

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

Traitement des eaux par l'utilisation des
gousses de la plante *Moringa Oléifera*

Soutenu le : 24 Mai 2017

Présenté par :

M^{elle} CHAHMI GHEIDENE Sarah

M^{elle} TIGHEZI Khadidja

Membres de jury :

Président :

M. ABBASSI Nourddine, M.A.A à
l'Université d'ADRAR

Promoteur :

M. SID AMER Ahmed, M.A.A à l'Université
d'ADRAR

Examineur :

M. BERCHID Abdelsslam, M.A.A à
l'Université d'ADRAR

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

*Nous tenons à remercier Monsieur **SID AMAR Ahmed** pour l'encadrement exemplaire, le suivi sans relâche; malgré nos pensées parfois noyées dans les soucis, les conseils et les encouragements prodigués à nous égard durant tout le déroulement du stage.*

*Que nos profondes gratitudes soient adressées au **Président** du jury, Monsieur **ABBASSI Nouredinne** Maitre-assistant classe A, de l'Université Africaine d'Adrar pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre jury de soutenance.*

*Nous remercions l'examineur Monsieur **BERCHIO Abdelsalem** Maitre-assistant classe A, de l'Université Africaine d'Adrar, pour l'honneur qu'il nous fait en examinant ce modeste mémoire.*

Nous remercions toute l'équipe de laboratoires pédagogique de l'université d'Adrar qui nous accueilli et nous ont offert l'aide pour accomplir nos manipulations.

*Nous remercions profondément Monsieur **BOUKHETACHE Ishak**, qui n'a cessé de nous rappeler les règles de sécurité à respecter au laboratoire, pour la confiance qu'il nous a donné durant tout le stage, pour ces conseils précieux, ses encouragements prodigués et sa précieuse participation dans l'accomplissement de ce travail.*

*Nous remercions toute l'équipe de l'Unité de Recherche en Energie Renouvelable (URER-MS) en particulier Monsieur **BENSAID Achour**.*

*Nous remercions Monsieur **BOULALE Ahmed** et Monsieur **KHAMLAOUI Mustapha** pour nous avoir donné les gousses de la plante de Moringa Oléifera utilisés dans cette étude.*

Enfin, nous tenons à manifester nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

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

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

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

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

Avec toute ma fidélité et tout mon amour pour vous, mes parents, je ne pourrai jamais égaler votre mérite.

Je dédie ce travail aussi :

A mon cher frère Mohamed El Amine qui ne cesse pas de m'encourager et de veiller pour mon bien ;

A mon binôme khadidja

A tous mes amis (e) proche en particulier Mohamed et Nour El Houda pour leur conseils très précieux ;

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

Chahmi Gheidene Sarah



Dédicace

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

A mes deux précieux êtres dans cette vie, mon père et ma mère.

Vraiment aucune dédicace n'exprime mon attachement, mon amour et mon affection, je vous ce modeste travail offre comme une très petite reconnaissance en témoignage de tous les sacrifices et l'immense tendresse dont vous m'avez toujours comblé avec;

Je le dédie aussi :

A mes sœurs et frère: Ahmed, Fatiha, Abdallah, Khadera, Abdulwahab, Messaouda et Kheira à qui je souhaite beaucoup de réussite et de bonheur;

A ma chère binôme Sarah et mes chers frères Ishak et Cheikhe, qui ne cessent pas de m'encourager et de veiller pour mon bien avec amour et patience;

A tout ma famille en témoignage de mon profond respect;

A tous mes amis (e) et mes camarades de classe ;

A tous ceux que j'aime bien j'adresse mes sentiments les plus chaleureux

A tous ceux qui m'ont aidé.

Khadidja

Résumé

La pollution des eaux par des matières organiques tels que les colorants, nécessite le recours à des procédés très performants. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption sur matériaux adsorbants moins coûteux concrètement à partir de déchets végétaux.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. D'une part nous nous sommes intéressés plus en détails sur la valorisation des déchets végétaux des gousses de la plante *Moringa Oléifera* de la wilaya d'Adrar, d'autre part à l'étude de leur pouvoir adsorbant.

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de biosorbant et du charbon actif préparé à partir des gousses de la plante *Moringa Oléifera*. La méthode d'élaboration de charbon actif étudiée est l'activation chimique par l'acide phosphorique suivie d'une carbonisation à 450°C. Les analyses de caractérisation faites sur les deux adsorbants ont montré qu'elles ont un faible taux de cendre (4,7% pour MOBr et 3,14% pour MOCA), un faible taux d'humidité (5,89% pour MOBr et 2,36% pour MOCA) et des taux d'indice diode acceptables (541,37 mg/g pour MOCA et 172,62 mg/g pour MOBr). Les performances des adsorbants synthétisés sont évaluées pour l'élimination de colorant (bleu de méthylène).

Dans ce travail, Nous avons constaté que les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir où la capacité maximale d'adsorption du charbon actif est de 434,78 mg/g et celle de biosorbant est de 381,1 mg/g.

Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 5 minutes pour MOBr et 30 min pour MOCA. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption de colorant sur les deux adsorbants est bien décrite par le modèle du second ordre. Le pH de la solution influé sur le rendement de décoloration. L'étude thermodynamique a révélé un processus spontané et favorable pour les deux adsorbants, exothermique pour MOBr et endothermique pour MOCA.

Mots clés : adsorption, biosorbant, charbon actif, les gousses de *Moringa Oléifera*, colorants.

Abstract

Water pollution by organic materials such as dyes, requires the use of high-performance processes. Among the proposed solutions, the adsorption techniques in low cost adsorbents concretely from vegetable waste.

It is in this context that this work is fitted. On the one hand, we were more interested in the valorisation of the vegetable waste from the pods of *Moringa Oléifèra* in the wilaya of Adrar and on the other hand the study of their adsorbent power.

The objective of this work is to work out, characterize and evaluate the performances of Biosorbent and activated carbon prepared from the pods of *Moringa Oléifèra*. The method of studied development of activated carbon is chemical activation by the phosphoric acid followed by a carbonization at 450°C. Characterization analyzes on the two adsorbents showed that they had a low ash content (4,7% for MOBr and 3,14% for MOCA), a low moisture content (5,89% for MOBr and 2,36% for MOCA) and an acceptable values of iodine number (541,37 mg/g for MOCA and 172,62 mg/g for MOBr). The performances of the synthesized adsorbents are evaluated for the removal of dye (methylene blue).

In this work, we have found that the adsorption isotherms of the adsorbent / adsorbate systems studied are satisfactorily described by the Langmuir mathematical model where the maximum adsorption capacity of activated carbon is 434,78 mg/g and that of biosorbent is 381,1 mg /g.

The adsorption tests showed that equilibrium was established after (5 minutes for MOBr and 30 minutes for MOCA). All the results obtained show that the dye adsorption kinetics on the two adsorbents is well described by the second-order model. The pH of the solution influences the bleaching efficiency. On the other hand, the thermodynamic study shows that the adsorption process is spontaneous and favorable for both adsorbent, exothermic for MOBr and endothermic for MOCA.

Key words: adsorption, biosorbent, activated carbon, *Moringa Oléifèra* pods, dyes.

ملخص

تلوث المياه بالمواد العضوية مثل الأصباغ يتطلب استخدام عمليات ذات كفاءة عالية. من بين الحلول المقترحة، تقنيات الإدمصاص على المواد المازة الأقل تكلفة وتحديد البقايا النباتية.

في هذا السياق يندرج هذا العمل، من جهة نحن مهتمون بشكل مفصل على تثمين البقايا النباتية المتعلقة بقرون المورينجا أوليفيرا لولاية أدرار و من جهة أخرى دراسة قوتها الإدمصاصية.

الهدف من هذا العمل هو تحضير، تحديد الخصائص وتقييم أداء الماز والكربون النشط المعدين إنطلاقا من قرون المورينجا أوليفيرا. المنهجية الموضوعية من أجل تحضير الكربون النشط تركز على تفعيل كيميائي عن طريق حمض الفوسفوريك تليها عملية تفحم في 450 درجة حرارية. أظهرت التحاليل على كلا المازين أن لديهما نسبة منخفضة من كمية الرماد (4,7% للـ MOBR و 3,14% للـ MOCA)، نسبة منخفضة من كمية الرطوبة (5,89% للـ MOBR و 2,36% للـ MOCA) ونسبة مقبولة من الرقم اليودي (541,37 ملغ/غ بالنسبة للـ MOCA و 172,62 ملغ/غ بالنسبة للـ MOBR). جرى تقييم أداء المازين لإزالة الصبغة (أزرق الميثيلين).

في هذا العمل، وجدنا أن الأيسوثرم ماز /المُمتز المدروس تم وصفه بشكل مقبول من قبل النموذج الرياضي لانغمير حيث السعة القصوى لإدمصاص الكربون المنشط هي 434,78 ملغ/غ، وتلك المتعلقة بالماز هي 381,1 ملغ/غ. أظهرت إختبارات الإدمصاص أن التوازن يتحقق إنطلاقا من 5 دقائق بالنسبة للـ MOBR و 30 دقيقة بالنسبة للـ MOCA. أظهرت النتائج الشاملة أن حركية إدمصاص الصبغ على المازين يوصف بشكل جيد من قبل نموذج الدرجة الثانية. درجة حموضة المحلول تؤثر على مردود تغير اللون. من ناحية أخرى، أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الإدمصاص يتم بشكل عفوي ومواتي لكلا المازين، ناشر للحرارة بالنسبة للـ MOBR و ماص للحرارة بالنسبة للـ MOCA.

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص، الماز، الكربون النشط، قرون المورينجا أوليفيرا، الأصباغ.

Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01

Chapitre I : La pollution des milieux aqueux et procédés de traitement

1- La pollution	03
1.1- Problème de la pollution aquatique	03
1.2- Les sources de la pollution aquatique	03
1.3- Les indicateurs de qualité des eaux	03
1.3.1- La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	04
1.3.2- La Demande Biochimique en Oxygène (DBO ₅)	04
1.3.3- Le Carbone Organique Total (COT)	04
1.4- Généralités sur les polluants	04
1.5- Les classes des polluants	04
2- Les colorants	05
2.1- Classification des colorants	05
2.2- Les colorants et leur impact sur l'environnement	06
3- Les différentes techniques de traitement de l'eau	06
3.1- Les traitements physiques	06
3.2- Les traitements chimiques	07
3.3- Les traitements physicochimiques	07
3.4- Les traitements biologiques	07

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption

1- L'adsorption	08
2- Les types d'adsorption	08
2.1- L'adsorption physique	08
2.2- L'adsorption chimique	08
3- Les mécanismes par diffusion	09
3.1- Transfert de masse externe (diffusion externe)	09
3.2- Transfert de masse interne (diffusion interne)	09
3.3- Diffusion de surface	09
4- Les paramètres influençant l'adsorption	09
4.1- Les paramètres influençant le système adsorbat/solvant	10
4.1.1- Le pH	10

4.1.2- La force ionique	10
4.1.3- Température	10
4.1.4- Solubilité	11
4.2- Les paramètres influençant le système adsorbant/adsorbat	11
4.2.1- La granulométrie	11
4.2.2- la porosité et la surface spécifique	11
4.3- Les paramètres influençant le système adsorbant/solvant	11
5- les adsorbants	11
6- Les isothermes d'adsorption	12
7- Modélisation des isothermes d'adsorption	13
8- Cinétique d'adsorption	13
8.1- Equation de pseudo 1 ^{er} ordre	14
8.2- Equation de pseudo 2 ^{ème} ordre	14
9- Thermodynamique d'adsorption	14

Chapitre III : Généralités sur le charbon actif

1- Le charbon actif	15
2- Préparation des charbons actifs	15
2.1- Les matières premières	16
2.2- L'activation	16
2.2.1- L'activation chimique	16
2.2.2- L'activation physique	18
2.2.3- La carbonisation	19
3- Propriétés texturales et physico-chimiques	19
3.1- Propriétés texturales	19
3.2- Propriétés physico-chimiques	20
3.2.1- Propriétés physique: porosité et surface spécifique	20
3.2.2- Propriétés chimiques: fonctions de surface	21
4- Facteurs influant sur les capacités d'adsorption du charbon actif	22

Chapitre IV : Synthèse bibliographique sur la plante *Moringa Oléifera*

1- Origine, nomenclature et systématique de la plante <i>Moringa Oléifera</i>	23
2- Distribution géographique	24
3- Morphologie et caractère physiologique de la plante <i>Moringa Oléifera</i>	24
4- Ecologie de la plante <i>Moringa Oléifera</i>	25
5- Les champs d'utilisation et intérêt du <i>Moringa Oléifera</i>	26
5.1- Intérêt nutritionnel	26

5.2- Intérêt médicinales	26
5.3- Purification de l'eau	27
Chapitre V : Matériel et méthodes	
1- Préparation et caractérisation des adsorbants	29
1.1- Préparation des matières premières	29
1.1.1- La préparation de biosorbant	30
1.1.2- La préparation de charbon actif	30
1.2- Taux d'humidité	33
1.3- Taux de cendre	34
1.4- Détermination de l'indice d'iode	35
1.5- Analyse de de surface par spectroscopie infrarouge	37
1.6- L'analyse de structure cristalline par diffraction des rayons X	37
2- L'étude de dépollution des eaux par les adsorbants préparés	38
2.1- Le bleu de methylene	38
2.1.1- Présentation générale	38
2.1.2- Structures chimiques	38
2.1.3- Caractéristiques physico-chimiques	39
2.1.4- Spectres d'absorption en UV-visible	39
2.1.5- Préparation de la courbe d'étalonnage du bleu de methylene	39
2.2- Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration	40
2.3- Effet de pH	41
2.4- Etude des isothermes d'adsorption	41
2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	41
2.5.1- Modèle de Langmuir.....	41
2.5.2- Modèle de Freundlich.....	41
2.6- Cinétique d'adsorption.....	42
2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	43
2.7.1- Modèle du pseudo-premier ordre: Modèle de Lagergren.....	44
2.7.2- Modèle du pseudo-second ordre: Modèle de HO et Mckay.....	44
2.8- Effet de la température.....	45
2.9- Etude thermodynamique.....	45
Chapitre VI : Résultats et discussion	
1- Caractérisation des adsorbants.....	48
1.1- Le rendement massique.....	48
1.2- Les caractéristiques physicochimiques des adsorbants.....	48

1.2.1- Le taux d'humidité.....	48
1.2.2- Le taux de cendre.....	49
1.2.3- L'indice d'iode	50
1.2.4- Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	51
1.2.5- La diffraction des rayons X	54
2. L'étude de la dépollution des eaux par les adsorbants prepares	55
2.1- La courbe d'étalonnage	55
2.2- Effet de la masse	55
2.3- Effet du pH	57
2.4- Etude des isothermes d'adsorption	58
2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption	59
2.6- Cinétique d'adsorption	62
2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption	63
2.7- Effet de la température	66
2.8- Etude thermodynamique	67
Conclusion générale	69

