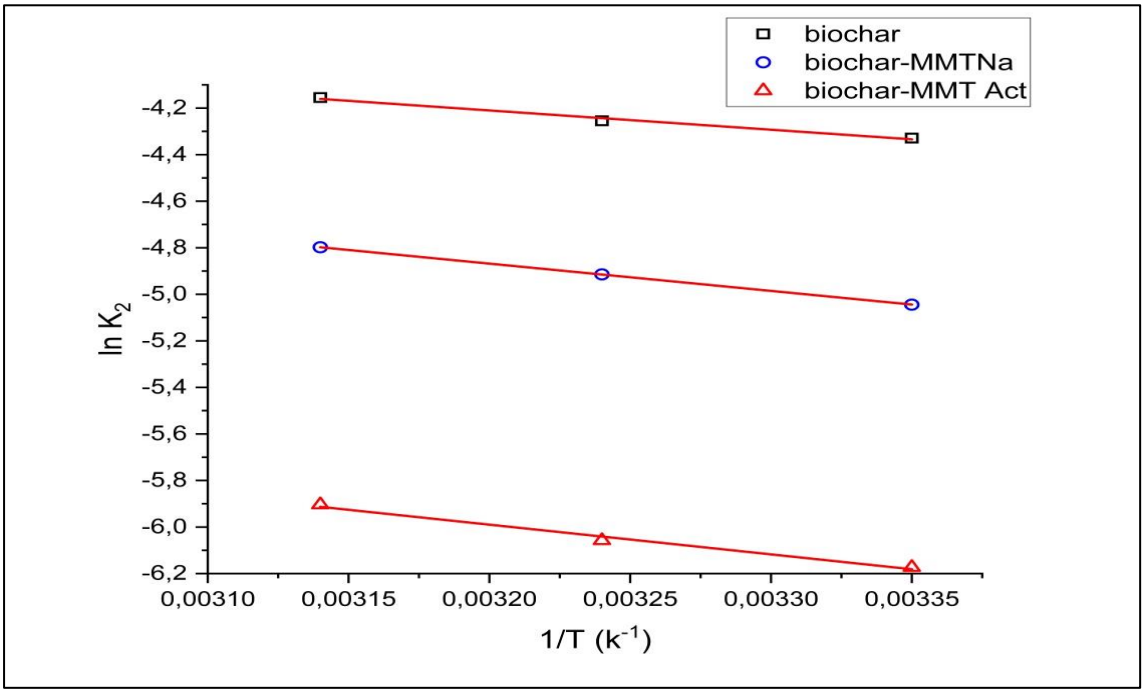


Figure IV.14 : *Diagramme d'Arrheninus pour l'adsorption de l'acide humique sur les 3 matériaux*

A partir de la **figure IV.14,** on peut voir que les énergies d'activation E_a pour le biochar, le composite biochar-MMT Na, et le composite biochar-MMT Act sont respectivement de 6.8758, 9.7393 et 10.6120 kJ/mol. Ces faibles valeurs de l'énergie indiquent une adsorption physique. Ces valeurs positives de l'énergie d'activation suggèrent une adsorption de l'acide humique favorisée par une augmentation de la température donc un processus de nature endothermique.

I.4.2 Les grandeurs thermodynamique

Dans le but de pouvoir comprendre pourquoi des molécules s'adsorbent mieux à certaines températures et à certaines concentrations, les variations d'enthalpies et d'entropie d'adsorption ont été calculées par la méthode de Van't Hoff conformément aux équations reportées ci-dessous. En traçant le logarithme de la constante d'équilibre à une quantité adsorbée donnée en fonction de 1/T, il est possible d'obtenir une courbe pour laquelle la pente est $-\Delta H/R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta S/R$. La valeur de ΔG est obtenue par la relation liant ΔG avec ΔH et ΔS.

Une concentration initiale de 50 mg/l de l'acide humique a été utilisé pour étudier l'équilibre thermodynamique aux températures suivantes : 298, 308 et 318 K. l'étude a été faites dans les conditions optimales (pH=3, dose de 1g/l et dans les temps d'équilibre)

Les valeurs de l'énergie libre ΔG de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS sont déterminées à partir de ces équations :

$$lnK_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \qquad \text{IV.16}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{IV.17}$$

Avec :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \qquad \text{IV.18}$$

k_d : coefficient de distribution (L/g), C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L), q_e : quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g).

Le tracé de ln k_d en fonction de 1/T permet d'obtenir les valeurs de ΔH et ΔS.

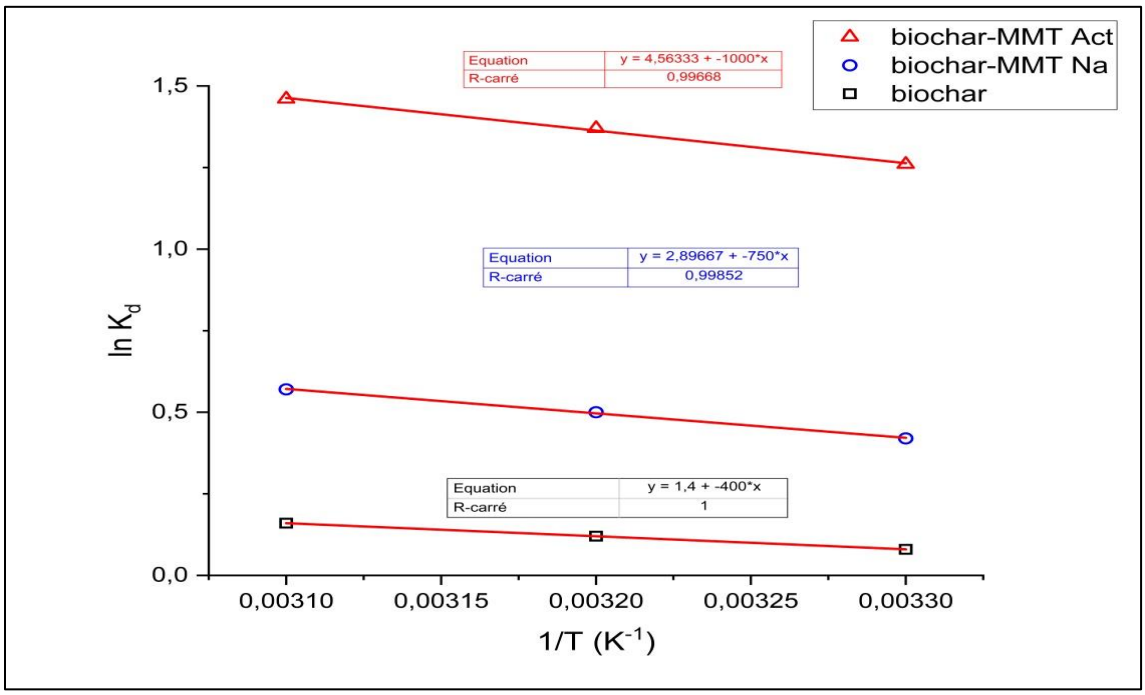


Figure IV.15 : *Représentation graphique de Lnk_d en fonction de 1/T pour l'adsorption de l'acide humique sur les différents biochars (diagramme de Van't Hoff)*

Tableau IV.5. : *Grandeurs thermodynamiques du sorption de l'acide humique sur le biochar et les composites*

Type d'adsorbant	ΔH K J/mol	ΔS J/mol.k	ΔG KJ/mol		
			298 (k)	308 (k)	318 (k)
biochar –MMT Act	8.31	37.92	-2.99	-3.36	-3.74
biochar-MMT Na	6.23	24.07	-0.94	-1.18	-1.42
Biochar	3.324	11.634	-0.14	-0.25	-0.37

D'après les résultats du ***tableau IV.5*** on remarque que :

Les valeurs positives de ΔH pour les trois matériaux indiquent que l'adsorption se fait par un processus endothermique. Généralement les valeurs de ΔH varie entre 2.1-20.9 KJ/mole pour une adsorption physique et se situe dans l'intervalle 80-200 KJ/mole pour une adsorption chimique **[10]**. Les très faibles valeurs de ΔH indiquent que le mécanisme d'adsorption inclue des interactions hydrophobes. Les valeurs positives de ΔS suggèrent qu'au cours du processus d'adsorption, l'organisation de l'adsorbat à l'interface solide/solution devient de plus en plus aléatoire, dans la plage des températures étudiées. Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont toutes négatives ce qui implique la spontanéité de la réaction. On remarque aussi, que ΔG diminue avec l'augmentation de la température de la solution, ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile.

Partie II

Etude des cinétiques et des isothermes d'adsorption : cas de l'élimination de la turbidité et DCO par la protéine de Moringa

II. 1 Cinétique de l'élimination de la turbidité et DCO

Les cinétiques d'élimination de la turbidité et de la DCO ont été réalisées conformément au protocole bien connu du "Jar-test" sur un floculateur "Lovibond ET 730 Portable Floc Tester". La procédure consiste à verser de l'eau usée dans quatre béchers de contenance 01 L chacun, puis une agitation rigoureusement identique et réglable est opérée pendant une même période grâce à une commande centrale. Les différentes phases de l'essai de turbidité et de DCO et leurs conditions optimales sont: une agitation rapide au cours de laquelle le réactif coagulant est introduit puis dispersé. La vitesse de rotation des pâles de l'agitateur est de 200 tr/min et le temps d'agitation est rapide au début 2 mn, puis lent pendant 30 mn par progression d'incrément de temps de 5mn (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 et 40 mn) et enfin une sédimentation lente de 60 mn. La dose du coagulant est de 0.4 g/L, et le pH est maintenu à 6 à une température de 25 °C. Les résultats des cinétiques sont représentés dans la **figure III.28** de Chapitre III

II.1.1 Modélisation des cinétiques d'élimination de la turbidité

Les résultats de la linéarisation des équations cinétiques de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre, et ceux du modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination de la turbidité par la protéine de Moringa oleifera (PMO), sont représentés sur les figures **IV.16, IV.17 et IV.18.**

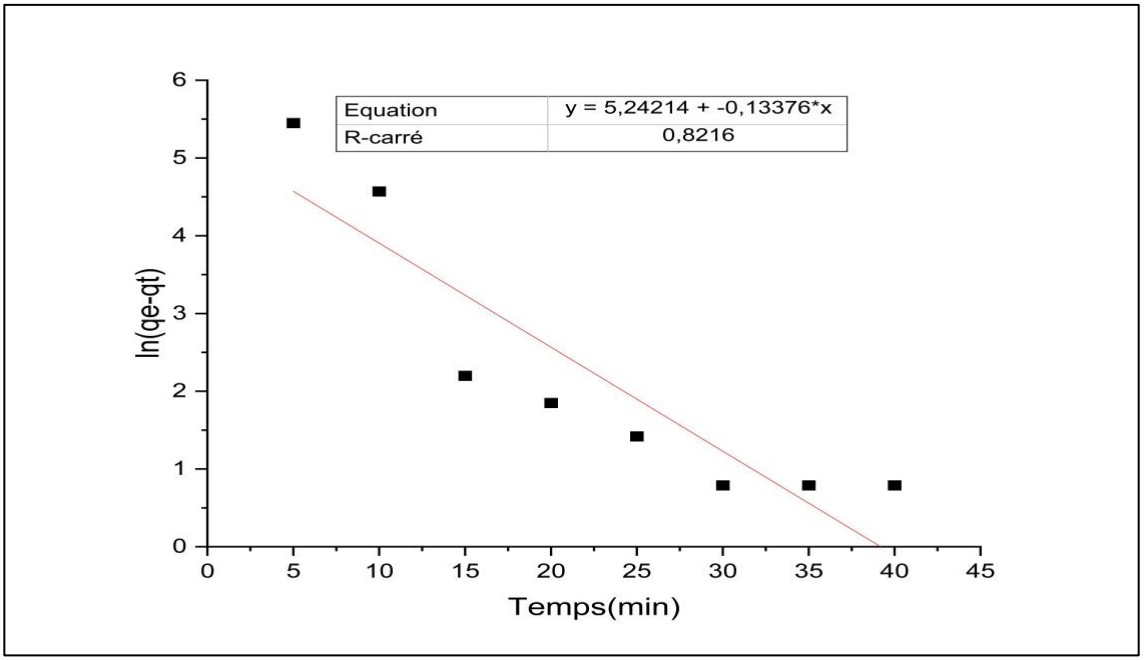


Figure IV.16. : *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'élimination de la turbidité par la PMO*

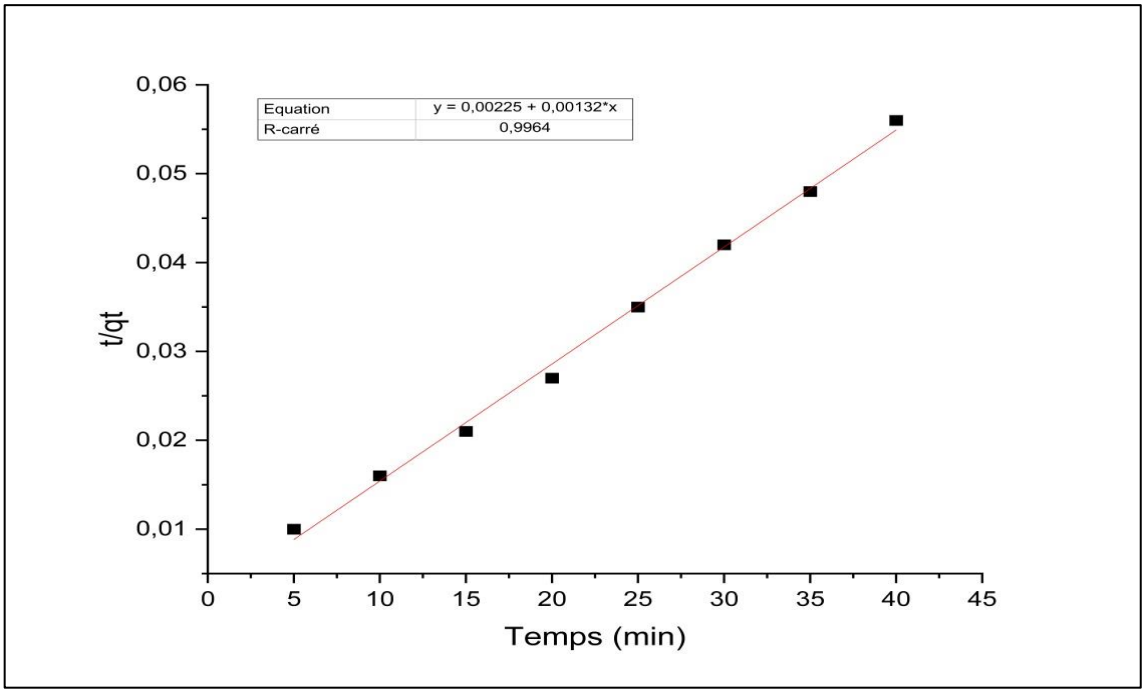


Figure IV.17 : *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour l'élimination de la turbidité par la PMO*

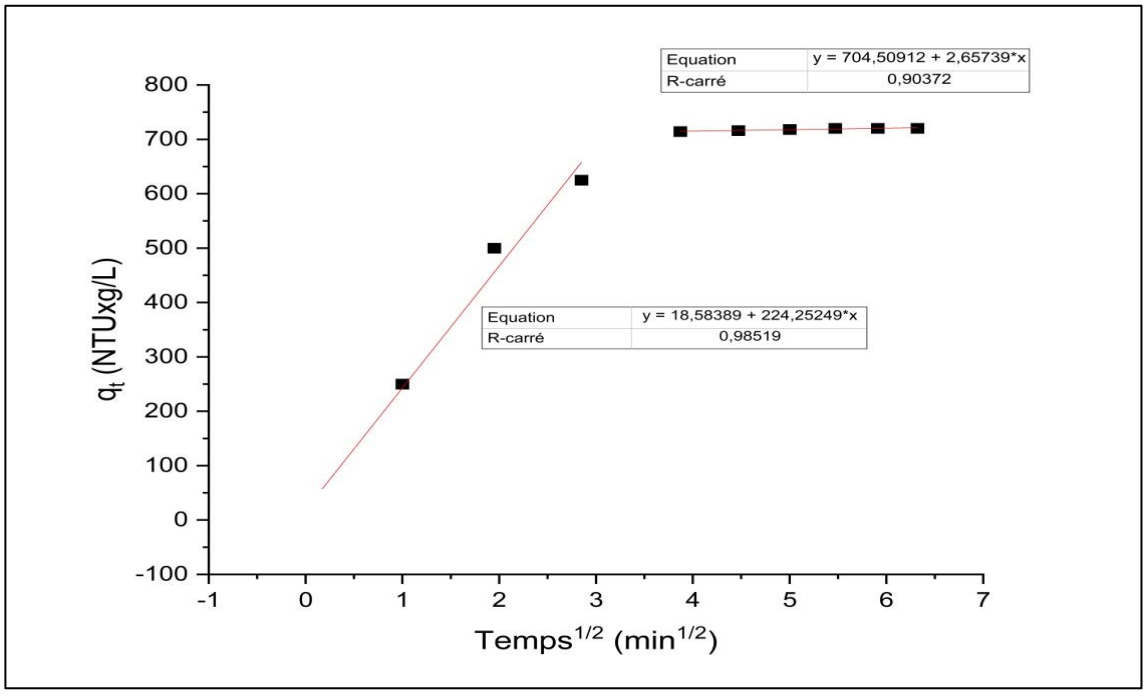


Figure IV.18 : *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'élimination de la turbidité par la PMO*

Ces résultats ont permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle, elles sont rassemblés dans les tableaux **IV.6** et **IV.7**.