Liste des Abréviations

ΔG°	Variation d' énergie libre
ΔH°	Variation d'enthalpie
ΔS°	Variation d'entropie
Abs	Absorbance
b	Constante de Langmuir
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BM	Bleu de méthylène
CA	Charbon actif
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
CAT	Charbon actif en tissu
Ce	Concentration à l'équilibre du soluté en solution
COT	Carbone Organique Total
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
k ₁	Constante d'adsorption du pseudo 1 ^{er} ordre
k ₂	Constante d'adsorption du pseudo 2 ^{eme} ordre
k _d	Constant de distribution
K _f	Constant de Freundlich
MOBr	<i>Moringa Oléifera</i> brute
MOCA	<i>Moringa Oléifera</i> en charbon actif
pH	Potentiel d'hydrogène
Q _e	Capacité d'adsorption à l'équilibre
Q _t	Capacités d'adsorption au temps t
Q _m	Capacité maximale d'adsorption en monocouche
R%	Rendement d'élimination
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolue
URER-MS	Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien

Liste des Figures

Figures	Titres	Pages
Figure 1	Dangers des rejets textiles	6
Figure 2	Schéma de l'adsorption physique	8
Figure 3	Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux	9
Figure 4	Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbant/solvant	10
Figure 5	Classification des isothermes d'adsorption	13
Figure 6	a. Une feuille de graphène. b. représentation schématique des microstructures du charbon actif	20
Figure 7	Représentation schématique de la surface d'un adsorbant	21
Figure 8	Représentation schématique des types de fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif	21
Figure 9	Structure physico-chimique du charbon actif	22
Figure 10	La plante <i>Moringa Oléifera</i>	23
Figure 11	La distribution de la plante <i>Moringa Oléifera</i> dans le monde	24
Figure 12	Partie de la plante <i>Moringa Oléifera</i>	24
Figure 13	Les gousses de la plante <i>Moringa Oléifera</i>	29
Figure 14	Le biosorbant	30
Figure 15	Le charbon actif	31
Figure 16	Mode opératoire adopté pour la préparation d'adsorbants	32
Figure 17	Matériel utilisé pour la détermination du taux d'humidité	33
Figure 18	Matériel utilisé pour la détermination du taux de cendre	35
Figure 19	Le dosage d'iode résiduel pour la détermination de l'indice d'iode	36
Figure 20	Spectromètre de l'infrarouge à transformée de Fourier	37
Figure 21	Structures chimiques de bleu de méthylène	38
Figure 22	Spectromètre UV/Vis cary 60	39
Figure 23	Taux d'humidité des adsorbants	48
Figure 24	Taux de cendre des adsorbants	49

Figure 25	Les indices d'iode des adsorbants	50
Figure 26	Spectres FTIR de matériau brut avant l'adsorption	52
Figure 27	Spectres FTIR de charbon actif avant l'adsorption	53
Figure 28	Diffraction de Rayons X par la poudre de charbon	54
Figure 29	La courbe d'étalonnage de BM	55
Figure 30	Effet de la masse MOBr sur l'adsorption de BM	55
Figure 31	Effet de la masse de MOCA sur l'adsorption de BM	56
Figure 32	Effet de pH sur l'adsorption du bleu méthylène par la MOBr	57
Figure 33	Effet de pH sur l'adsorption du bleu méthylène par la MOCA	57
Figure 34	Isotherme d'adsorption du BM sur MOBr	58
Figure 35	Isotherme d'adsorption du BM sur MOCA	59
Figure 36	Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par la MOBr	59
Figure 37	Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par la MOBr	60
Figure 38	Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par la MOCA	60
Figure 39	Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par la MOCA	60
Figure 40	Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le MOBr	62
Figure 41	Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le MOCA	62
Figure 42	Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre de MOBr	63
Figure 43	Modèle de la cinétique selon le pseudo- premier ordre de MOBr	63
Figure 44	Modèle de la cinétique selon le pseudo- second ordre de MOCA	64
Figure 45	Modèle de la cinétique selon le pseudo- premier ordre de MOCA	64
Figure 46	Effet de la température sur l'adsorption du BM par le MOCA	65
Figure 47	Effet de la température sur l'adsorption du BM par le MOBr	66
Figure 48	Représentation de $\ln K_d$ en fonction de la température ($1/T$) du MOCA	67
Figure 49	Représentation de $\ln K_d$ en fonction de la température ($1/T$) de MOBr	67

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 1	Les caractéristiques physiques principales des adsorbants	11
Tableau 2	Quelques types de matières premières permettent la fabrication de charbon actif	16
Tableau 3	Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des CAs	18
Tableau 4	Classification de la forme des charbons actifs	20
Tableau 5	Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif	20
Tableau 6	Facteurs influant sur l'adsorption des charbons actifs	22
Tableau 7	La classification systématique de <i>Moringa</i>	23
Tableau 8	Limites écologiques de <i>Moringa Oléifera</i>	25
Tableau 9	Quelques intérêts de la plante	27
Tableau 10	Composition chimique (g/kg) des gousses de <i>Moringa Oléifera</i>	28
Tableau 11	Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	39
Tableau 12	Les rendements de décoloration par les adsorbants utilisés	56
Tableau 13	Les paramètres d'adsorption du colorant BM sur les MOBr et MOCA selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich	61
Tableau 14	Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant BM	64
Tableau 15	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Bleu de méthylène sur MOBr et MOCA	67

Introduction générale

La pollution des eaux est due essentiellement aux activités humaines, accidentellement et/ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds, colorants,...), agricole (pesticides, engrais,...) ou urbains (Teofilović, 2013). Elle constitue une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, le traitement des eaux est nécessaire afin de garantir la qualité d'eau répondre aux besoins humains et éviter la dégradation des équilibres écologiques.

La pollution des eaux par les colorants reste un défi majeur car leur utilisation intensive constitue une contamination visuelle et chimique et présente un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité, leur faible biodégradabilité causé par la complexité de leur structure chimique (Yeddou et *al.*, 2012 et Hadj Salah, 2012).

Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux notamment physico-chimiques sont mis en œuvre, en particulier la technique de l'adsorption par des matériaux poreux facilement applicable sur terrain et plus rentable en terme performance/cout.

De nos jours, la demande croissante des matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans leur fabrication à partir de matières non classiques, en particulier les déchets végétaux. La valorisation de ces déchets permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations. Ils sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement (Kafack, 2012 et Gueye, 2015).

Plusieurs études révèlent que les graines de *Moringa Oléifera* ont un effet considérable dans le traitement des eaux en les utilisant comme agents coagulants (McConnachie et *al.*, 1996). Ce qui nous a conduit à effectuer une contribution à une étude complémentaire par valorisation des déchets de graines de la plante *Moringa Oléifera* (les gousses) en vérifiant s'ils peuvent avoir un effet adsorbant contre la pollution soit par application directe, ou par transformation en charbon actif microporeux de bonne qualité (Warhurs et *al.*, 1996).

Le choix de transformation des déchets de *Moringa Oléifera* en charbon actif repose sur le fait que cette matière poreuse possède une surface d'échange intéressante qui lui confère un haut pouvoir adsorbant, ce qui présente un intérêt dans le traitement des eaux où le processus d'absorption peut constituer une méthode simple et économiquement acceptable dans le traitement physico-chimique conventionnel (Gueye, 2009).

L'objectif global de notre étude est de réaliser une contribution à une étude académique qui s'intéresse à traiter une eau contaminée par un colorant mettant en valeur les déchets de la plante *Moringa Oléifera* cultivée à la région d'Adrar – Algérie, cela inclue une évaluation de leur efficacité de décontamination par adsorption.

L'utilisation de ces matériaux dans ce travail répond à un double souci, le premier est de valoriser ces déchets en tant qu'un biosorbant, le deuxième est les transformer en charbon actif de qualité.

Le présent mémoire s'articule autour de deux parties. Une première consiste à une étude bibliographique contenant quatre chapitres:

- ✚ Le premier aborde un rappel sur la pollution de l'eau d'une façon générale et les méthodes de traitement;
- ✚ le deuxième reprend les notions de base concernant le phénomène d'adsorption;
- ✚ le troisième est consacré à donner un aperçu sur les charbons actifs;
- ✚ le quatrième aborde la synthèse bibliographique qui traite des généralités sur la plante *Moringa Oléifera*.

La deuxième partie présente l'étude expérimentale:

- ✚ Chapitre comportant matériel et méthode utilisées au cours de cette étude;
- ✚ Chapitre présentant les résultats concernant la caractérisation de biosorbant et charbon actif préparé et leur application pour le traitement des eaux.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les résultats essentiels et ouvrants des perspectives.

Partie 1

*Synthèse
bibliographique*



Chapitre I

La pollution des milieux aqueux et procédés de traitement



Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Dans l'actualité, plusieurs problèmes de santé ont été rattachés avec la qualité de l'eau et à sa pollution. Ce chapitre s'attache à présenter des généralités sur la pollution de l'eau, une description des connaissances actuelles relatives aux colorants et une synthèse bibliographique des méthodes de traitement des eaux.

1- La pollution

La pollution peut se définir comme une dégradation ou perturbation d'un milieu qui résulte en général de l'apport de matières ou des substances exogènes (Genin et *al.*, 2013). Selon Maalej (2010) La pollution varie suivant la nature du milieu pollué et le type de polluant (gaz, liquide, solide).

1.1- Problème de la pollution aquatique

L'eau n'est pas une substance chimique H₂O pure, mais un milieu vivant comportant des micro-organismes, des sels et des gaz dissous. Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques ou biologiques issues des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques (Beyram, 2012 et Maalej, 2010).

1.2- Les sources de la pollution aquatique

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine..., etc), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces..., etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures..., etc (Ayrat, 2009).

1.3- Les indicateurs de qualité des eaux

Dans le domaine du traitement des eaux, divers paramètres sont utilisés pour mesurer la qualité d'une eau tel que le DCO, DBO et COT (Abouzlami, 2014).

1.3.1- La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Il s'agit de la quantité d'oxygène (en mg/l, g/l ou autres) qui est nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présentes dans l'eau.

1.3.2- La Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

Il est la quantité, exprimée en mg/L, d'oxygène consommée par l'activité bactérienne pour dégrader les matières organiques biodégradables en 5 jours (à 20 °C et dans l'obscurité). La DBO₅ constitue une fraction de la DCO (Abouzlam, 2014).

Les mesures de DBO et DCO permettent de déterminer la fraction de matière organique biodégradable par rapport à la quantité totale de matière organique présente dans une eau polluée (Pasquini, 2013).

1.3.3- Le Carbone Organique Total (COT)

Le COT représente la teneur en carbone lié à la matière organique, et repose sur une mesure, par sonde à capteur infrarouge non dispersif, du CO₂ émis après oxydation complète des matières organiques (généralement oxydation thermique à haute température) (Pasquini, 2013).

1.4- Généralités sur les polluants

Toute substance naturelle ou d'origine strictement anthropogénique, qui désigne un agent physique, chimique ou biologique peut provoquer une gêne ou une nuisance dans un milieu liquide. Au sens large, le terme désigne des agents qui sont à l'origine d'une altération des qualités du milieu, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité.

Pour les polluants qui ont un effet nocif sur les organismes vivants, on réserve le terme de contaminants (Maalej, 2010).

1.5- Les classes de polluants

Il existe plusieurs classes de polluants de l'eau : la première concerne les agents provoquant des maladies. Ce sont les bactéries, les virus, les protozoaires et les vers parasites qui se développent dans les égouts et les eaux usées non traitées.

Une deuxième catégorie de polluants concerne les déchets susceptibles de s'oxyder, les déchets qui peuvent être décomposés par des bactéries ayant besoin d'oxygène.

Une troisième classe de polluants de l'eau est celle des polluants inorganiques hydrosolubles, tels que les acides, les sels et les métaux toxiques. De grandes quantités de ce type de composé rendent l'eau inapte à la consommation et entraînent la mort de la vie aquatique.

Une autre classe des polluants de l'eau est celle des nutriments; ce sont des nitrates et des phosphates hydrosolubles qui entraînent une croissance excessive des algues et des plantes aquatiques, ce qui diminue la quantité d'oxygène dans l'eau.

L'eau peut également être polluée par un certain nombre de composés organiques tels que les produits pétroliers, les plastiques, les pesticides et les colorants qui sont nocifs pour l'homme ainsi que pour toutes les plantes et tous les animaux vivant dans l'eau (Maalej, 2010).

2- Les colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (Errais, 2011 et Kabore, 2015).

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. Les produits utilisés généralement comme colorant, sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochromes à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur (Kabore, 2015).

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (Errais, 2011). Un colorant est appelé «teinture » s'il est complètement soluble dans le milieu qu'il colore ou « pigment » s'il est insoluble et se disperse seulement dans la matière (Djelal et *al.*, 2008).

2.1- Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés de différentes façons, selon le processus tinctorial auquel ils participent ou en fonction de la famille chimique à laquelle ils appartiennent (Salpin, 2008).

La première classification selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe auxochromes. On retrouve dans cette catégorie les colorants : acides ou anioniques, basiques ou cationiques, de cuve, directs, à mordants, réactifs, azoïques insolubles et dispersés (Dalhatou, 2014).

Dans la seconde classification, les colorants sont répartis en différentes familles selon la nature chimique des chromophores présents. Parmi ces familles, on peut citer les colorants

azoïques, les colorants anthraquinoïques, les colorants de la famille du triphénylméthane, les colorants indigoïdes (Salpin, 2008).

Cependant la seule propriété commune à tous les colorants de cette dernière classe est leur capacité à absorber dans le visible. Enfin, une autre classification peut être considérée, mais repose sur l'état physique du colorant: à l'état solide il prend le nom de pigment et à l'état liquide il conserve le nom de colorant (Dalhatou, 2014).

2.2- Les colorants et leur impact sur l'environnement

Le rejet des agents colorants dans l'eau est particulièrement indésirable non seulement à cause de leur aspect inesthétique et leur impact sur la photosynthèse des plantes aquatiques, mais aussi parce que plusieurs colorants utilisés dans l'industrie sont toxiques (mutagènes, cancérogènes, tératogènes) pour les êtres vivants.

Sans traitement adéquat, ces colorants resteraient dans l'environnement pendant de très longues périodes. Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et la faune (Benhabiles et al., 2015).