Tableau IV.6. : *Constantes cinétiques de l'élimination de la turbidité*

	q_{exp}(NTU.L/g)	q_{cal} (NTU.L/g)	R^2	K
Pseudo-premier-ordre	722.5	189.07	0.82	$3.34*10^{-3}$ (min^{-1})
Pseudo-Second-ordre		739.35	0.996	$1.83*10^{-4}$ (g/[NTU.L.min])

Tableau IV.7. : *Constantes de diffusion intra particulaire de l'élimination de la turbidité*

	Temps	K([(NTU.L)/g].$min^{-1/2}$)	R^2	C
Diffusion intraparticulaire	0-15 (min)	224.25	0.985	18.58
	15-40 (min)	2.65	0.903	704.5

D'après les résultats des tableaux **IV.6** et **IV.7**, on voit que l'élimination de la turbidité obéit au modèle cinétique de pseudo-second-ordre, car la linéarisation est obtenue avec un coefficient de régression élevé $R^2 = 0.996$, et la quantité d'adsorption q_{exp} est proche de q_{cal}. En outre on note que l'élimination de la turbidité suit le modèle de Webber-Morris uniquement pour les temps courts, donc la cinétique n'est pas conforme à celle d'une diffusion externe.

II.1.2 Modélisation des Cinétiques d'élimination de la DCO

La modélisation d'élimination de la DCO sur le PMO par les équations du pseudo premier et pseudo-second-ordre, modèle de Webber-Morris est représentée sur les figures **IV.19, IV.20 et IV.21.**

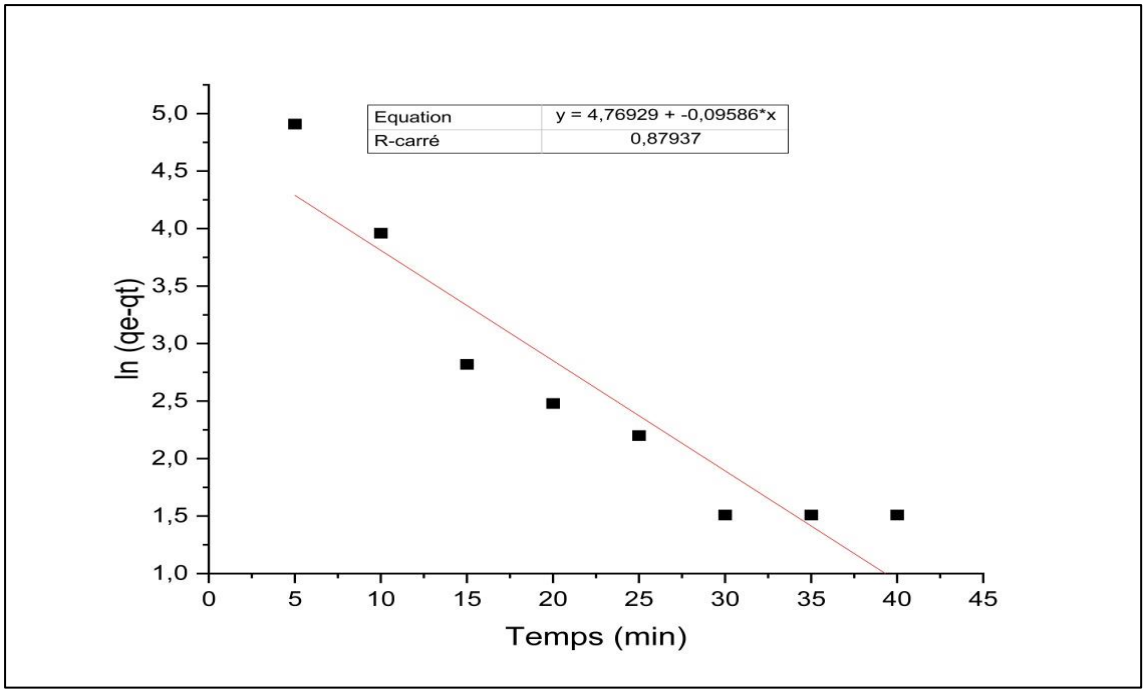


Figure IV.19 : *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour l'élimination de la DCO par la PMO*

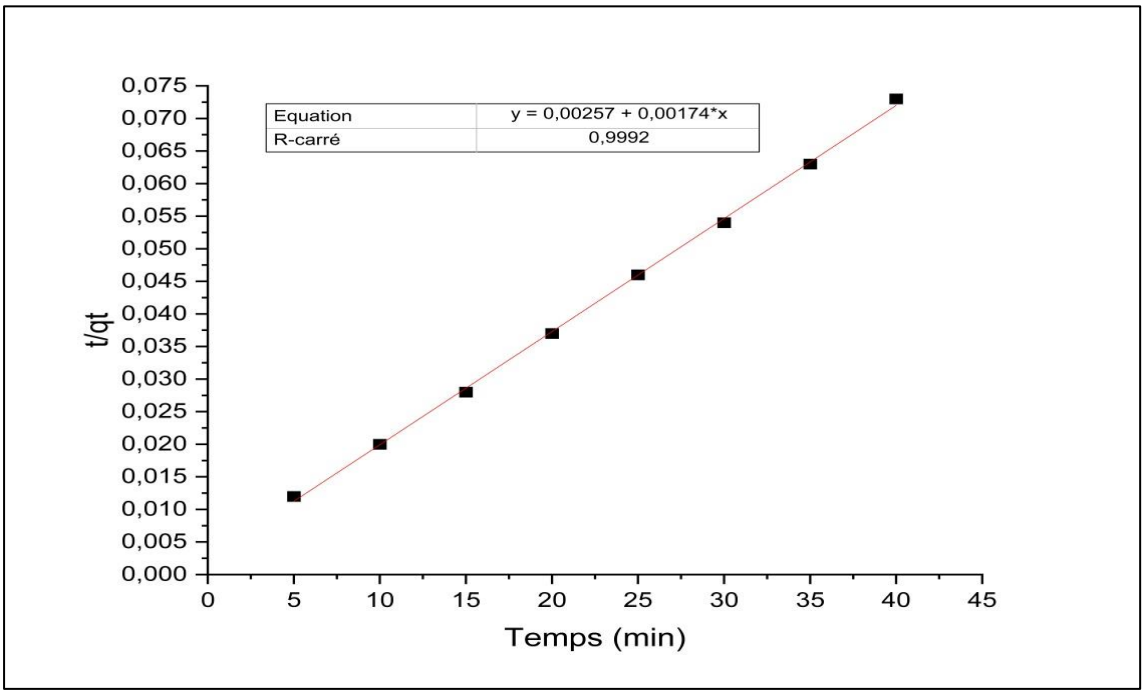


Figure IV.20: *Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour l'élimination de la DCO par la PMO*

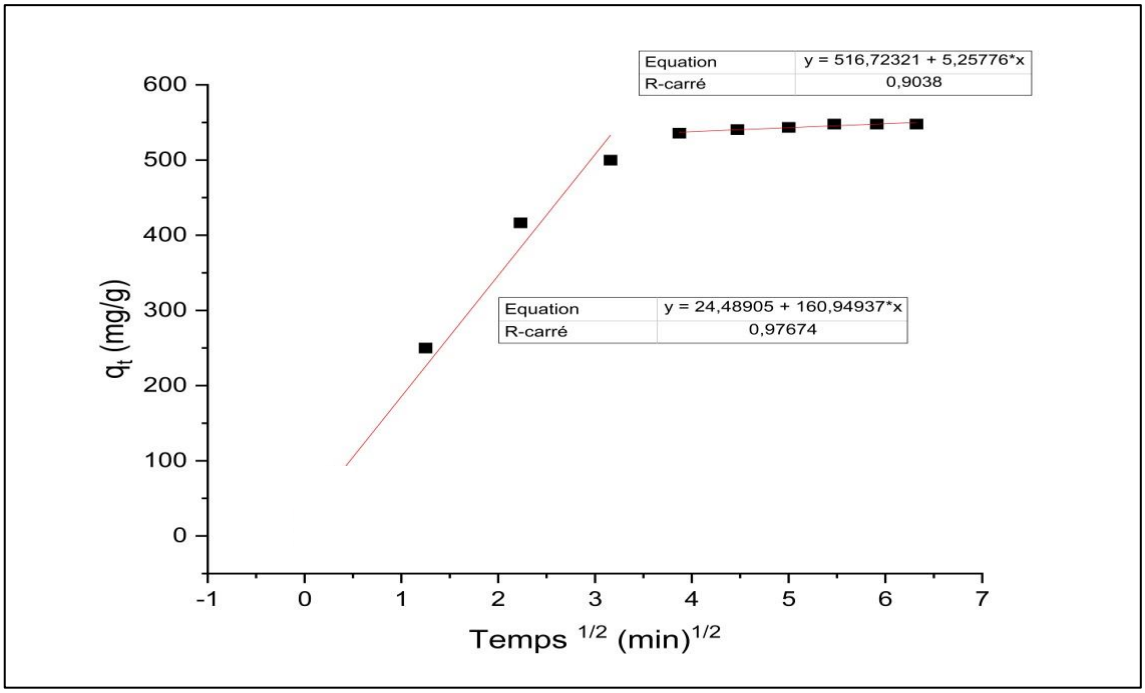


Figure IV.21 : *Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'élimination de la DCO par la PMO*

Sur la **figure VI. 21**, sont portés les résultats expérimentaux et les résultats calculés conformément au modèle Webber et Morris. La comparaison des résultats nous permet de faire les observations suivantes : Ce modèle n'est valable que pour le début de la réaction d'adsorption ou pour une concentration à l'équilibre très faible. Quand cette concentration devient différente de zéro, l'hypothèse sur la concentration d'équilibre n'est plus vérifiée pour des temps assez longs et le modèle n'est plus valable. Les valeurs des constantes cinétiques de chaque modèle sont rassemblées dans les tableaux **IV.8** et **IV.9.**

Tableau IV.8. : *Valeurs des constantes cinétiques de l'élimination de la DCO*

	q_{exp} (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	R^2	K
Pseudo-premier - ordre	572.5	117.83	0.87	$2.39*10^{-3}$ (min^{-1})
Pseudo-second-ordre		574.71	0.999	$1.17*10^{-3}$ (g/[mg.min]

Tableau IV.9. : *Valeurs des constantes cinétiques de diffusion intraparticulaire*

	Temps	K((mg/g.min$^{1/2}$)	R^2	C
Diffusion intraparticulaire	0-15 min	160.94	0.976	24.48
	15-40 min	5.25	0.903	516.72

L'exploitation des tableaux ***IV.8 et IV.9,*** a montré que le modèle pseudo second ordre est plus adapté à nos résultats expérimentaux, les valeurs des coefficients de régression R^2 sont proches de l'unité et des valeurs expérimentales q_{exp} concordent avec les valeurs théoriques q_{cal} déduites du modèle pseudo-second-ordre.

Par ailleurs, on note que l'élimination de la DCO ne suit pas le modèle de Webber-Morris; ce modèle donne une bonne approche pour les domaines situés au début de la cinétique, donc il ne s'agit pas d'une diffusion externe par contre il ne suit pas bien ce modèle pour les temps longs signifiant par là une diffusion intraparticulaire.

II.2 Isothermes d'adsorption pour l'élimination de la DCO et la turbidité

Les essais sont réalisés selon le protocole bien connu du "Jar-test" sur un floculateur "Lovibond ET 730 Portable Floc Tester" qui permet de remplir, dans quatre béchers de contenance 01 L chacun, de l'eau usée dopée en composés organiques, une agitation rigoureusement identique et réglable pendant une même période est appliquée grâce à une commande centrale. Les différentes phases de l'essai de turbidité et de DCO et leurs conditions optimales sont: une agitation rapide au cours de laquelle le réactif coagulant est introduit puis dispersé. La vitesse de rotation des pâles de l'agitateur est de 200 tr/min et le temps d'agitation est rapide au début 2 mn, puis lente pendant 30 mn et enfin une sédimentation de 60 mn. La dose du coagulant varie de 0.4 à 1 g/L, et le pH est maintenu à 6.

Les courbes des **figures IV.22** et **IV.23** sont, pour les températures étudiées, des isothermes du type L de la classification de **Giles [11]**. Dans ce type d'isotherme l'adsorption semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface d'adsorbant car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement.

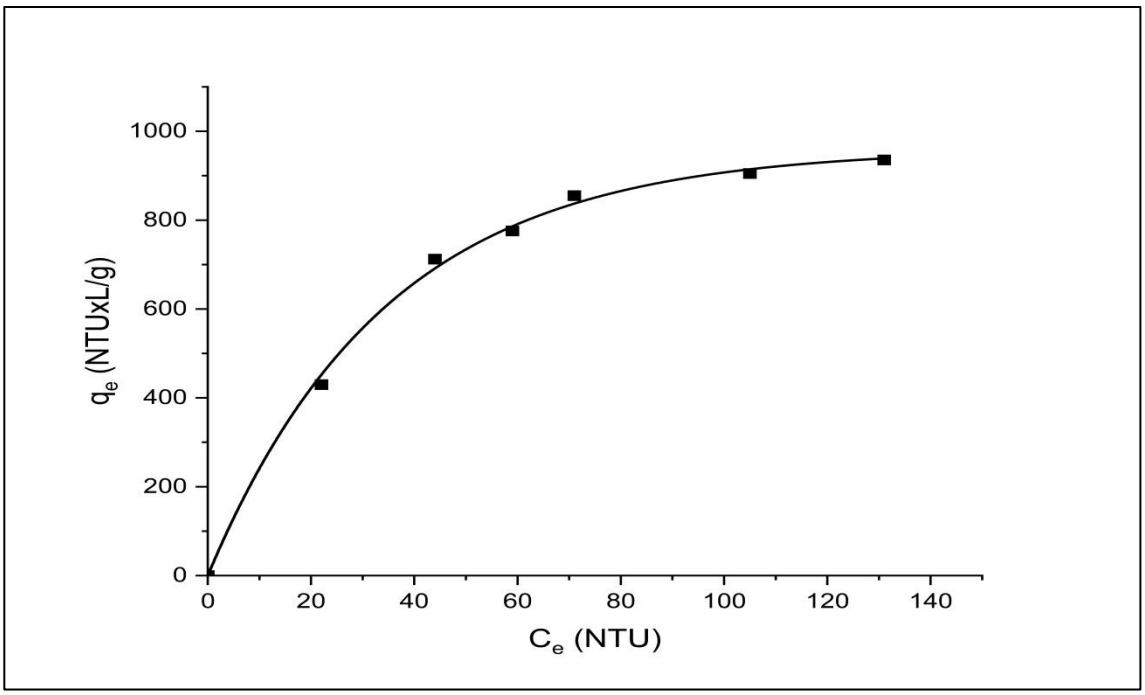


Figure IV.22 *: Isotherme d'adsorption de la Turbidité des eaux usées avec le coagulant PMO (T = 20°C, pH = 6)*

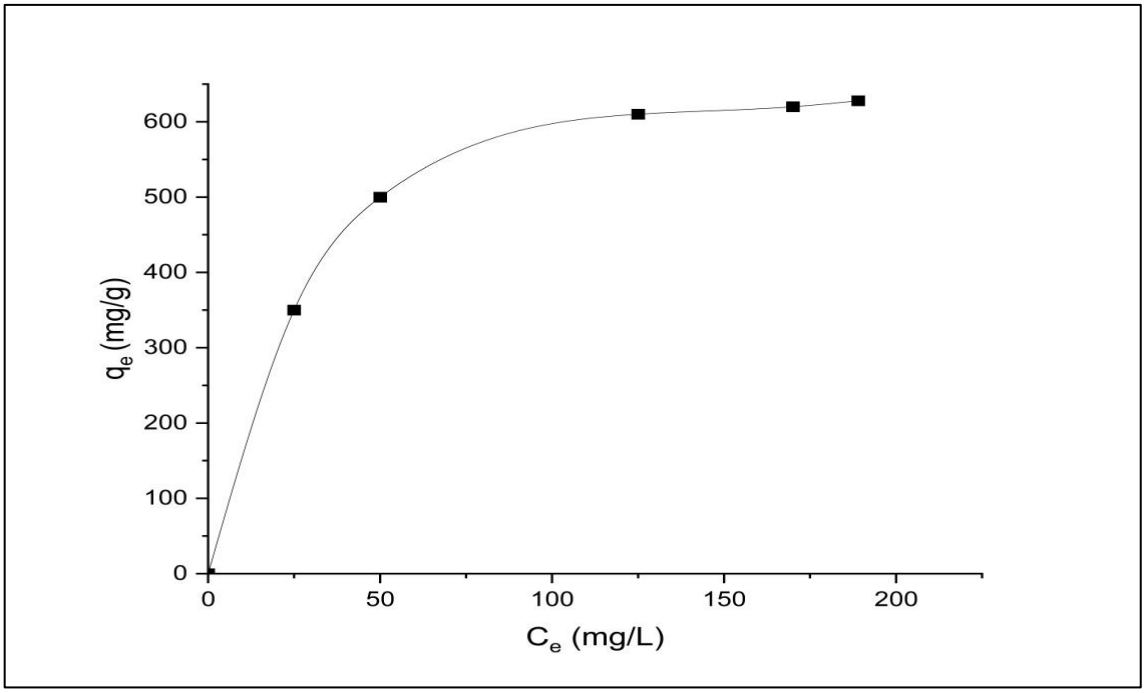


Figure IV.23 *: Isotherme d'adsorption de la DCO des eaux usées avec le coagulant PMO (T = 20°C, pH = 6)*