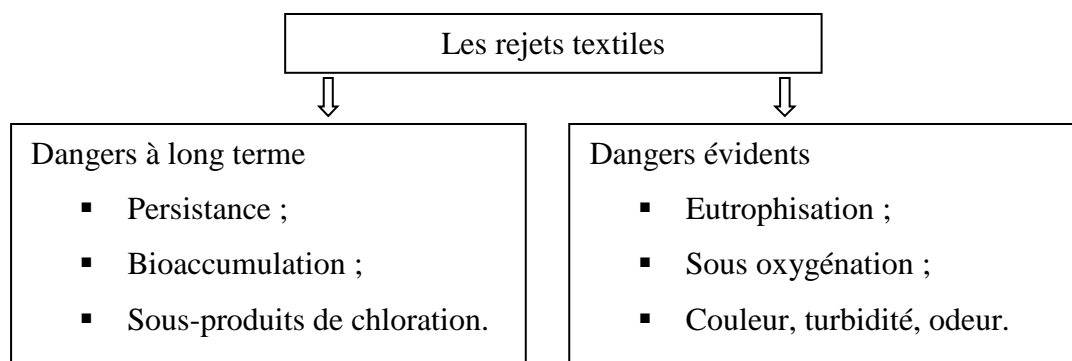


Figure 1- Dangers des rejets textiles (Errais, 2011).

3- Les différentes techniques de traitement de l'eau

Le traitement des eaux est nécessaire à la préservation de notre environnement altéré par de nombreuses pollutions. Les principales techniques mises en œuvre en traitement des eaux sont de nature physique, chimique, physico-chimique ou biologique (Abouzlam, 2014).

3.1- Les traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles

et les polluants organiques dissous (Ayrat, 2009). On distingue notamment les actions physiques suivantes: dégrillage, dessablage, déshuilage, décantation, tamisage et filtration (Abouzlam, 2014).

3.2- Les traitements chimiques

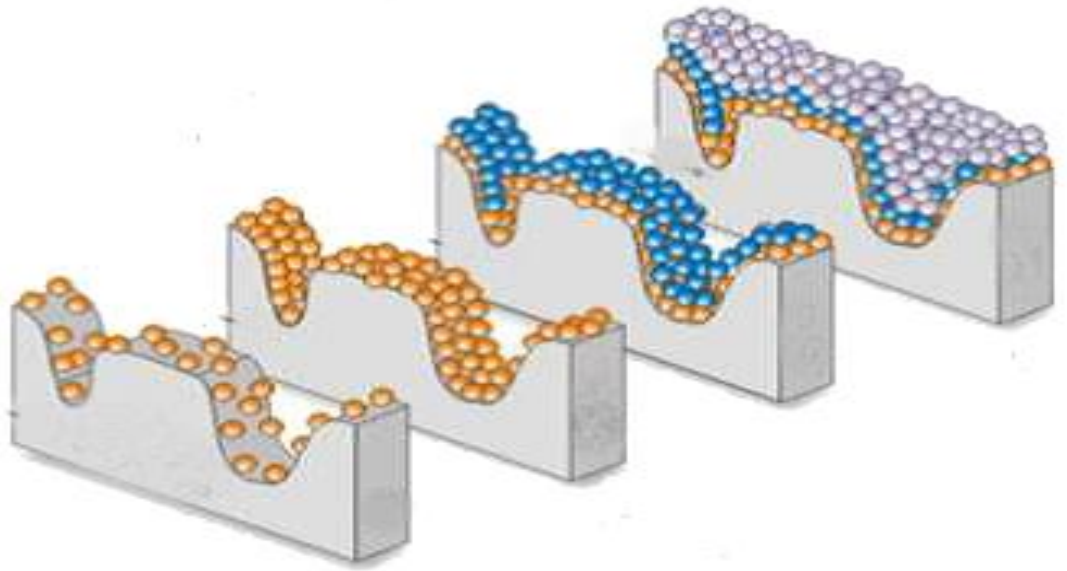
L'oxydation : intervient à différents niveaux dans le traitement des eaux. Dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables les oxydants chimiques les plus couramment utilisés sont le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore et le permanganate (Abouzlam, 2014 et Murati, 2012).

3.3- Les traitements physicochimiques

- ✚ **La coagulation-floculation** : est un processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés en espèces plus visibles et séparables par déstabilisation puis formation de floes (Kabore, 2015 et Hernández, 2006);
- ✚ **les techniques membranaires** : sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. Ils regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse (Osnick, 2009);
- ✚ **l'échange d'ions** : est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions) (Osnick, 2009) ;
- ✚ **l'adsorption** : est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide (l'adsorbant) (Osnick, 2009). L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans des domaines très variés, allant des industries chimiques, aux applications environnementales. Cette variation passe par des agro-industries, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques.

3.4- Les traitements biologiques

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien) (Ayrat, 2009).



Chapitre II

Phénomène d'adsorption

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

1- L'adsorption

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser en 1881 pour désigner une absorption qui ne se produit qu'en surface du solide, sans pénétration (Lenoir, 2012). Par ce terme, on désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) (Clausse, 2003).

2- Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption résulte de l'existence des forces à la surface du solide qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption (Lenoir, 2012).

2.1- L'adsorption physique

Couramment physisorption, c'est le cas où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont physiques (Van Der Waals) ou électrostatiques (Clausse, 2003). Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. C'est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Figure 2) (Krou, 2010).

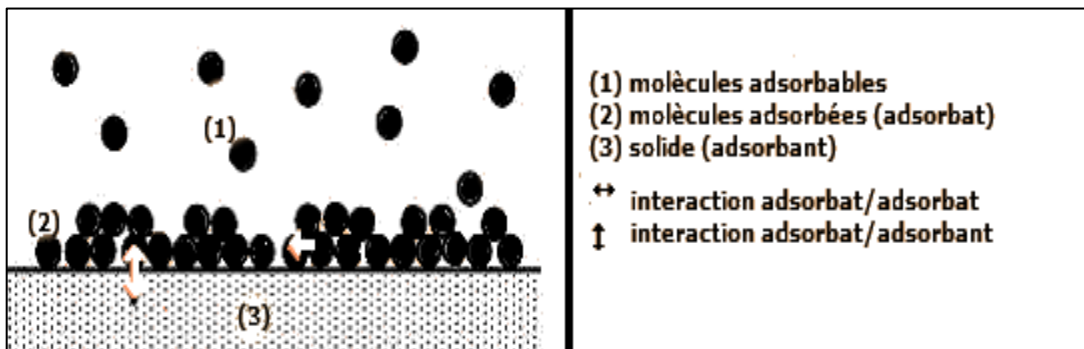


Figure 2- Schéma de l'adsorption physique (Mani et al., 2011).

2.2- L'adsorption chimique

C'est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte et covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées (Bougdah, 2007), dont les effets sont souvent irréversibles. L'existence de telles liaisons impose la présence de sites réactifs (Baup, 2000). Elle correspond à la saturation des « valences libres » de la surface du solide. Le processus essentiel implique la formation d'un composé chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant (Savary et al., 1964).

La chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liens chimiques a lieu entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) en modifiant la nature de l'adsorbat (Krou, 2010).

3- Mécanismes par diffusion

Le processus d'adsorption est géré par les phénomènes de diffusion où la forme et la structure de la particule solide joue le rôle principal. La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend à trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion (Sancey, 2011).

3.1- Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules (Achelhi, 2013).

3.2- Transfert de masse interne (diffusion interne) : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores (Achelhi, 2013).

3.3- Diffusion de surface : Où les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie (Krou, 2010).

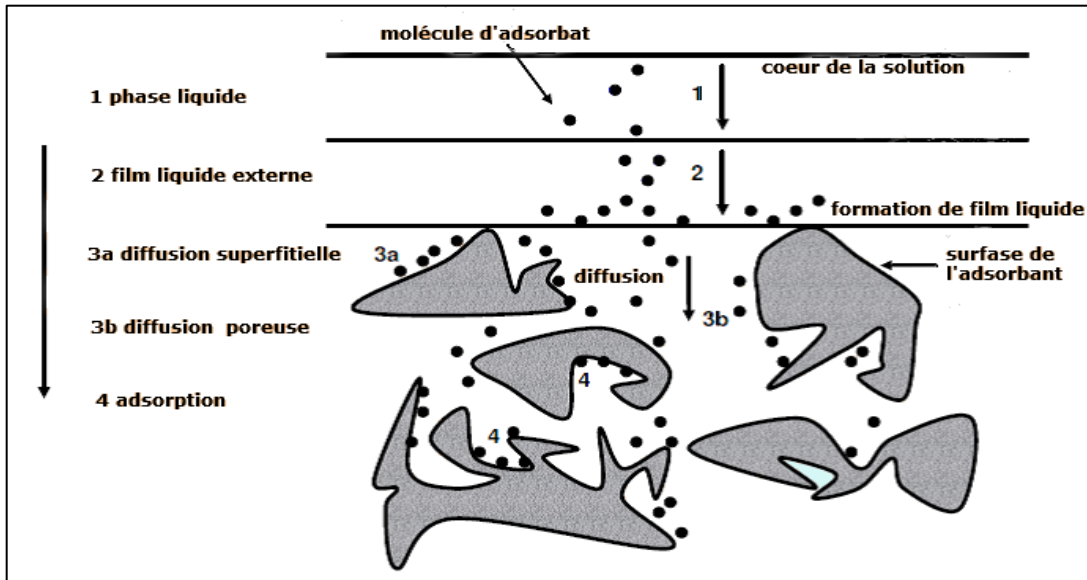


Figure 3- Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Sancey, 2011).

4- Les paramètres influant sur l'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut dépendre de l'adsorbant, de l'adsorbat et de la solution, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant exister dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solution (Figure 4) (Sancey, 2011).

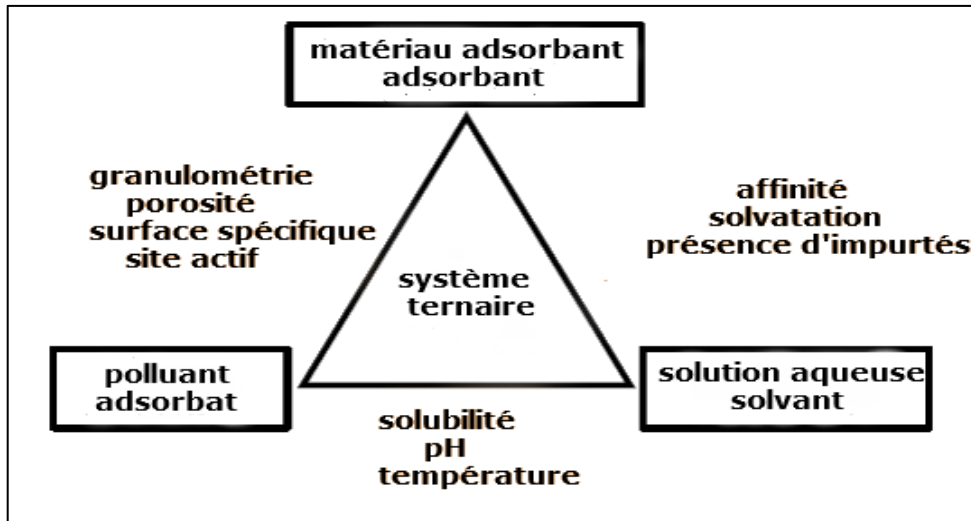


Figure 4- Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant (Sancey, 2011).

4.1- Les paramètres influant sur le système adsorbat/solvant

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont le pH, la force ionique, la température et la solubilité (Sancey, 2011).

4.1.1- Le pH

Le pH est le facteur d'influence le plus étudié sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbat et adsorbant soient répulsives ou attractives (Masson, 2015).

4.1.2- La force ionique

Les charges de l'adsorbant peuvent être également masquées par l'ajout d'une espèce ionique comme NaCl (effet écran). Cet effet s'observe également en présence de molécules non chargées (Creangà, 2007).

4.1.3- Température

La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Creangà, 2007).

4.1.4- Solubilité

Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble (Creangà, 2007).

4.2- Les paramètres influant sur le système adsorbant/adsorbat

4.2.1- La granulométrie

La granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible) (Krou, 2010).

4.2.2- la porosité et la surface spécifique

En général, plus la porosité et la surface spécifique sont importantes, plus l'adsorption sera efficace (Sancey, 2011).

4.3- Les paramètres influant sur le système adsorbant/solvant

Pour un système donné, les sites à la surface de l'adsorbant seront occupés soit par une molécule d'intérêt, soit par une molécule de solvant. C'est l'affinité de la surface pour l'un ou l'autre qui déterminera l'efficacité d'adsorption (Nussbaum, 2008). Certains auteurs ont affirmé que l'adsorption dans l'eau est plus favorable aux substances polaires, moins efficace contre les solvants apolaires et les composés chlorés à faible poids moléculaire (Patrick, 2009).

5- Les adsorbants

Un adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption, afin de fixer une quantité raisonnable d'adsorbats avant saturation. Cette capacité dépend de la surface interne, c'est pourquoi tous les adsorbants sont généralement des matériaux poreux (Shahid, 2010). Les principaux adsorbants sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1- Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Trifi, 2012)

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

6- Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est le reflet du comportement d'une solide vis à vis d'un adsorbat. Graphiquement, il correspond à l'état d'équilibre entre la concentration en phase liquide C_e et la concentration en phase solide Q_e obtenu après un temps de contact supposé infini (Baup, 2000). Il ne dépend que du mélange (nature et concentration des produits), de l'adsorbant, des conditions de température et de pression (Lettat, 2008).

Les isothermes d'adsorption ont été décrites initialement par Brunauer, Deming *et al.*, (1940) et reprises par l'UICPA en 1985 qui a inclus une nouvelle isotherme (type VI) comme illustré en détail sur la figure 5 (Pacheco, 2015).

L'isotherme de type I correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche. Elle est également appelée favorable car des quantités importantes peuvent être adsorbées à faible pression partielle.

L'isotherme de type II illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouches.

L'isotherme de type III correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores.

L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées.

L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les phénomènes d'hystérésis pouvant apparaître entre l'isotherme d'adsorption et celle de désorption ne sont pas représentés (Clause, 2003).

Les isothermes de type VI, isothermes à marches, sont observées pour des solides qui possèdent une surface énergétiquement homogène sur laquelle les couches adsorbées se forment l'une après l'autre (Pacheco, 2015).

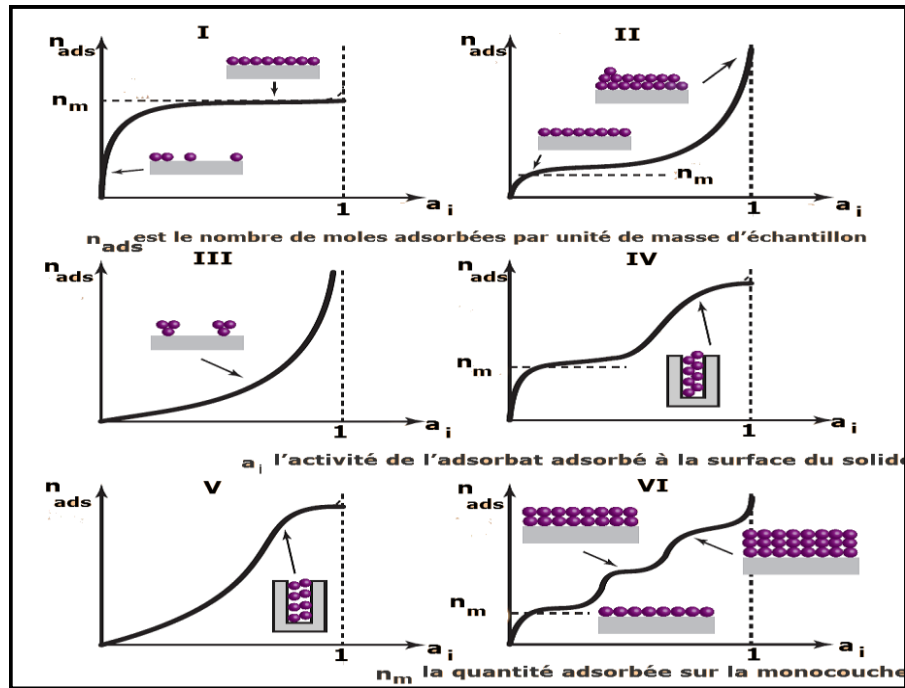


Figure 5- Classification des isothermes d'adsorption (Pacheco, 2015).

7- Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement sont généralement modélisées à l'aide de relations théoriques basées sur des lois thermodynamiques dont l'utilisation est parfois discutable (Lettat, 2008).

Pendant de nombreuses années et de nos jours, seules les représentations des isothermes de Langmuir (1915) ou de Freundlich (1906) sont couramment utilisées ; la première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et permet de calculer par simple linéarisation des grandeurs thermodynamiques (capacité maximum d'adsorption et constante de l'équilibre), et la deuxième, bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux (Ferrandon et *al.*, 1995).

8- Cinétique d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité de polluants adsorbée en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption (Sancey, 2011). Un grand nombre de paramètres peuvent influencer la cinétique d'adsorption de façon déterminante. On peut citer entre autre la géométrie et la configuration de l'équipement, les conditions hydrodynamiques, l'agitation, la viscosité de la solution, sa composition, la structure et la taille des particules d'adsorbant ou encore le poids moléculaire (Nussbaum, 2008).

8.1- Equation de pseudo 1^{er} ordre

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \times (Q_e - Q_t) \dots\dots\dots\text{Equation 1}$$

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

k_1 : constante d'adsorption du pseudo 1^{er} ordre [min^{-1}].

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

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \times t \dots\dots\dots\text{Equation 2}$$

8.2- Equation de pseudo 2^{ème} ordre

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \times (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots\text{Equation 3}$$

k_2 : constante d'adsorption du pseudo 2^{ème} ordre [$\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$].

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times (Q_e^2)} + \frac{1}{Q_e} \times t \dots\dots\dots\text{Equation 4}$$

9- Thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures (Fayoud et *al.*, 2015). La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par:

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln k_c \dots\dots\dots\text{Equation 5}$$

ΔG° est la variation d'énergie libre (kJ.mol^{-1}).

R est la constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T est la température absolue (K).

K_c la constante d'équilibre.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être calculées à partir de l'équation de Van't Hoff comme suit :

$$\ln k_c = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots\text{Equation 6}$$



Chapitre III

Généralités sur le charbon actif



Ce chapitre est consacré à donner un aperçu sur les charbons actifs afin de fournir un état de connaissance et une bonne compréhension de leur fabrication et leur structure poreuse.

1- Le charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement afin d'augmenter sa surface interne (Omlin *et al.*, 2010). Il est doté d'une porosité très développée qui lui donne la propriété d'adsorber une large gamme de molécules (Gueye, 2015).

2. Préparation des charbons actifs

2.1- Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux d'origine végétale ou minérale (Kafack, 2012) contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique (Ayrat, 2009).

Tableau 2- Quelques types de matières premières permettant la fabrication de charbon actif

Matériaux	Auteurs
Les coques de noix de coco	Bamba <i>et al.</i> , (2009)
Les bois de plante <i>Moringa Oléifera</i>	Nurul <i>et al.</i> , (SD)
Tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton	Tchakala <i>et al.</i> , (2012)
La Bagasse de canne à sucre	Kifuani <i>et al.</i> , (2012)
Coque de noix de coco	Balogoun <i>et al.</i> , (2015)
Cyprès	Jodeh <i>et al.</i> , (2014)
Les feuilles de plante <i>Moringa Oléifera</i>	Olugbenga <i>et al.</i> , (2015)

2.2- L'activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées (Krou, 2010). Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation (Patrick, 2009). L'activation peut être physique ou chimique (Ayrat, 2009).

2.2.1- L'activation chimique

Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, ... etc.) (Ayrat, 2009) puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C (Krou, 2010). En règle générale, l'agent activant joue

deux rôles importants pendant les étapes d'imprégnation et de pyrolyse. Pendant l'étape d'imprégnation, l'agent activant peut provoquer des réactions d'hydrolyse au sein des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique et conduire à la solubilisation des certaines macromolécules amorphes et à une déstructuration de la matrice lignocellulosique. Pendant l'étape de pyrolyse, l'intercalation de l'agent activant au sein de la matrice carbonée inhibe son rétrécissement avec l'augmentation de la température et contribue à créer de la porosité. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand (Gueye, 2015).

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules (Krou, 2010). Par exemple, l'activation chimique par l'acide phosphorique (400 à 500 °C) va donner un charbon à pores plus larges et conduit à une répartition plus hétérogène de la taille des pores (Omlin et *al.*, 2010). Molina et *al.*, (SD) ont étudié le rôle de certains agents, les résultats ont montré que le KOH produit uniquement un élargissement de la largeur des micropores, le ZnCl₂ en outre favorise le développement des mésopores (Gueye, 2015).

Les travaux publiés sur l'activation à partir de H₃PO₄ mettent en évidence un double effet de ce composé. Il agit d'une part comme un catalyseur acide qui est connu pour favoriser les réactions de dépolymérisation des macromolécules qui constituent la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) tout en favorisant la formation de réticulation à travers des réactions de déshydratation, cyclisation et condensation. D'autre part, H₃PO₄ est connu pour favoriser la formation de ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments issus des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique. Il en résulte que l'addition (ou l'insertion) de groupes phosphates conduit à un processus de dilatation de la chaîne carbonée qui après l'élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible. Ce phénomène est fortement conditionné par la structure des polymères qui constituent la biomasse. En effet il est connu que l'activation de l'acide orthophosphorique (H₃PO₄) sur les polymères amorphes (lignine, hémicellulose et cellulose amorphe) produit un mélange de micropores et de mésopores.

En règle générale, l'agent activant joue deux rôles importants pendant les étapes d'imprégnation et de pyrolyse. Pendant l'étape d'imprégnation, l'agent activant peut provoquer des réactions d'hydrolyse au sein des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique et conduire à la solubilisation des certaines macromolécules amorphes et à une déstructuration de la matrice lignocellulosique. Pendant l'étape de pyrolyse, l'intercalation de l'agent activant au sein de

la matrice carbonée inhibe son rétrécissement avec l'augmentation de la température et contribue à créer de la porosité (Gueye, 2015).

2.2.2- L'activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante : le contrôle de la température qui est un paramètre important car au-dessus de 1000 °C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800 °C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (Kania, 2010).

Tableau 3- Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des CAs (Gueye, 2009)

Méthodes d'activation	Avantages	Inconvénients
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Les charbons actifs sont obtenus en une seule étape (pyrolyse-activation) ; ▪ Le temps d'activation est plus court ; ▪ Les températures de pyrolyse plus basses (400 à 700°C) ; ▪ Un meilleur contrôle des propriétés texturales ; ▪ Un haut rendement de pyrolyse ; ▪ Grande surface spécifique du charbon actif. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Corrosivité du processus ; ▪ Nécessite une étape de lavage ; ▪ Génère des impuretés inorganiques.
Physique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Evite l'incorporation d'impuretés provenant de l'agent d'activation ; ▪ Le processus n'est pas corrosif ; ▪ Une étape de lavage n'est pas nécessaire. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Les charbons actifs sont obtenus en deux étapes ; ▪ La hausse des températures d'activation (800- 1000 °C) ; ▪ Contrôle de la porosité pas facile.

2.2.3- La carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone (Patrick, 2009).

Il est connu que les hémicelluloses, la cellulose et la lignine subissent successivement une décomposition thermique avec l'augmentation de la température dans des domaines bien définis. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption atomique, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique, certains auteurs ont proposé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme s'opère en quatre étapes successives : a) la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C (eau libre), b) la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C (eau liée), c) la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C et finalement l'aromatization à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de graphène (Gueye, 2015).

Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- ✚ La vitesse du chauffage du four ;
- ✚ La température finale de pyrolyse ;
- ✚ Le temps de résidence dans le four ;
- ✚ La nature du matériau de départ (Patrick, 2009).

3- Propriétés texturales et physico-chimiques

3.1- Propriétés texturales

La structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des poly cycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux (Kania, 2010) qui forment des feuillets de carbone appelés graphène; Le graphène à une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure 6.a) ; L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure 6.b) (Creangà, 2007).

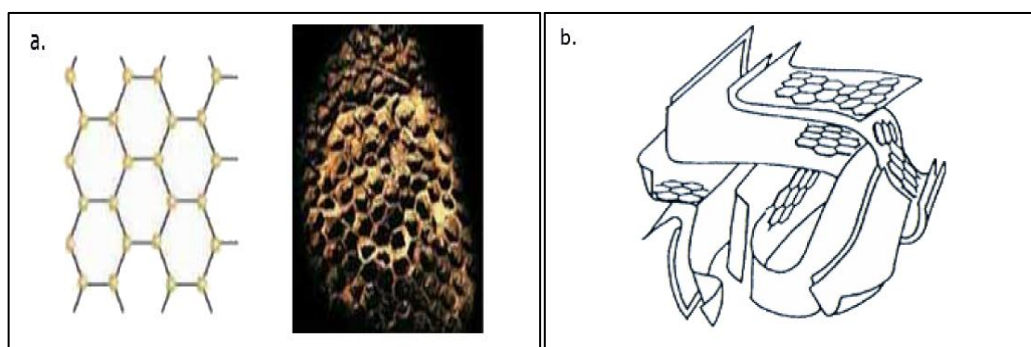


Figure 6- a) Une feuille de graphène. b) représentation schématique des microstructures du charbon actif (Creangà, 2007).

3.2- Propriétés physico-chimiques

3.2.1- Propriétés physique : porosité et surface spécifique

Le charbon actif peut se présenter sous trois formes: en poudre (CAP), en grain (CAG) et en tissus (CAT), dont chacun présente ses avantages suivant l'application visée (Tableau 4).

Tableau 4- Classification de la forme des charbons actifs (Kafack, 2012)

Types de CA	Granulométrie	Avantages	Inconvénients	Applications
CAP	Inférieure à 0,2 mm	Bonne capacité d'adsorption Recyclable	Quantité importante	Traitement en phase gazeuse et aqueuse
CAG	Supérieure à 0,4 mm	Bon filtre	-	Traitement en phase aqueuse
CAT	-	meilleure cinétique d'adsorption	risques de déchirement pour des débits de fluide élevés	Traitement en phase gazeuse

La porosité du CA est classifiée dans le tableau 5 de la manière suivante :

Tableau 5- Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif (Baup, 2000)

	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	> 1000	100 - 1000	20 – 100
Volume poreux (cm³.g⁻¹)	0,20- 0,8	0,02 - 0,10	0,2 - 0,6
Aire massique (m².g⁻¹)	0,5 - 2,0	20 – 70	400 – 1500
Diamètre des pores (Å) IUPAC	> 500	20 – 500	< 20

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption (Krou, 2010).

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules (Krou, 2010).

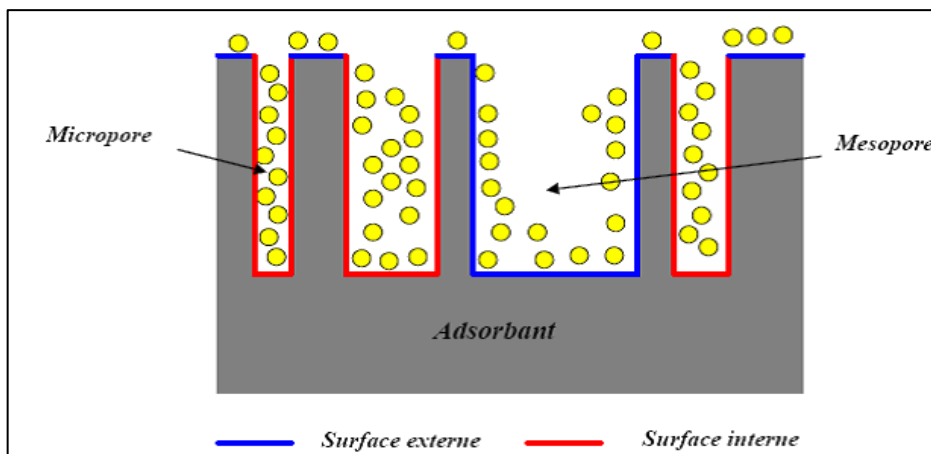


Figure 7- Représentation schématique de la surface d'un adsorbant (Creangà, 2007)

3.2.2- Propriétés chimiques: fonctions de surface

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (l'hydrogène et les hétéroatomes (O, P, N, S...)) sont aussi présents et à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon (Ayrat, 2009).

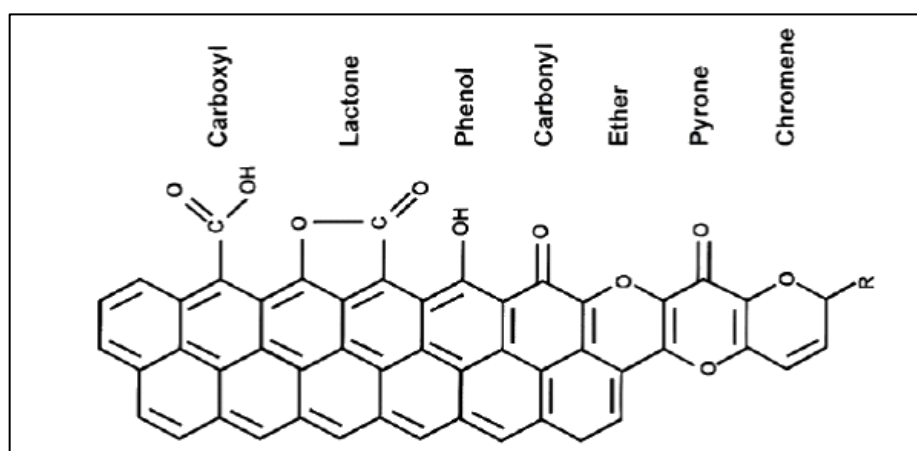


Figure 8- Représentation schématique des types de fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif (Gueye, 2015)

Ces diverses fonctions jouent un rôle très important lors de l'adsorption, particulièrement pendant la chimisorption car selon leur nature et leur nombre, elles déterminent les aspects qualitatif et quantitatif de l'adsorption. Elles peuvent être de quatre types : acides, basiques, neutres ou polaires. Les surfaces acides donnent les charbons actifs dits de type L ayant en majorité les fonctions phénoliques, n-lactone, f-lactone et groupements acides carboxyliques. Les surfaces basiques donnent les charbons actifs de type H (MBadca, 2004).