II.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'objectif de notre étude est de modéliser les isothermes d'adsorption de solutions simples ou de mélanges complexes d'eaux usées sur la PMO. La modélisation sera utilisée pour décrire les courbes expérimentales obtenues. Cette modélisation s'appuiera sur les paramètres de l'équation de Freundlich déterminés pour ces solutions. En outre, cette modélisation sera comparée au modèle classique de représentation des isothermes d'adsorption par les équations de Langmuir et Temkin. Il apparait donc important d'évaluer la compétition des espèces lors de l'adsorption de solutions contenant quelques composés majoritaires représentant la composition habituelle d'une eau résiduaire à caractère industriel.

II.2.1.1 Isotherme d'adsorption de la turbidité et de la DCO

Pour des isothermes de mélanges complexes demande la détermination des paramètres (K et n) de l'équation de Freundlich ($q= KC^{1/n}$) dans le cas d'une solution contenant un ou plusieurs adsorbats. Les Figures **IV.24, IV.25, IV.26, IV.27, IV.28, IV.29** présentent les isothermes obtenus pour l'élimination de la turbidité et de la DCO. II apparait nettement que ce type d'équation simple n'est pas utilisable pour représenter l'isotherme dans une large gamme de concentration Afin d'obtenir une équation permettant de décrire plus précisément les courbes expérimentales obtenues les paramètres K et n sont considérés constants dans des domaines de concentrations. De plus, la gamme de description des isothermes est élargie à des concentrations plus faibles par régression sur des concentrations de 10 à 1000ppm. Les tableaux **IV.10, IV.11,** regroupent les données numériques obtenus. Ces valeurs sont utilisées dans la modélisation des isothermes par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin

II.2.1.2 Corrélations entre paramètres

Pour déterminer les paramètres qui influencent le plus les caractères de PMO ou l'adsorption des molécules étudiées, des essais de corrélations entre les différents paramètres déterminés dans cette étude sont réalisées par régressions linéaires simples ou multiples. La validité des régressions est appréciée par des tests statistiques à savoir le calcul du coefficient de corrélations (R^2). Les figures sont complétées avec l'intervalle de confiance à 95%. Les calculs et les représentations sont effectués à l'aide du logiciel **Origin** version 2021.

Ces corrélations sont utilisées comme outil permettant de déterminer de manière plus fiable que de simples constatations sur des courbes les relations entre paramètres.

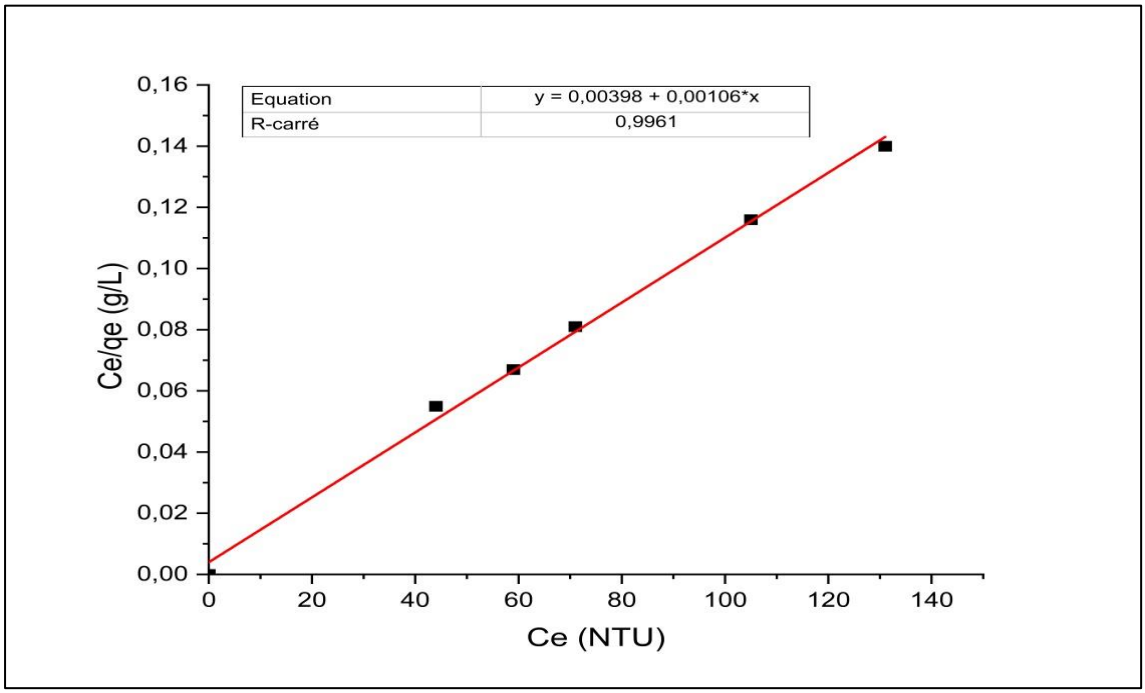


***Figure IV.24**: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination de la turbidité par la PMO à T=20°C et pH= 6*

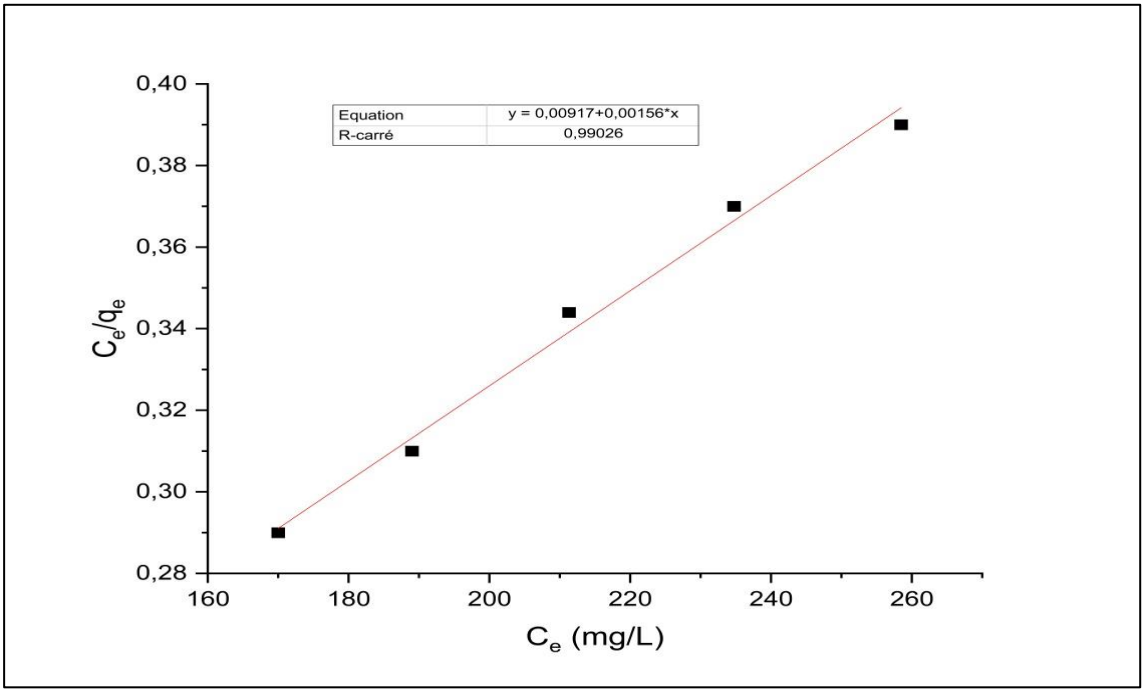


***Figure IV.25**: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination de la DCO par la PMO à T=20°C et pH = 6*

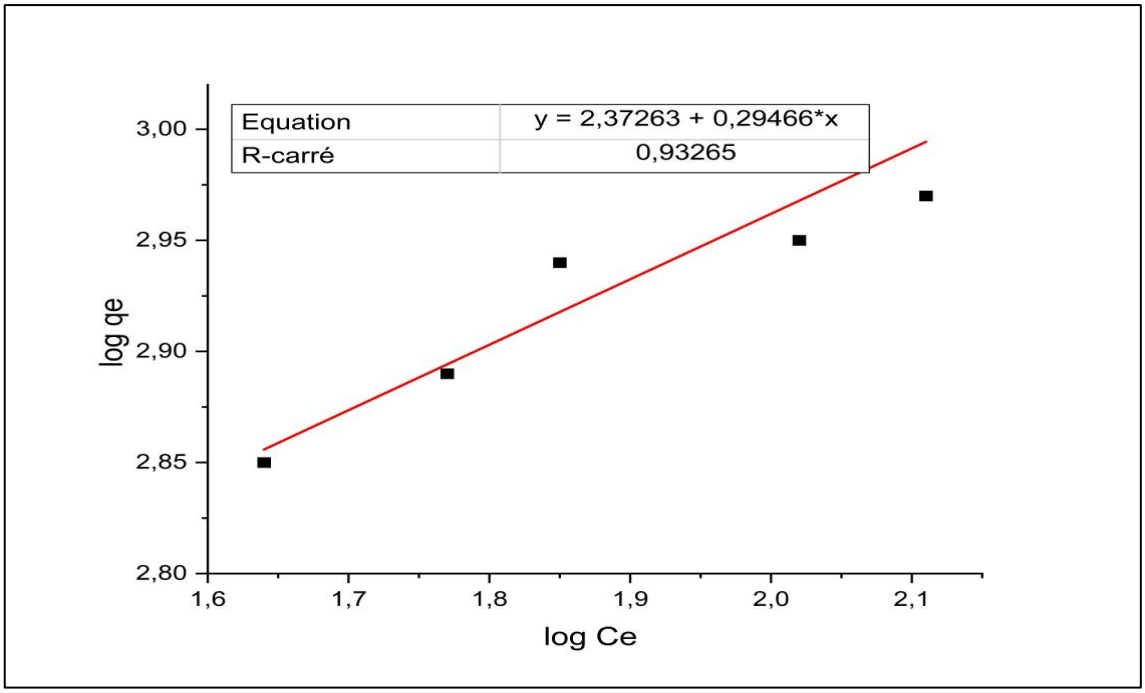


Figure IV.26 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination de la turbidité par la PMO (T = 20°C, pH = 6)*

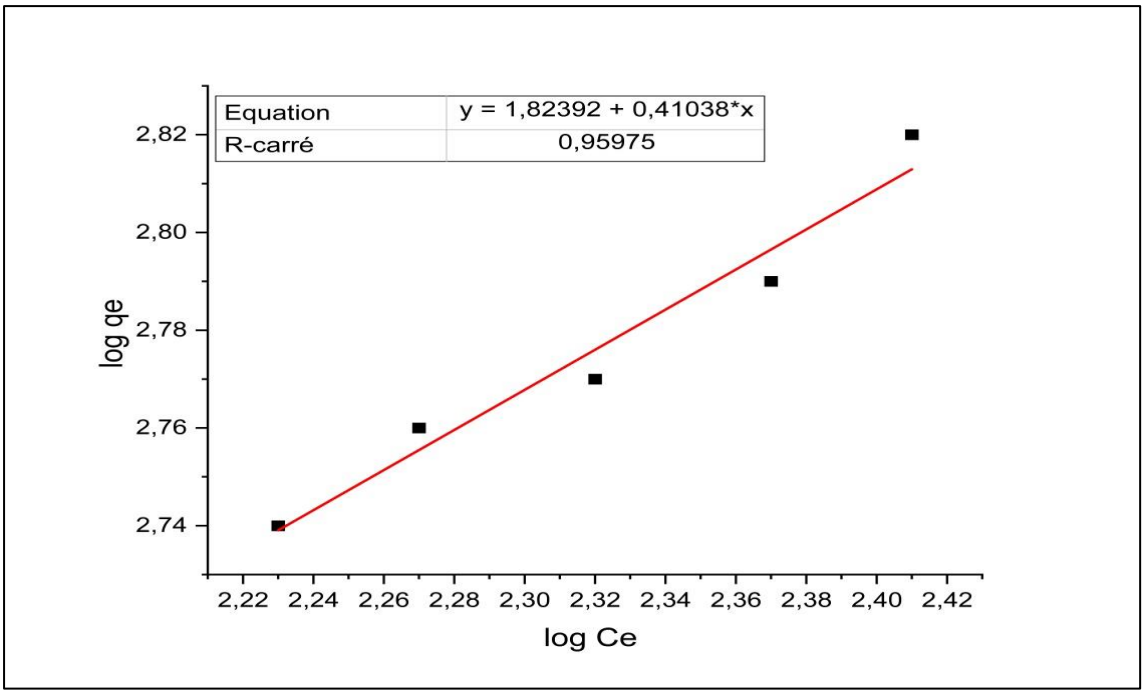


Figure IV.27 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination de la DCO par la PMO (T = 20°C, pH = 6)*

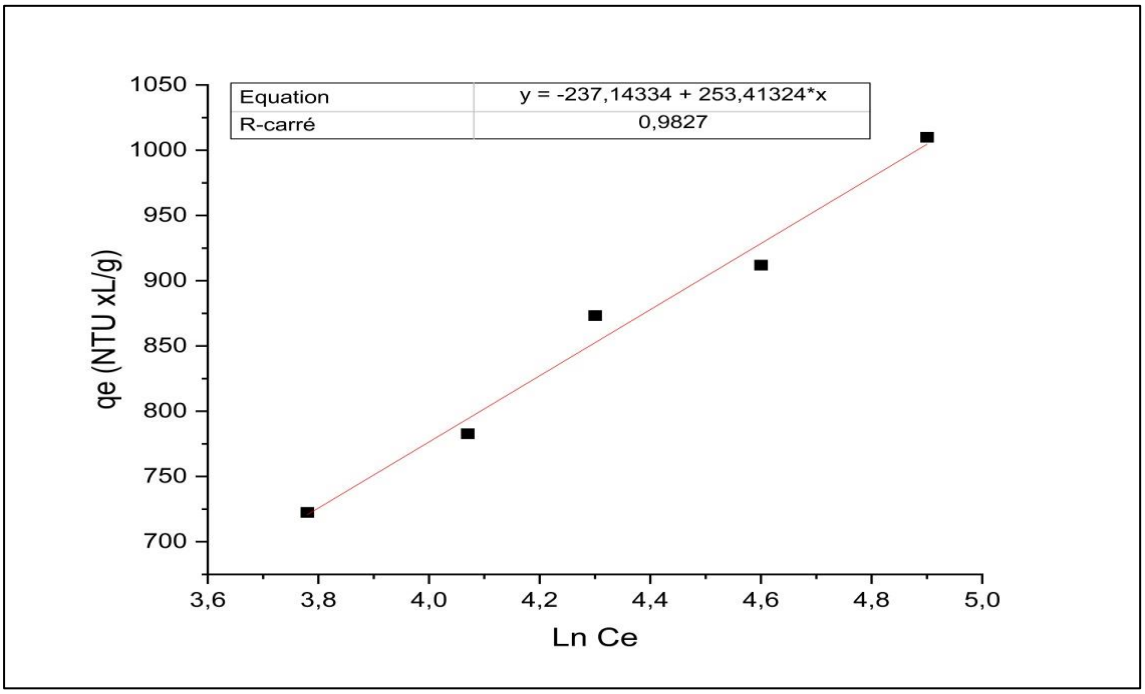


Figure IV.28 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin pour l'élimination de la turbidité par la PMO (T = 20°C, pH =6)*