La polarité des charbons actifs s'explique par la présence à leurs surfaces des complexes carbone-oxygène très polaires, des carbones ayant des valences libres (carbones non tétravalents) (MBadca, 2004).

Comme l'illustre la figure 9, c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques (Baup, 2000).

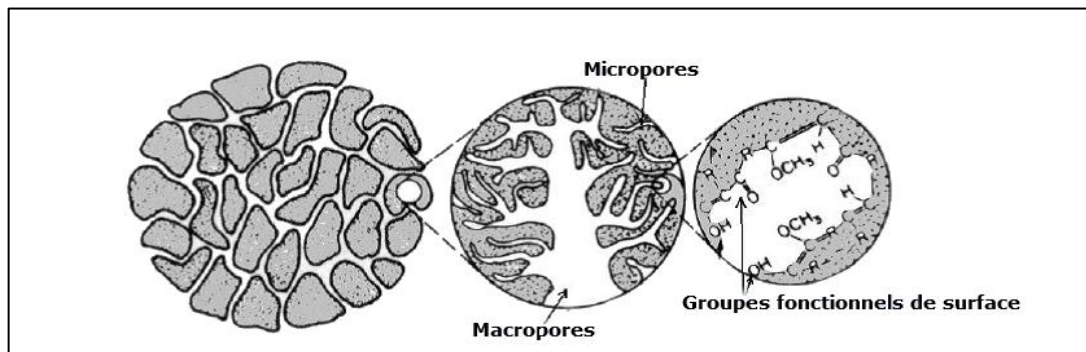


Figure 9- Structure physico-chimique du charbon actif (Baup, 2000)

4- Facteurs influant sur les capacités d'adsorption du charbon actif

Les facteurs majoritaires influant les capacités d'adsorption du charbon actif sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6- Facteurs influant sur l'adsorption des charbons actifs (Majoli, 2005)

Facteur	Effet
Structure moléculaire	Les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées que les chaînes plus "droites".
Masse moléculaire	Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les petites.
Polarité	Les molécules apolaires sont plus facilement adsorbables que les molécules polaires.
Saturation de la chaîne carbonée	Les carbones insaturés sont plus facilement adsorbables que les carbones saturés.



Chapitre IV

*Généralité sur la plante
Moringa Oléifera*



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

1- Origine, nomenclature et systématique de la plante *Moringa Oléifera*

Moringa Oléifera est originaire des régions d'Agra et de Oudh, au nord-est de l'Inde, au sud de la chaîne de montagne de l'Himalaya (Meda, 2011).

Cette plante est connu dans 82 pays par 210 noms différents (Amjad et *al.*, 2015), en Inde par exemple c'est l'arbre miracle et en anglais on le connait sous le nom de Horseradish tree (découlant du goût d'un condiment préparé à partir de ces racines), ou encore appelé drumstick tree (découlant de la forme de ces gousses) ou bien neverdie (qui ne meurt jamais). Au Soudan, il est connu sous le nom de Shagara al Rauwaq qui signifie l'arbre purificateur (Louni, 2009).



Figure 10- la plante *Moringa Oléifera*

Tableau 7- La classification systématique de la plante *Moringa Oléifera* (Bichi, 2013)

Règne	Planta
Sous- règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Dilleniidae
Ordre	Capparales
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	<i>Moringa oléifera</i>

2- Distribution géographique



Figure 11- La distribution de la plante *Moringa Oléifera* dans le monde (Saini et al., 2016)

3- Morphologie et caractère physiologique de la plante *Moringa Oléifera*

La plante *Moringa Oléifera* est un arbre pérenne, à croissance rapide qui peut atteindre 7 à 12 mètres de hauteur (Houndji et al., 2013).

Le tronc est généralement droit, mais il est parfois très peu développé. En général, il atteint 1,5 à 2 mètres de haut avant de se ramifier, bien qu'il puisse parfois atteindre les 3 mètres (Foidl et al., 2001).

Les branches poussent de manière désorganisée et la canopée est en forme de parasol (Louni, 2009).



Figure 12- Les parties de la plante *Moringa Oléifera*

Les feuilles sont alternées, bi et tri pennées, croissent surtout au bout des branches (Maevalandy, 2006). Elles mesurent 20 à 70 cm de long, sont recouvertes d'un duvet gris lorsqu'elles sont jeunes, ont un long pétiole avec 8 à 10 paires de pennes composées chacune de

deux paires de folioles opposés, plus un à l'apex, ovales ou en forme d'ellipse, et mesurant 1 à 2 cm de long (Foidl et al., 2001).

Les fleurs mesurent 2,5 cm de large et se présentent sous forme de panicules axillaires et tombantes de 10 à 25 cm. Elles sont généralement abondantes et dégagent une odeur agréable. Elles sont blanches ou couleur crème, avec des points jaunes à la base et dégagent une odeur agréable (Hédji et al., 2014).

Les fruits de la plante *Moringa Oléifera* pendent des branches et constituent des gousses à trois lobes mesurant 20 à 60 cm de long.

Les gousses sèches s'ouvrent en trois parties en libérant 12 à 35 graines de forme ronde (Hédji et al., 2014). Un arbre adulte de *Moringa* produit environ 200 à 250 gousses, soit 1 kg de gousse (Bidima, 2016).

Les graines sont rondes, avec une coque marron semi-perméable. La coque présente trois ailes blanches qui s'étendent de la base au sommet à 120 degrés d'intervalle. Un arbre peut produire 15000 à 25000 graines par an. Une graine pèse en moyenne 0,3 g et la coque représente 25% du poids de la graine (Maevalandy, 2006).

4- Ecologie de la plante *Moringa Oléifera*

Le *Moringa* peut se trouver dans des zones très arides comme le Sahara, mais il préfère les climats semi-tropicaux humides. Il peut s'accommoder à tout type de sol mais s'adapte mieux les collines et les bordures de rivières. Elle résiste bien à la sécheresse grâce à ses racines tubéreuses lui permettant d'accumuler de l'eau (Madi et al., 2012). Les limites écologiques de *Moringa Oléifera* sont rapportées dans le tableau 8 (Louni, 2009).

Tableau 8- Limites écologiques de *Moringa Oléifera* (Louni, 2009)

Caractéristiques	Conditions acceptables	Conditions optimales
Altitude	0 – 1500 m	100 – 700 mètres
Température moyenne Annuelle	8°C – 45°C	22°C – 25 °C
Précipitations	100 – 1500 mm	700 - 900 mm
Types de sols	Tous sauf les vert sols	Les sols sablonneux ou limoneux bien drainés
pH du sol	4.5 et 8	Neutres à légèrement acide

5- Les champs d'utilisation et intérêt du *Moringa Oléifera*

Le *Moringa Oléifera*, est un arbre aux multiples vertus et à usages multiples ses propriétés exceptionnelles lui ont valu le surnom « l'arbre miracle ».

5.1- Intérêt nutritionnel

La plante *Moringa Oléifera* a été utilisé pour combattre la malnutrition, en particulier chez les nourrissons et les mères allaitantes (Katherine et *al.*, 2004).

Les feuilles font partie de la famille des légumes feuilles verts foncés, qui sont des aliments particulièrement riches en nutriments. En particulier, Elles sont une bonne source de protéines, de calcium, de fer, de β -carotène (converti en vitamine A dans le corps humain), des vitamines C et E (Sauveur, 2006). Les gens souvent font bouillir les petites feuilles et les manger comme les épinards (Stone et *al.*, 2011).

Les jeunes gousses vertes sont très goûteuses et peuvent être consommées bouillies comme des haricots. Elles sont riches en leucine libre (Foidl et *al.*, 2001).

Les graines peuvent être bouillies et mangées comme des pois frais, ou frites au goût plus comme des arachides (Stone et *al.*, 2011). Les graines sèches peuvent être réduites en poudre et utilisées pour assaisonner les sauces (Foidl et *al.*, 2001). Des études ont révélé la présence de 40% d'huile dans les graines de *Moringa oléifera*. La qualité de cette huile se rapprocherait de celle de l'huile d'olive et elle peut être utilisée comme huile végétale comestible (Atakpama et *al.*, 2014). Cette huile végétale, connu dans le commerce comme "Ben" ou de l'huile "Behen" (Katherine et *al.*, 2004).

Les racines épaisses et molles sont une autre ressource alimentaire importante, et sont généralement utilisées pour faire un condiment semblable au raifort (Stone et *al.*, 2011).

Les fleurs peuvent être consommées après avoir été blanchies ou crues comme ingrédient d'une salade (Foidl et *al.*, 2001). Elles sont également frites (dans de l'huile de *Moringa*) et mangées en collation, elles sont dites goûter comme les champignons (Gopalakrishnan et *al.*, 2016).

5.2- Intérêt médicinales

Il y'a un dicton: *Moringa* feuilles peuvent prévenir 300 maladies. Maintenant, la recherche récente de la science moderne a prouvé que l'arbre *Moringa* est rempli de constituants invraisemblables qui peuvent prévenir de nombreuses maladies (Amjad et *al.*, 2015).

Les feuilles traitent l'asthme, l'hyperglycémie, la dyslipidémie, la grippe, les brûlures d'estomac, la syphilis, le paludisme, la pneumonie, la diarrhée, les maux de tête, le scorbut, les maladies de la peau, la bronchite, les yeux et l'oreille (Gopalakrishnan et *al.*, 2016).

Les gousses sont utilisées comme anthelminthiques, antipyrétiques et antidiabétique (Amjad et al., 2015). Elles traitent la diarrhée, le foie et la rate, et les douleurs articulaires (Gopalakrishnan et al., 2016).

Les graines sont utilisées pour leurs antibiotiques et anti-Inflammatoires pour traiter l'arthrite, le rhumatisme, la goutte, les crampes, les maladies sexuellement transmissibles et les furoncles (Kaput, 2015).

L'écorce est utilisée comme antifongique, emménagogue, antibactérien (Amjad et al., 2015). Il agit comme stimulant cardiaque, anti-ulcéreux et anti-inflammatoire (Gopalakrishnan et al., 2016) et utilisé dans la glycosurie, le goitre et les troubles lipidiques (Amjad et al., 2015).

L'huile contient des propriétés antiseptiques et anti-inflammatoires qui aident à guérir les petites plaintes cutanées telles que les coupures, les ecchymoses, les brûlures, les piqûres d'insectes, éruptions cutanées et égratignures (Kaput, 2015).

Le jus de racine est utilisé comme antiépileptique, tonique cardiaque, tonique du cerveau, diurétique, anti-inflammatoire, et également utilisé pour l'asthme, la rate et le foie élargie (Amjad et al., 2015).

Les fleurs sont conseillées dans les troubles digestifs (Atakpama et al., 2014).

Tableau 9- Quelques intérêts de la plante

Intérêt agricole	Fuglie écrit: «L'utilisation du <i>Moringa</i> comme engrais vert peut enrichir considérablement les sols agricoles» (Price, 2007). Les boues laissées par l'eau après le traitement peuvent également être utilisées comme bio-engrais / bio-compost. (Kumar et al., 2012).
Intérêt économique	Les feuilles sont utilisées dans la production de biogaz. Le bois peut être utilisé comme combustible de chauffage et donc servir à la cuisson de la nourriture; il peut produire 4600 Kcal/kg (Agroconsult Haiti, 2016).

5.3- Purification de l'eau

Les graines de *Moringa Oléifera* peuvent être utilisées comme un adoucisseur d'eau dure, un désinfectant et pour éliminer les métaux lourds dans le traitement de l'eau potable (Louni, 2009). Ils est également signalées comme un agent coagulant / floculant pour la clarification de l'eau potable en raison de leur forte teneur en protéine cationique hydrosoluble (Vilaseca et al., 2014).

Après les processus de coagulation, le résidu des graines peut être utilisé comme fertilisant ou fourrage animal. De la même manière, les gousses et les coques séchées peuvent être pyrolysées en carbone activé (Sulaiman et al., 2017).

Cependant, les gousses *Moringa Oléifera* sont considérées comme des déchets agricoles, il existe une utilisation très minime des gousses dans le traitement de l'eau malgré que, la capacité d'adsorption de *Moringa Oléifera* considérable car elles contiennent des quantités substantielles de cellulose liées entre elles par la lignine dans leur structure (Abdulrazak et al., 2015).

La lignine est une molécule hétérogène bio-polymère complexe qui est un groupe polyfonctionnel avec des groupes fonctionnels méthoxyle, hydroxyle, aliphatiques, carboxyle et phénoliques. Elle a un noyau aromatique, tridimensionnel structure polymère avec un poids moléculaire apparent infini. Cette structure rend la lignine insoluble dans l'eau. Des études ont révélé que les plantes lignocellulosiques peuvent être utilisées pour éliminer une large gamme de métaux lourds provenant d'effluents aqueux à haut rendement d'élimination (Abdulrazak et al., 2015).

Tableau 10- Compositions cellulose des gousses de *Moringa Oléifera* (Melesse, 2012)

	Quantité en g/Kg
Cellulose	489
Hémicellulose	68,3

Les matériaux adsorbants dérivés de déchets agricoles à faible coût comme les gousses de plante *Moringa Oléifera* peuvent être utilisés pour l'élimination efficace des ions de métaux lourds comme le chrome provenant des cours d'eau usés (Abdulrazak et al., 2015).

Selon McConnachie et al., (1996) les charbons actifs peuvent être produits à partir de gousses et de coques *Moringa* qui se comparent favorablement avec du charbon commercial.

Partie
expérimentale



Chapitre V

Matériels et méthodes



Le but de ce chapitre est de présenter le matériel utilisé dans cette étude et les techniques expérimentales adaptées.

En premier lieu, nous présentons un aperçu sur les méthodes de préparation de l'adsorbant brute et son charbon actif, puis nous évoquerons leur caractérisation en déterminant le taux de humidité, de cendres et l'indice d'iode de chaque adsorbant. D'autres techniques sont exploitées pour une caractérisation approfondie de surface et structure cristalline tel que la diffraction des rayons X (pour le charbon actif) et l'analyse par spectroscopie infrarouge.

En deuxième lieu, nous allons présenter les expérimentations effectuées et les méthodes adaptées pour l'étude de dépollution des eaux par adsorption sur les supports préparés: l'effet de masse, de pH, de temps de contact et de température, l'étude d'isotherme et de modélisation d'adsorption, l'étude cinétique et thermodynamique du phénomène.

Le travail expérimental a été réalisé au sein de laboratoires pédagogique de l'université d'Adrar, sauf que la pyrolyse du charbon actif et le taux de cendre ont été réalisés au laboratoire de l'Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien à Adrar (URER-MS), la diffraction des rayons X réalisée au laboratoire de chimie du polymère de recherche de l'université d'Oran.