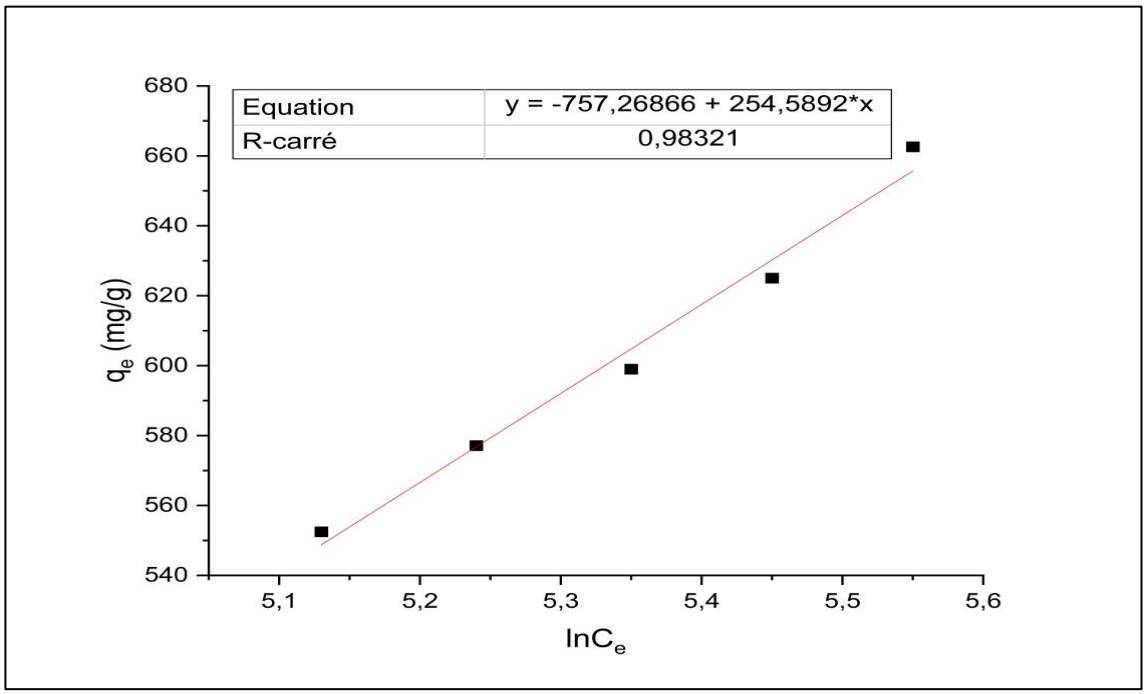


Figure IV.29 : *Transformée linéaire de l'isotherme de Temkin pour l'élimination de la DCO par la PMO (T = 20°C, pH =6)*

Tableau IV.10. : *Valeurs des constantes de Freundlich et Langmuir*

Paramètres	Freundlich			Langmuir		
	R^2	K_f	n	R^2	q_{max}	K_L
Turbidité	0.93	235.84 (L/g)	3.393	0.996	943(NTU. L/g)	0.26 (1/NTU)
DCO	0.95	66.66 (mg/g)(L/mg)	2.4366	0.99	641 (mg/g)	0.17 (L/mg)

Tableau IV.11. : *Valeurs des constantes de Temkin*

Paramètres	B_T (J/mol)	K_T (l/mol)	R^2	ΔQ (kJ/mol)
Turbidité	253.41	0.39	0.98	12.22
DCO	254.58	0.05	0.98	9.73

Les équations de Langmuir, et Freundlich (pour une concentration initiale constante) conduisent par linéarisation à la détermination de la capacité maximum d'adsorption q_m relative à des conditions expérimentales définies (concentration initiale du soluté ou d'adsorbant constante) ainsi qu'à celle d'une constante d'équilibre soluté-adsorbant.

A partir des grandeurs expérimentales, capacité d'adsorption et concentration résiduelle à l'équilibre, il est possible de déterminer plusieurs types de paramètres à partir de différents modèles thermodynamiques de l'adsorption.

Le modèle d'adsorption compétitive de Langmuir apparait lui aussi de bonne qualité (***Figure IV.24 Fig.IV25).*** L'utilisation de coefficients variables selon la concentration, limite la divergence à faible concentration. L'emploi d'une approche linéaire 1/q = f(1/c) pour déterminer les coefficients de Langmuir tend à ajuster les coefficients sur les concentrations élevées.

Les modèles simples de Temkin et de Freundlich sont incapables de décrire parfaitement dans une large gamme de concentration les isothermes d'adsorption de turbidité et de DCO (tableau **IV.10** et **IV.11), ou** $R^2 << 1$. Une meilleure représentation de ces isothermes est obtenue par l'utilisation de paramètres constants dans une gamme de concentrations. L'association de coefficients variables au modèle compétitif de Langmuir permet une

valorisation de ce modèle qui, par sa simplicité mathématique et sa qualité, reste un modèle exploitable.

Conclusion

Diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbant, ont été utilisées pour décrire nos résultats expérimentaux. Nous avons montré que l'adsorption de l'acide humique sur les biocharbons biochar-MMT Act et biochar-MMT Na peut être représenté assez correctement par l'équation de Langmuir généralisée à plusieurs types de sites. Les équations de Freundlich, de Temkin, permettent également de rendre compte de l'adsorption de l'acide humique sur le biocharbon. La confrontation de nos résultats expérimentaux avec ces isothermes théoriques nous a permis de conclure que cette adsorption s'effectue de façon plutôt localisée, avec interaction sur des sites énergétiquement différents. Une étude thermodynamique a montré que ce processus d'adsorption est endothermique, spontanée sur le composite biochar-argile.

Bien que les tests d'adsorption de l'acide humique sur les composites biochar-MMT ont été efficaces, particulièrement pour le composite biochar-MMT Act avec un taux d'élimination de 78%. Par ailleurs, Les essais d'élimination de la turbidité et de la DCO ont été réalisés avec la protéine de Moringa. Les résultats ont montré que l'élimination se fait en monocouche avec une absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

Références bibliographiques

[1] Prado, A., G., Pertusatti, J., Nunes, A.R. (2011). Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular confirmation. *Journal of the Brazilian Chemical society*, 22, 1478-1483. https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800011

[2] Stevenson, F. J. (1994). Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. *Humus Chemistry; Stevenson FJ, Ed.; Genesis, Composition, Reactions*

[3] Nyström, M., Ruohomäki, K., & Kaipia, L. (1996). Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination*, *106*(1-3), 79-87. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00095-1

[4] WWeber J.R., Morris J.C. (1963). *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31.

[5] Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, *68*(12), 1625-1638. http://doi:10.2478/s11696-014-0624-9

[6] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966). Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, *5*(2), 212-223. https://doi.org/10.1021/i160018a011

[7] Freundlich, H., Heller, W. (1939) The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. *Journal of the American Chemical Society*,61 2228–2230.

[8] Halsey G.D. (1952). *Journal of Advanced Synthesis and Catalysis*, 4 259–269.

[9] Temkin M.J., Pyzhev V. (1940). *Acta Physicochim, URSS*, 12 217-256.

[10] Lin, J., & Zhan, Y. (2012). Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical engineering journal*, *200*, 202-213. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.039

[11] Giles, C.H., Macewan, T.H., Smith, D. (1960) .A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chimical Society, Part XI*, 3973-39.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'est portée sur le développement et la caractérisation d'un biochar, obtenu par pyrolyse lente de cosse de graines de Moringa prétraitée avec une suspension argileuse; elle s'est attachée par ailleurs à prouver l'efficacité de la protéine de Moringa oleifera en tant que coagulant naturel pour réduire la turbidité des eaux troubles. Un biochar composite avec des particules d'argile (montmorillonite), implantées sur des surfaces internes du carbone et dans les pores a été développé avec succès. Les applications de ce biochar modifié ont été évaluées en mesurant sa caractéristique de sorption sur l'acide humique, composé modèle des contaminants organiques; un taux d'abattement de 78% a été obtenu.

La caractérisation par spectroscopie Infrarouge, a confirmé la présence de la bande silanol de la montmorillonite dans la structure du composite, prouvé également par l'analyse EDX; elle a montré en plus la présence d'une grande diversité de groupes fonctionnels en surface du biochar, dont des groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyles carbonyles, ainsi que des quinones et des lactones. Cette hétérogénéité de la composition confère à ce matériau des propriétés locales hydrophiles, basiques. La caractérisation par diffractométrie RX, spectrométrie IRTF, MEB et BET ont montré que le biochar se caractérise par une très faible densité apparente et une friabilité élevée et qu'il possède une structure poreuse lui permettant de développer une surface spécifique élevée.

En outre, nos résultats ont montré que dans le cas de l'épuration de l'eau, pour renforcer efficacement la capacité d'adsorption des polluants organiques sur les biochars, ceux-ci doivent présenter une porosité bien développée et des superficies hydrophobes d'où la nécessité de modifier le processus d'activation ultérieur du biochar. En plus en cas d'adsorption de contaminants inorganiques ou organiques polaires, la présence d'oxygène sur les groupes de surface est nécessaire pour augmenter l'attraction électrostatique.

En raison de la stabilité et des performances du cycle, le biochar modifié peut même être régénéré et réutilisé pour une sorption répétée de l'acide humique, ce qui lui confère un grand potentiel pour être utilisé comme adsorbant innovant et peu coûteux pour les applications environnementales, en particulier en ce qui concerne l'élimination des contaminants organiques des eaux usées.

Une autre partie de l'étude a porté sur l'évaluation de l'activité coagulante des graines de Moringa oleifera pour réduire la turbidité des eaux troubles. Les résultats ont prouvé

l'efficacité du déshuilage des graines de Moringa et leur impact sur le traitement de la turbidité des eaux usées.

Le déshuilage a été opéré sous des conditions optimales: solvants polaires, ratio des solvants et température de chauffe contrôlée. L'extraction par soxhlet a donné un rendement maximal de 44 %. Le résidu solide résultant est une poudre de Moringa, sa purification a été effectuée par salage au NaCl, suivi d'une précipitation à l'éthanol et d'un traitement thermique. L'analyse par méthode Kjedhal, a révélé un taux de protéines de 91 % et un taux d'azote de 14%, confirmant la nature protéinique de la poudre de Moringa. La zétamérie a révélé un point isoélectrique variant entre - 19 et + 24 mV indiquant par là un faible niveau de stabilité de dispersion mais un potentiel élevé de coagulation de la protéine. Cette propriété lui a permis d'abaisser le potentiel zêta des eaux usées de +16 à + 1.1mV, sans changer le pH, elle a entrainé une atténuation de la turbidité de 86,78% à un temps de contact relativement court.
Les essais de coagulation ont démontré l'existence d'une corrélation entre la turbidité, le point de charge nulle PCN et le point isoélectrique de la protéine, et que la réduction de la turbidité était plus favorable sous des conditions neutres proches du pH des eaux usées; prodiguant un avantage considérable pour la coagulation.

Les travaux présentés dans cette thèse ont mis en évidence certaines propriétés physicochimiques essentielles de la protéine de Moringa pour atténuer la DCO, réduire les besoins en produits chimiques, et diminuer la turbidité des eaux usées. Cette étude a démontré que la protéine de Moringa peut être un substitut potentiellement viable aux coagulants classiques.

Abstract

Biochars are attracting interest for their many environmental applications. However, their limited sorptive capacities require profound structural modifications. With this in mind, we have developed composite biochar with enhanced functions with clay particles distributed in its matrix to take advantage of the recent development of biochar technology and the excellent sorption capacity of clay particles. Biochar was prepared from Moringa seed pods pretreated with a clay suspension (montmorillonite) by slow pyrolysis. The potential environmental applications of this modified biochar were evaluated by measuring its characteristic of sorption on humic acid, a model compound of organic contaminants, and a reduced rate of 78% was obtained.

On the other hand, we studied the effectiveness of Moringa oleifera coagulant protein as a natural coagulant to reduce turbidity in turbid waters. This study focused on proving the effectiveness of Moringa seed oil removal and its impact on the treatment of wastewater turbidity. Soxhlet extraction made obtaining aqueous extracts of protein nature (Kjeldahl method). Coagulation tests showed that turbidity removal was dependent on the zero charge point PZC, the isoelectric point of the protein, and was more favorable under neutral conditions close to the pH of wastewater, thus offering an advantage for clotting. The Moringa protein thus proves to be an alternative for the treatment of wastewater. Reducing their zeta potential from +16 to + 1.1mV allows a turbidity attenuation of 86.78% at a relatively short contact time (1h). The results obtained made it possible to identify biochars' critical physicochemical properties, which could better guide the choice of biochar favorable to the purification of wastewater.
Keywords: biochar, Moringa protein, composite, soxhlet, Kjeldahl, wastewater.

Résumé

Les biochars suscitent de l'intérêt pour leurs nombreuses applications environnementales. Leurs capacités sorptives limitées requièrent toutefois des modifications structurales profondes. Dans cette optique, nous avons développé un biochar composite aux fonctions améliorées avec des particules d'argile réparties dans sa matrice pour tirer parti du développement récent de la technologie du biochar et de la bonne capacité de sorption des particules d'argile. Le biochar a été préparé à partir de cosse de graines de Moringa prétraitée avec une suspension d'argile (montmorillonite) par pyrolyse lente. Les applications environnementales potentielles de ce biochar modifié ont été évaluées en mesurant sa caractéristique de sorption sur l'acide humique, composé modèle des contaminants organiques, un taux d'abattement de 78% a été obtenu. D'autre part, nous avons étudié l'efficacité de la protéine coagulante du Moringa oleifera en tant que coagulant naturel pour diminuer la turbidité des eaux troubles. Cette étude s'est attachée à prouver l'efficacité du déshuilage des graines de Moringa et leur impact sur le traitement de la turbidité des eaux usées. L'extraction par soxhlet a permis d'obtenir des extraits aqueux de nature protéinique (méthode Kjeldahl). Les tests de coagulation ont montré que la diminution de la turbidité était dépendante du point de charge nulle PCN, du point isoélectrique de la protéine, et qu'elle était plus favorable sous des conditions neutres proches du pH des eaux usées offrant ainsi un avantage pour la coagulation. La protéine de Moringa s'avère ainsi une alternative pour le traitement des eaux usées car en diminuant leur potentiel zêta de +16 à + 1.1mV, elle permet une atténuation de la turbidité de 86,78% à un temps de contact relativement court (1h). Les résultats obtenus ont permis d'identifier les propriétés physicochimiques importantes des biochars qui pourront mieux guider dans le choix d'un biochar favorable à l'épuration des eaux usées.
Mots-clés : biochar, proteine de Moringa, composite, Soxhlet, Kjeldahl, eaux usées

ملخص

الكربونات الحيوية (Biochars) تجذب الكثير من الاهتمام نظرا لتطبيقاتها البيئية العديدة. ومع ذلك، فإن قدراتها في امتصاص المواد الملوثة تعتبر محدودة فهي تتطلب تعديلات هيكلية عميقة. مع وضع ذلك في عين الاعتبار، قمنا بتطوير كربون حيوي مركب بوظائف محسنة مع جزيئات الطين الموزعة داخل المصفوفة للاستفادة من التطور الأخير لتكنوجيا الكربون الحيوي من جهة ومن جهة أخرى للاستفادة من القدرة الجيدة على الامتصاص لجزيئات الطين. تم تحضيرالكربون الحيوي من قشور بذور المورينجا المعالجة مسبقا بتعليق طيني (montmorillonite) عن طريق الانحلال الحراري البطيء. التطبيقات البيئية المحتملة لهذا الكربون الحيوي تم تقييمها عن طريق قياس خاصية الامتصاص الخاصة به على حمض الهيوميك، وهو مركب نموذجي من الملوثات العضوية، وتم الحصول على معدل تخفيض بسبة 78%.

من ناحية أخرى، درسنا فعالية بروتين المورينجا اوليفيرا كمخثر طبيعي للتخلص من التعكر في المياه المعكرة. ركزت هذه الدراسة على اثبات فعالية ازالة الزيت من بذورالمورينجا وتأثيرها على معالجة تعكر المياه الصرف الصحي .اتاحت ازالة زيت بذور المورينجا باستخدام طريقة (Soxhlet) من الحصول على مستخلصات مائية ذات طبيعة بروتينية (طريقة kjeldahl). أظهرت اختبارات التخثر ان ازالة التعكر تعتمد على نقطة الشحن الصفرية PCN ، النقطة الكهربائية للبروتين، وكانت ملائمة في ظل ظروف محايدة قريبة من الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف الصحي مما يوفر ميزة للتخثر. وهكذا يثبت بروتين المورينجا أنه وسيلة واعدة لمعالجة مياه الصرف الصحي لأنه من خلال تقليل امكانات زيتا من +16 الى +1.1 ملي فولت، فانه يسمح بتخفيف نسبة التعكر بنسبة 80.78 % في وقت معالجة قصيرنسبيا 1سا. مكنت النتائج التي تم الحصول عليها من تحديد الخصائص الفيزيا ئية والكيميائية الهامة للكربون الحيوي والتي يمكن ان توجه بشكل أفضل اختيار الكربون الحيوي المواتي لتنقية مياه الصرف الصحي.
الكلمات المفتاحية : الكربون الحيوي، برتين المورينجا، مركب،soxhlet، kjeldahl، مياه الصرف الصحي.