1- Préparation et caractérisation des adsorbants

1.1- Préparation des matières premières

La collecte des gousses de la plante *Moringa Oléifera* est effectuée au niveau de l'Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharienne à Adrar (URER-MS).



Figure 13- Les gousses de la plante *Moringa Oléifera*

Deux types d'adsorbants ont été préparés dans cette étude. Pour le premier, il s'agit de biosorbant (MOBr) et pour le second, c'est de charbon actif (MOCA) obtenus par activation chimique en utilisant l'acide phosphorique.

1.1.1- La préparation de biosorbant

La préparation de biosorbant a été effectuée comme suite :

- ✚ Les gousses de la plante *Moringa Oléifera* ont été lavées à l'eau distillée et séchées à l'étuve pendant 24 heures à 110°C;
- ✚ après refroidissement, elles sont broyées et tamisées, la fraction de diamètre 0.8 mm a été récupérée;
- ✚ après tamisage, la biomasse est lavée à l'eau distillée jusqu'à la décoloration totale du filtrat de lavage;
- ✚ après filtration à vide sur papier filtre, la biomasse qui se présente sous forme de pâte a été séchée dans une étuve à 110°C pendant une durée de 24h, puis placées dans un dessiccateur à température ambiante pour refroidissement ;
- ✚ le biosorbant retenu a été conservé à l'abri de l'air dans des flacons hermétique pour des études ultérieures, le produit est noté MOBr.



Figure 14- le biosorbant obtenue après traitement

1.1.2- La préparation de charbon actif

Une partie de biosorbant MOBr a été transformée en charbon actif selon le protocole expérimental optimisé par Tchakala *et al.*, (2012). L'activation chimique de la biomasse par H_3PO_4 est faite par deux étapes, une imprégnation suivie d'une pyrolyse comme suite :

- ✚ Une masse de la poudre de MOBr a été imprégnée avec une solution de H_3PO_4 à 40% avec un rapport massique de 1:2 ;
- ✚ le mélange obtenu est mis en étuve (modèle Memmert) pendant 6 à 8 heures à 120 °C ;
- ✚ le produit obtenue a été mis dans des creusets en porcelaine avec couvercles puis placé dans un four à moufle (modèle Nabertherm) dont la température du four évolue de façon croissante avec des vitesses de chauffage de 10 °C/min, puis un palier d'isotherme de 120 min à 450 °C;
- ✚ à la fin de pyrolyse, les creusets ont été sortis du four pour être déposés dans un dessiccateur pendant 30 min pour refroidissement;

- ✚ afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, le charbon obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 N (kifuani et *al.*, 2012) ;
- ✚ l'acide chlorhydrique a été éliminé par lavage à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'obtention de pH constant ;
- ✚ après rinçage, le charbon lavé a été séché dans une étuve à 110 °C pendant une durée de 24 h puis tamisé à 0,8 mm ;
- ✚ le charbon actif obtenu est conservé dans des flacons hermétiques pour les études ultérieures, le produit est noté MOCA.

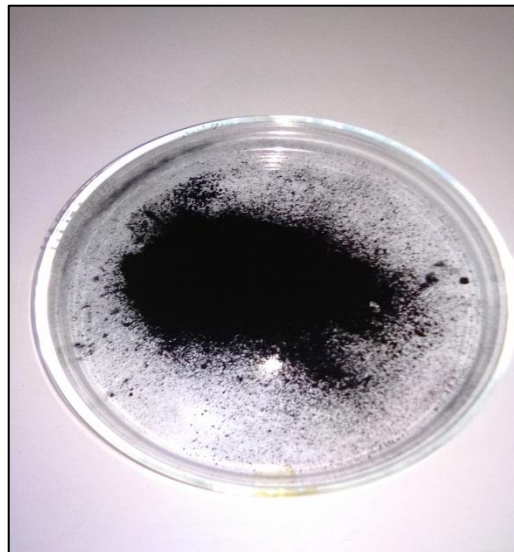


Figure 15- Le charbon actif MOCA

1.1.2.1- Détermination de rendement massique du charbon actif

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Il traduit la perte de masse de la biomasse pendant sa pyrolyse (Gueye et *al.*, 2012). Selon Balogoun et *al.*, (2015) c'est une mesure importante de la faisabilité de l'élaboration de charbon actif à partir d'un précurseur donné et dans des conditions déterminées et un indicateur de la performance d'une méthode de préparation de ce matériau surtout à l'échelle industrielle.

1.1.2.2- Expression de résultat

L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

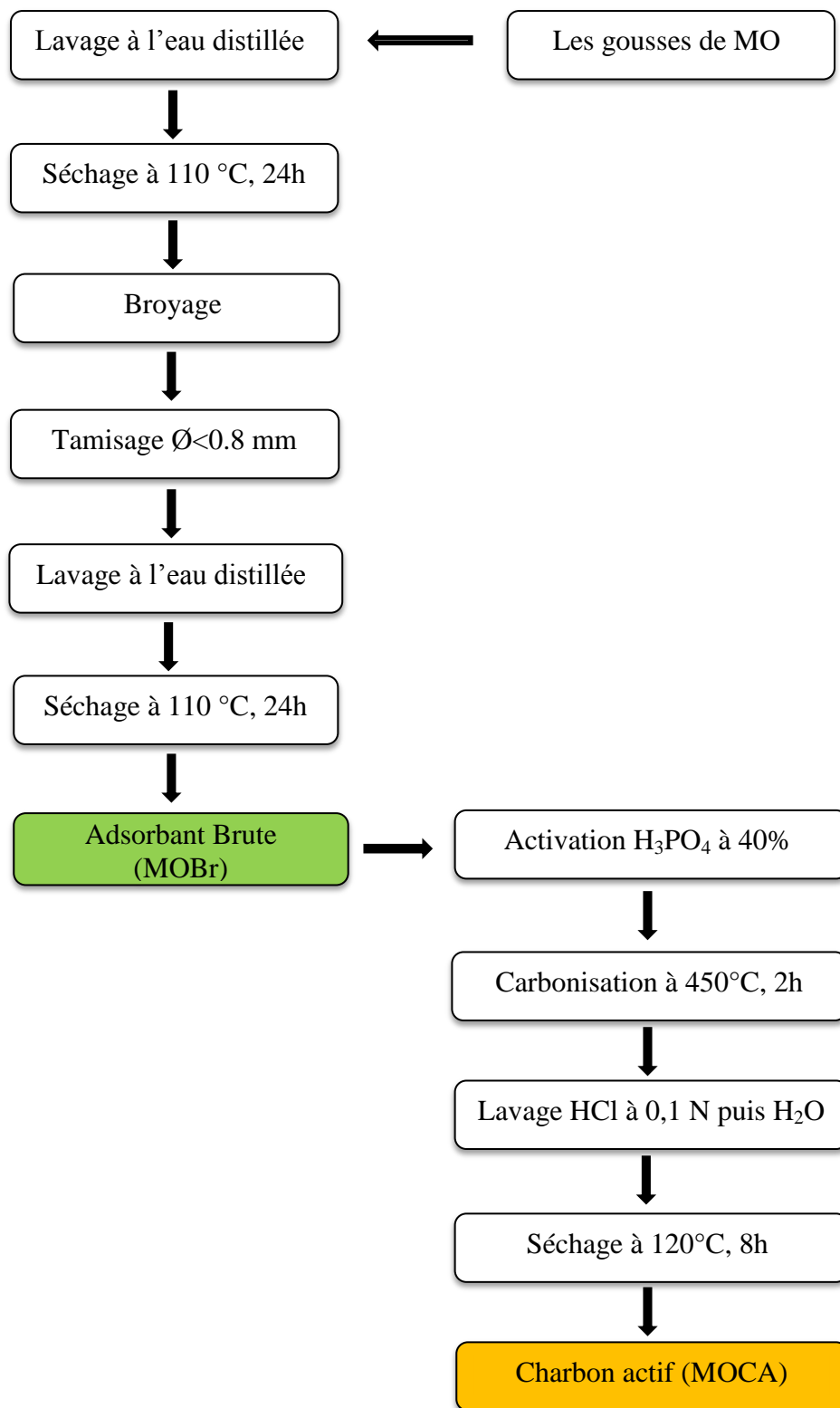


Figure 16- Mode opératoire adopté pour la préparation des adsorbants

1.2-Taux d'humidité

La teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mis en contact avec les effluents (Osnick, 2009). D'après Nurul 'Ain, (2007) le taux d'humidité présente la quantité d'eau qui est physiquement reliée à l'adsorbant dans des conditions normales.

1.2.1- Principe

La méthode utilisée est la dessiccation par évaporation ou méthode gravimétrique. L'échantillon est étuvé à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. On obtient le taux d'humidité par pesée différentielle avant et après le séchage (Thomas, 2011).

1.2.2- Mode opératoire

- ✚ Les creusets ont été séchés à l'étuve pendant 30 min à 105 °C avec couvercles inclinés;
- ✚ après refroidissement dans un dessiccateur durant 15 à 20 min, les creusets ont été pesés avec leurs couvercles (P_1) ;
- ✚ dans chaque creuset, 2g de l'échantillon a été introduit, l'ensemble est pesé avec les couvercles fermés (P_2) ;
- ✚ après un étuvage de 3 h à 105°C, avec couvercles inclinés, puis un refroidissement dans un dessiccateur pendant 15 min, les creusets ont été pesés, puis remis à couvercles inclinés dans l'étuve durant une heure à 105°C;
- ✚ après refroidissement comme précédemment, les creusets ont été repesés (P_3);
- ✚ l'étape précédente a été répétée jusqu'à l'obtention d'une différence entre deux pesées inférieure à 2 mg.



Figure 17- Matériel utilisé pour la détermination du taux d'humidité

1.2.3- Expression de résultat

Le taux d'humidité des échantillons est exprimé en pourcentage et calculé selon la formule suivante:

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{(P_2 - P_3)}{(P_2 - P_1)} \times 100$$

Où:

- ✚ P₁: masse en g de creuset vide;
- ✚ P₂: masse en g de creuset avec la prise d'essai avant séchage;
- ✚ P₃: masse finale en g de creuset avec la prise d'essai après séchage.

1.3- Taux de cendre

Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans l'échantillon. Ces cendres sont généralement constituées des sels et d'oxydes métalliques (Berrima, 2015 et Omlin *et al.*, 2010).

Selon Nurul'Ain, (2007) la teneur en cendres d'un carbone est le résidu qui subsiste lorsque les matériaux carboné sont brûlés. Comme le charbon actif contient des constituants inorganiques dérivés des matières premières et les agents d'activation ajoutés pendant la fabrication, la quantité totale des constituants inorganiques varie d'une teneur de carbone à l'autre. Le matériau inorganique contenu dans le charbon actif est mesuré en tant que teneur en cendres, généralement entre 2% et 10%.

1.3.1- Principe

Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie à la fin de l'opération de calcination (Osnick, 2009).

1.3.2- Mode opératoire

La méthode selon Benamraoui (2014) se présente comme suit :

- ✚ Un échantillon de 1g d'adsorbant a été séché à l'étuve pendant 12 heures ;
- ✚ L'échantillon a été placé dans un creuset de porcelaine ;
- ✚ Le creuset est introduit dans le four qui est chauffé pendant 3 heures à 650°C;
- ✚ Une fois la carbonisation a été terminée, le four a été laissé refroidir ;
- ✚ Après refroidissement à température ambiante le creuset a été pesé.



Figure 18- Matériel utilisé pour la détermination du taux de cendre

1.3.3- Expression des résultats

Le taux de cendre a été calculé par la formule suivante :

$$\text{Cendre}(\%) = \frac{P_1 - P_0}{P_1} \times 100$$

- ✚ P₀: Le poids du creuset rempli avant carbonisation en (g);
- ✚ P₁: Le poids du creuset rempli après carbonisation en (g).

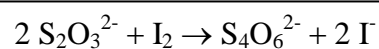
1.4- Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode (en mg/g) est définie par la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme de charbon actif dans une solution aqueuse quand la normalité résiduelle d'iode est 0,02 N (CEFIC, 1986).

Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille supérieure ou égale à celle de la molécule d'iode, en particulier les micropores accessibles aux petites particules. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Les valeurs varient entre 500 et 1200 mg/g (Omlin et al., 2010).

1.4.1- Principe

La réaction de l'iode sur le thiosulfate de sodium



Selon Tchakala et al., (2012) l'indice d'iode a été déterminé en utilisant le protocole expérimental proposé par ASTM (Astm D4607– 94 (2006), 2006), qui dérive de la norme AWWA (Robinson et Hansen, 1978).

1.4.2- Mode opératoire

La méthode se présente comme suit :

- + Une masse adéquate d'adsorbant, mis en contact avec 10,0 ml d'une solution d'acide chlorhydrique dans un erlenmeyer propre et sec de 250 ml ;
- + le mélange a été agité puis porté à ébullition pendant 30 s ;
- + 100,0 ml d'une solution titrée d'iode de concentration N_1 égale à 0,10 N a été introduite dans le mélange ;
- + le mélange a été bouché immédiatement et agité pendant environ 30s puis filtré rapidement sur papier filtre ;
- + un volume de 50,0 ml du filtrat a été titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration N_2 égale à 0,10 N ;
- + l'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage ;
- + le volume V (ml) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé a été noté ;
- + la quantité (X') d'iode adsorbée a été déterminée par la relation :

$$X'_{\text{meq}} = 100 \times N_1 \frac{100 \times N_2 \times V}{50}$$

Avec N_1 la normalité de la solution d'iode, N_2 la normalité de la solution de thiosulfate de sodium, V le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

- + L'indice d'iode du charbon actif a été alors calculé en employant l'équation suivante :

$$\text{indice d'iode} = \frac{X}{m} \times A$$

Avec A le facteur de correction obtenu après le calcul de la normalité du filtrat résiduel, m la masse (g) de charbon actif, X la quantité en mg d'iode adsorbée a été donné par :

$$X_{\text{mg}} = 126,93 \times X'_{\text{meq}}$$

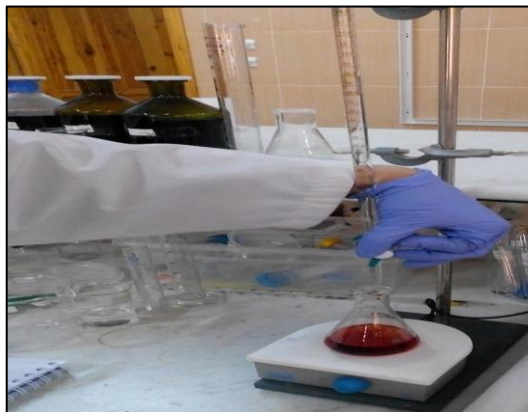


Figure 19 - Le dosage d'iode résiduel pour la détermination de l'indice d'iode

1.5- Analyse de la surface des adsorbants par spectroscopie infrarouge

1.5.1- Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform infrared spectroscopy) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat (Benamraoui, 2014).

La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé (Belaid et al., 2015) .

1.5.2- Mode opératoire

La méthode selon Kifuani et al., (2012) se présente comme suit :

- ✚ Les échantillons à analyser ont été préparés sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) dans les proportions de 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé ;
- ✚ L'analyse des pastilles a été réalisée, en balayant les longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre de modèle Cary 660 FTIR Agilent technologies.



Figure 20- spectromètre de l'infrarouge à transformée de Fourier

1.6- L'analyse de structure cristalline par diffraction des rayons X

1.6.1- principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide (Benamraoui, 2014).

L'analyse des échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens D5000 utilisant la raie Cu K α à une vitesse de rotation de 0,01°/s et une pas de 0,02°, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

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

Où:

- ✚ λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$);
- ✚ d : La distance interarticulaire entre les plans diffractant;
- ✚ θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant, le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80 °.

2- L'étude de dépollution des eaux par les adsorbants préparés

2.1- Le bleu de méthylène

2.1.1- Présentation générale

Le bleu de méthylène (BM) est une molécule organique classée parmi les colorants cationiques. Elle est fréquemment choisie comme un modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne dans les études de traitement des eaux par adsorption à cause de sa stabilité vis-à-vis de la température, la lumière, le pH et aussi parce que c'est un colorant textile très réfractaire et difficilement biodégradable avec une solubilité élevée dans l'eau, ainsi que l'analyse quantitative simple et rapide de cette molécule par spectrophotométrie dans le domaine visible (Boufades, 2016, Merzoug Ait, 2014 et Kabore, 2015). C'est ce qui nous conduit à choisir le bleu de méthylène comme polluant dans notre étude. Le BM utilisé est de marque FLUKA.

2.1.2- Structures chimiques

La structure chimique est représentée dans la figure ci-dessus :

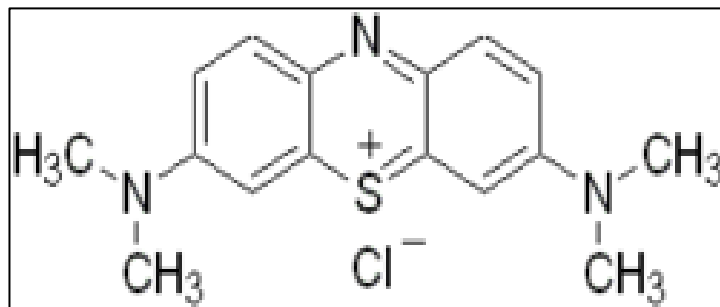


Figure 21- Structure chimique du bleu de méthylène

2.1.3- Caractéristiques physico-chimique

Les caractéristiques physico-chimiques du BM sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 11- Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène (Boufades, 2016).

Nom chimique	Chlorure de méthylthionium
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$, M : 319,85 g·mol ⁻¹
Température de décomposition	≈ 180 °C
Solubilité	50 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C 10 g·l ⁻¹ dans l'éthanol à 20 °C
Apparence	Cristaux bleu foncés
Longueur d'onde d'absorption max	665 nm
pKa	8.3

2.1.4- Préparation de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique qui consiste à mesurer l'absorbance (ou la densité optique) d'une substance chimique donnée en solution. Pour calculer la concentration du BM dans les échantillons, on utilise une courbe d'étalonnage. Cette courbe est établie par tracer une droite d'absorbance en fonction de concentrations connues de BM, puis l'équation linéaire de cette droite est utilisée pour le calcul de la concentration inconnue d'une solution de BM donnée (Sahnoun, 2011). La courbe d'étalonnage de BM a été préparée comme suite :

- ✚ Une solution mère du BM avec une concentration de 25 mg/l a été préparée dans l'eau distillée;
- ✚ des solutions filles de BM de concentration 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 et 20 mg/l ont été préparées par dilution à partir de la solution mère ;
- ✚ les absorbances des solutions préparées ont été mesurées par spectrométrie à 620 nm, le spectromètre utilisé est de marque Agilent technologies modèle Cary 60.



Figure 22- Spectromètre UV/Vis Cary 60

2.2- Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

2.2.1- Principe

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

2.2.2- Mode opératoire

Pour l'optimisation de la masse de MOCA et de MOBr utilisé:

- ✚ Des masses croissantes de MOCA allant de 3 à 70 mg, et de MOBr allant de 10 à 250 mg ont été mise en contact avec 20 ml de la solution de BM à 250 mg/l;
- ✚ le mélange ainsi obtenu a été ensuite mis en agitation magnétique pendant 24 heures ;
- ✚ en fin d'agitation, la solution résiduelle de polluant est séparée par centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 min, le surnageant a été récupéré afin de mesurer son absorbance puis analysé à 620 nm.

2.2.3- Expression de résultats

Les surnageant obtenus ont été analysés pour déterminer le rendement d'élimination du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant mis en jeu.

Le rendement est calculé comme suit :

$$R(\%) = \frac{C_{\text{initial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{initial}}} \times 100$$

2.3- Effet de pH

2.3.1- principe

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et son état d'ionisation, l'adsorbât sa solubilité, structure chimique ainsi que le mécanisme d'adsorption (Aarfane et *al.*, 2014 et Yahiaoui, 2012).

2.3.2- Mode opératoire

Pour déterminer l'influence de pH sur le phénomène d'adsorption le mode opératoire suivant a été effectué:

- ✚ Le pH de la solution de bleu méthylène a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 11 par l'addition de HCl ou de NaOH de façon que le changement de concentration par l'ajout est négligeable;
- ✚ une masse de 50 mg pour le MOBr et 15 mg pour le MOCA a été introduite dans 20 ml de bleu méthylène à 200 mg/l;
- ✚ le mélange obtenu a été ensuite agité pendant 24 heures;
- ✚ le surnageant a été récupéré puis analysé à 620 nm.

2.4- Etude des isothermes d'adsorption

2.4.1- Principe

Lorsque un système adsorbant-adsorbat est dans un état d'équilibre, la distribution des molécules polluantes entre l'interface solide-solution est importante pour la détermination des capacités d'adsorption (Houas, 1999). Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire (Baghriche, 2008).

2.4.2- Mode d'opérateur

La détermination de type des isothermes d'adsorption a été effectuée comme suit :

- ✚ Dans le même dispositif expérimental, une quantité de 50 mg pour le MOBr et 15 mg pour le MOCA a été mis dans des béchers;
- ✚ à chaque bécher, un volume de 20 ml de solution de BM de 100 mg/l à 500 mg/l a été ajouté;
- ✚ le mélange a été agité pendant 24 heures et maintenu à une température ambiante;
- ✚ le surnageant a été récupéré puis analysé à 620 nm.

2.4.3- Expression de résultats

Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$.

Où: Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e la concentration à l'équilibre.

2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus et compatibles avec les types L d'isotherme (Bouacherine, 2013).

2.5.1- Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. Ces sites ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées (Krou, 2010).

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées (Aziri, 2012). L'isotherme peut être modélisée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

Cette équation peut aussi se mettre sous la forme linéarisée :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \times b}$$

Où :

- ✚ Q_e et Q_m : sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale de l'adsorption en monocouche (mg/g);
- ✚ b : La constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbat dans l'équation de Langmuir ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$). (Mexent, 2012) est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption. Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte (Krou, 2010);
- ✚ C_e : la concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre (soluté non adsorbé), par unité de masse de solide (mg/l) (Mexent, 2012).

2.5.1.1- Expression de résultats

Le modèle d'adsorption de Langmuir peut être obtenu par la représentation graphique de $1/Q_e = f(1/C_e)$.

Où : $\frac{1}{Q_m \times b}$ est la pente et $\frac{1}{Q_m}$ l'ordonnée à l'origine

2.5.2- Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important (Krou, 2010; Aziri, 2012).

L'isotherme est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où:

- ✚ Q_e et C_e étant, respectivement, la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$);
- ✚ K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant. Ce sont des constantes de Freundlich, indicatrices de l'intensité et de la capacité d'adsorption (Mexent, 2012).

2.5.2.1- Expression de résultats

Le modèle d'adsorption de Freundlich peut être obtenu par la représentation graphique de $\ln(Q_e) = f(\ln(C_e))$.

Où: $\frac{1}{n}$ est la pente et $\ln(k_f)$ l'ordonnée à l'origine.

2.6- Cinétique d'adsorption

2.6.1- Principe

La cinétique d'adsorption représente l'évolution d'un paramètre correspond au processus d'adsorption avec le temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide (Abbaz, 2014).

La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface d'adsorbant et les ions du colorant basique portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse (Belaid, 2012).

2.6.2- Mode opératoire

- ✚ Un volume de 20 ml de solution de bleu méthylène à une concentration de 200 mg/l a été introduit dans un bécher;
- ✚ une masse de 50 mg pour le MOBr et de 15 mg pour le MOCA, a été ajouté dans la solution de bleu de méthylène;
- ✚ la solution a été centrifugée puis le surnageant a été récupéré puis analysé à 620 nm par spectrométrie UV-Visible.

2.6.3- Expression de résultats

La cinétique d'adsorption peut être obtenue par la représentation graphique de $Q_e = f(t)$.

2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels (Belaid, 2012).

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. À cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire (Abbaz, 2014). Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

2.7.1- Modèle du pseudo-premier ordre: modèle de Lagergren

La première équation de vitesse mise au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée, où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption (Filali, 2015). La forme linéaire de modèle cinétique pseudo- premier ordre est :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_e} \times \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e}$$

2.7.1.1- Expression de résultats

Le modèle du pseudo-premier ordre peut être obtenu par la représentation graphique de $1/Q_t = f(1/t)$.

Où: $\frac{K_1}{Q_e}$ est la pente et $\frac{1}{Q_e}$ est l'ordonnée à l'origine.

2.7.2- Modèle du pseudo-second ordre: modèle de HO et Mckay

Ce modèle, permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide de BM sur les sites les plus réactifs des MOCA et MOBr et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Abbaz, 2014). La forme linéaire de ce modèle est:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

La forme linéaire du Modèle du pseudo-second ordre $1/Q_t$ en fonction de t.

Avec Q_t et Q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre. k_1 , k_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

2.7.2.1- Expression de résultats

La Modèle du pseudo-second ordre peut être obtenu par la représentation graphique de $1/Q_t = f(t)$, où: $\frac{1}{Q_e}$ est la pente et $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$ l'ordonnée à l'origine.

2.8- Effet de la température

2.8.1- principe

La température est aussi une variable majeure dans les processus d'adsorption. L'étude de ce paramètre, en gardant les autres constants, permet d'identifier la nature du mécanisme de l'adsorption. Le taux de colorant adsorbé est contrôlé par la nature exothermique ou endothermique de la réaction. Si le processus est exothermique, une augmentation de la température entrainera une diminution du rendement d'adsorption. S'il est par contre endothermique, le rendement sera favorisé par une hausse de la température (Belaid, 2012).

2.8.2- Mode d'opérateur

Pour déterminer l'effet de température sur la capacité d'adsorption de BM, le mode opératoire suivant a été effectué:

- ✚ Un bain marie a été utilisé permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 30°C et 60°C);
- ✚ une quantité de 15 mg pour le MOBr et de 50 mg pour MOCA a été ajoutée à la solution de BM (20 ml, 200 mg/l, pH initial) ;
- ✚ une agitation a été effectuée pendant 7 heures;
- ✚ le mélange a été centrifugé puis le surnageant a été récupéré puis analysé à 620 nm par spectrométrie UV-Visible;
- ✚ le diagramme de la quantité adsorbée en fonction de température a été tracé.

2.8.3- Expression de résultats

L'effet de température peut être obtenu par la représentation graphique de $Q_e = f(T)$

2.9- Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de BM par MOBr et MOCA tel que la variation d'enthalpie (ΔH°), changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et le d'entropie (ΔS°) peut être calculé à partir de la variation d'adsorption maximal avec la température (T) en utilisant les relations de base de thermodynamiques suivantes (Djebbar, 2014):

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

Où:

- + k_d : Constante de distribution,
- + Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}),
- + C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L);
- + R : Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- + T : Température absolue (K).

2.9.1- Expression de résultats

L'étude thermodynamique peut être obtenue par la représentation graphique de

$\ln K_d = f(1/T)$

Où: $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ est la pente et $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ l'ordonnée à l'origine.

Chapitre VI

Résultats et discussions



1- Caractérisation des adsorbants

1.1- Le rendement massique

Le rendement massique de charbon actif préparé pour cette étude est 34,46%. Ce résultat est comparable aux résultats des travaux antérieurs effectués par Tchakala *et al.*, (2012) qui ont trouvés également un rendement massique de 35% pour la préparation de charbon actif à partir des tourteaux de coton.

1.2- Les caractéristiques physicochimiques des adsorbants

1.2.1- Le taux d'humidité

Les résultats relatifs à la détermination de taux d'humidité sont illustrés dans la figure suivante:

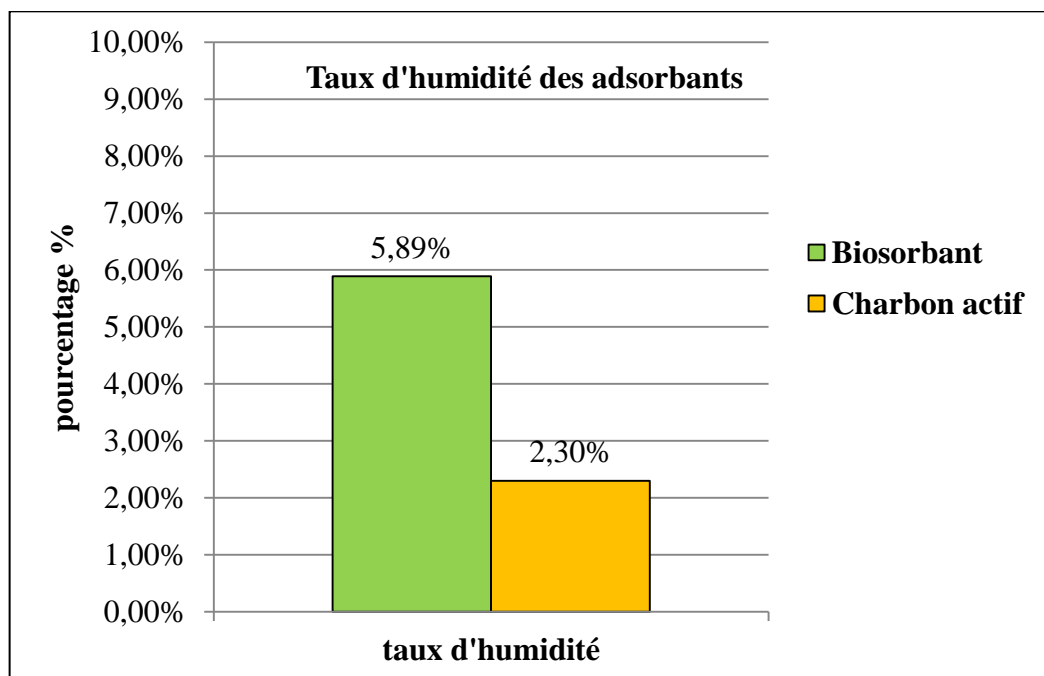


Figure 23- Taux d'humidité des adsorbants

A partir des résultats représentés sur la figure 23 nous avons remarqué que les taux d'humidité obtenus sont 5,89% pour MOBr et 2,36% pour MOCA. Selon Nurul'Ain, (2007) cela peut être dû aux conditions humides, certains charbons activés stockés dans des conditions humides adsorbent une humidité considérable pendant une période de temps. Ils peuvent adsorber jusqu'à 25% à 30% d'humidité et reste sec.

Nous avons observés aussi que les valeurs de taux d'humidité obtenus sont dans les normes (inférieur à 10% d'après Nurul 'Ain, (2007)) et évoluent dans le sens MOBr > MOCA, selon Mamane *et al.*, (2016) cela peut être un avantage pour l'obtention de charbons actifs ayant un pouvoir calorifique supérieur.

Suite aux travaux de Hapazari (2011), plus la teneur en humidité est élevée, plus le carbone est susceptible de stimuler les champignons; de sorte que la teneur en humidité influe sur le stockage et la durée de conservation du charbon actif. Si la teneur en humidité est élevée, les champignons et autres micro-organismes dégradent le carbone en utilisant leurs processus métaboliques. Les micro-organismes peuvent également se multiplier dans la macro et les micropores, bloquant les pores et réduisant ainsi la capacité d'adsorption du carbone. En revanche, des études effectués par Gumus et *al.*, (2014) montrent qu'une teneur en humidité plus faible augmente le taux d'adsorption des contaminants.

Au vu de ce qui précède, nous avons constaté que les deux adsorbants (MOBr et MOCA) sont idéals pour le stockage et possède un taux d'adsorption des contaminants élevé.

1.2.2- Le taux de cendre

Les résultats relatifs à la détermination de taux de cendre sont présentés dans la figure suivante:

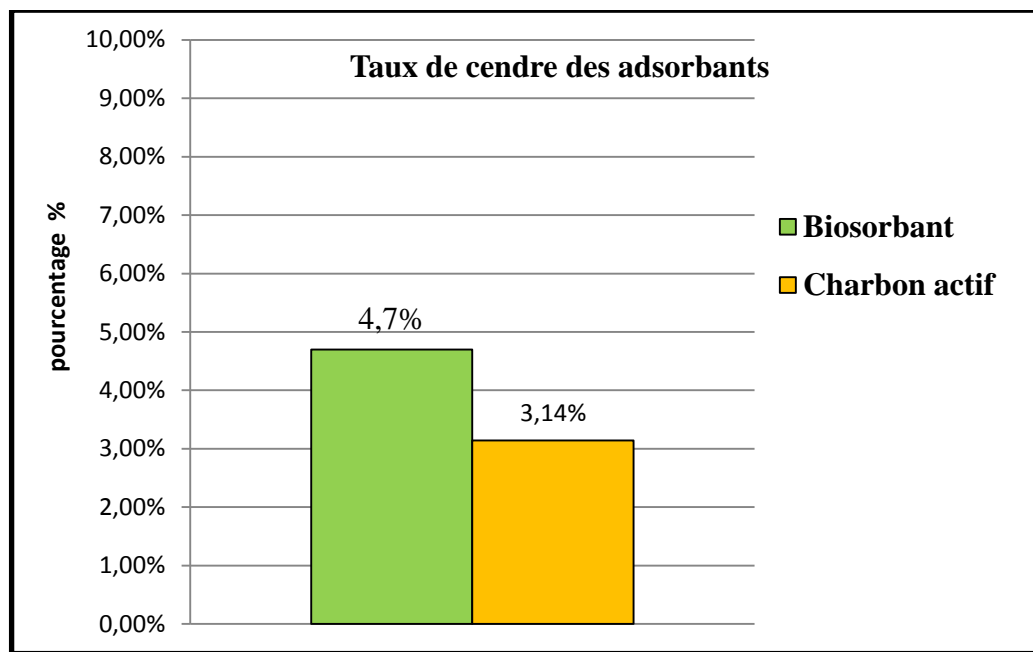


Figure 24- Taux de cendre des adsorbants

A partir des résultats représentés sur la figure 24, nous avons remarqué que la matière brute et le charbon actif préparé représentent un taux de cendre assez faible (4,7% pour MOBr et 3,14% pour MOCA). Selon les recherches de Sivakumar et *al.*, (2012) et Mexent (2012), ces petites valeurs s'expliquent par le fait que les charbons sont préparés à partir des matières végétales plus riches en carbone qu'en matière minérale, lesquelles sont les principales constituantes de la cendre et qui suggèrent selon Zarroug (2015) la haute pureté du charbon actif produit.

D'après Mamane et *al.*, (2016), ces faibles taux de cendre indiquent un bon adsorbant, de façon qu'un taux de cendre élevé diminue la surface spécifique. Parallèlement, Nuru l'Ain (2007) a montré que plus la teneur en cendres est faible, plus le charbon est actif. En effet, la nature inorganique des cendres, rend le processus d'activation difficile car elles bouchent les pores de la structure carbonée et entraînent une diminution de la porosité du charbon actif ainsi préparé.

1.2.3- L'indice d'iode

Dans le but de déterminer les propriétés d'adsorption des charbons actifs pour adsorber en phase liquide les petites molécules, nous avons effectué le test de l'indice d'iode. Celui de l'adsorbant brut (MOBr) peut être mesuré (Benamraoui, 2014). Les résultats de la détermination de l'indice d'iode sont rassemblés dans la figure suivante :

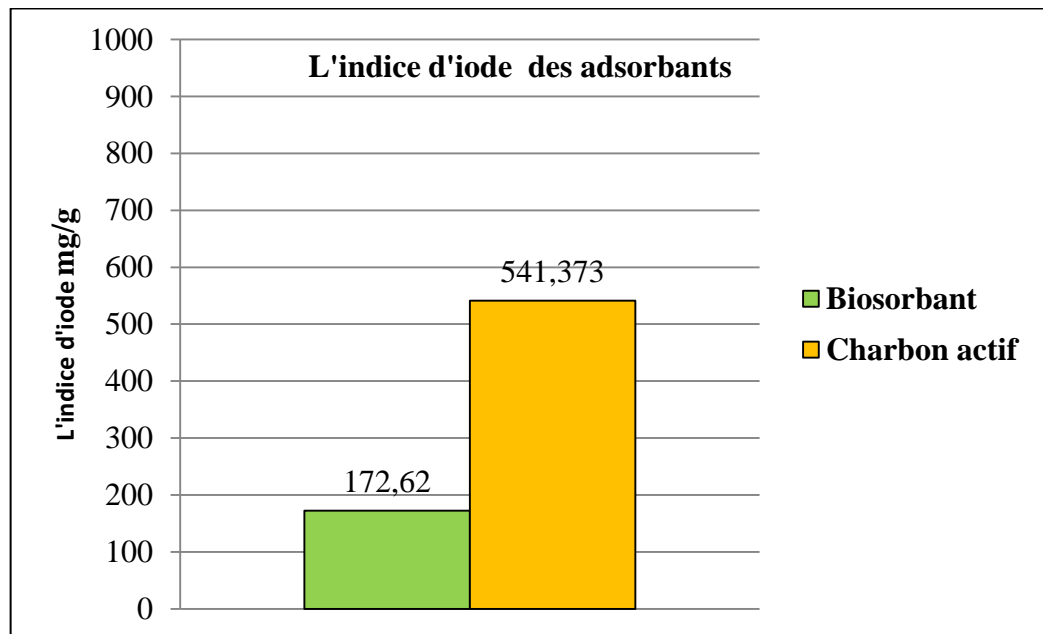


Figure 25- Les indices d'iode des adsorbants

A partir des résultats représentés sur la figure 25, nous avons observé que pour l'indice d'iode, les meilleurs résultats sont obtenus pour le charbon actif d'un indice d'iode vaut à 541,373 (mg/g) par contre une valeur de 172,62 (mg/g) pour le biosorbant. Selon Tchakala et *al.*, (2012) les valeurs des indices d'iode élevées des charbons actifs préparés traduisent un pouvoir adsorbant intéressant.

D'après ces résultats nous constatons que le traitement des gousses de *Moringa Oleifera* en les transformant en charbon active évolue leur surface spécifique et par conséquent leur capacité d'adsorption.

Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus par plusieurs chercheurs. Par exemple: Benamraoui (2014) qui a trouvé un indice d'iode égale à 533 mg/g pour la préparation de charbon

activés à partir des noyaux d'abricots et un indice d'iode de 190,4 mg/g pour le biosorbant préparé à partir des noyaux d'olives, Tchakala et *al.*, (2012) trouvent un taux d'indice d'iode entre 300 et 700 mg/g, pour la préparation de charbon activés à partir les tourteaux de karité et les tourteaux de coton, Djidel (2012), obtenu un indice d'iode de 532 (mg/g) pour les grignons d'olives activés.

1.2.4- Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour avoir une idée sur la nature chimique de la surface des adsorbants préparés, nous avons effectué une analyse à spectroscopie infrarouge. Les spectres d'absorption du rayonnement infrarouges des différents adsorbants préparés sont représentés dans les figures 26 et 27.

Comme montre la figure 26, l'analyse spectroscopique FTIR du MOBr indique deux bandes larges d'absorption comprise entre 3400–3200 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H asymétriques (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elles correspondent aussi à la vibration d'élongation d'O-H de cellulose, pectine et lignine (Benamraoui, 2014 et Wuana et *al.*, 2015). En outre, une bande à 2917 cm^{-1} a été détectée liée au vibrations d'élongation C-H asymétrique des molécules aliphatiques (Scheufele et *al.*, 2015). De plus, une bande forte d'environ 1741 cm^{-1} correspondant à (C=O) des vibrations d'élongation d'ester accompagné de deux bandes autour de 1161 et 1109 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de C-O-C (Guerrero et *al.*, 2014; Liang et *al.*, 2010).

En outre, les bandes observées à 1463 et 1425 cm^{-1} attribuées aux (CH₂) cisaillement et (C-C) aromatique (conjugué à C=C), respectivement (Guerrero et *al.*, 2014). Tandis que, les bandes observées à 1373,1324 et 1241 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'absorption par C-H et C-O d'élongation dans les groupes acétyle des groupements méthoxy de la lignine et les hémicelluloses, (Neto et *al.*, 2012 et Benyoucef 2014). La bande forte à 1049 cm^{-1} est attribuée à l'élongation C-O dans la cellulose, les hémicelluloses et la lignine ou l'élongation C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses. (Neto et *al.*, 2012). La petite bande à 898 cm^{-1} provient à partir des liens β -glucidiques entre les unités de sucre dans les hémicelluloses et la cellulose (Neto et *al.*, 2012). La bande à 617 cm^{-1} est attribuée aux étirements de C-H hors du plan (Liang et *al.*, 2010).

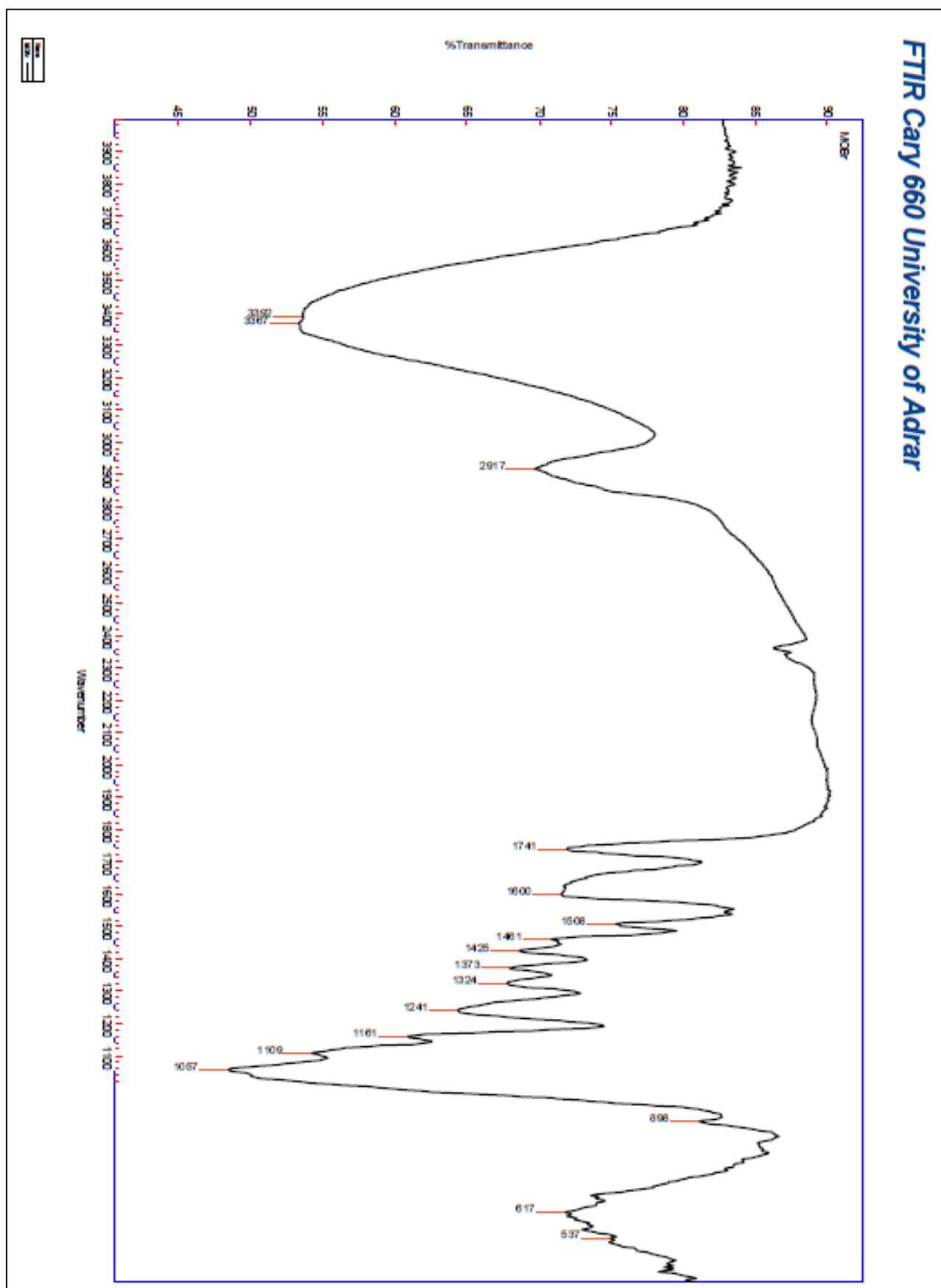


Figure 26- Spectres FTIR de matériau brut avant l'adsorption

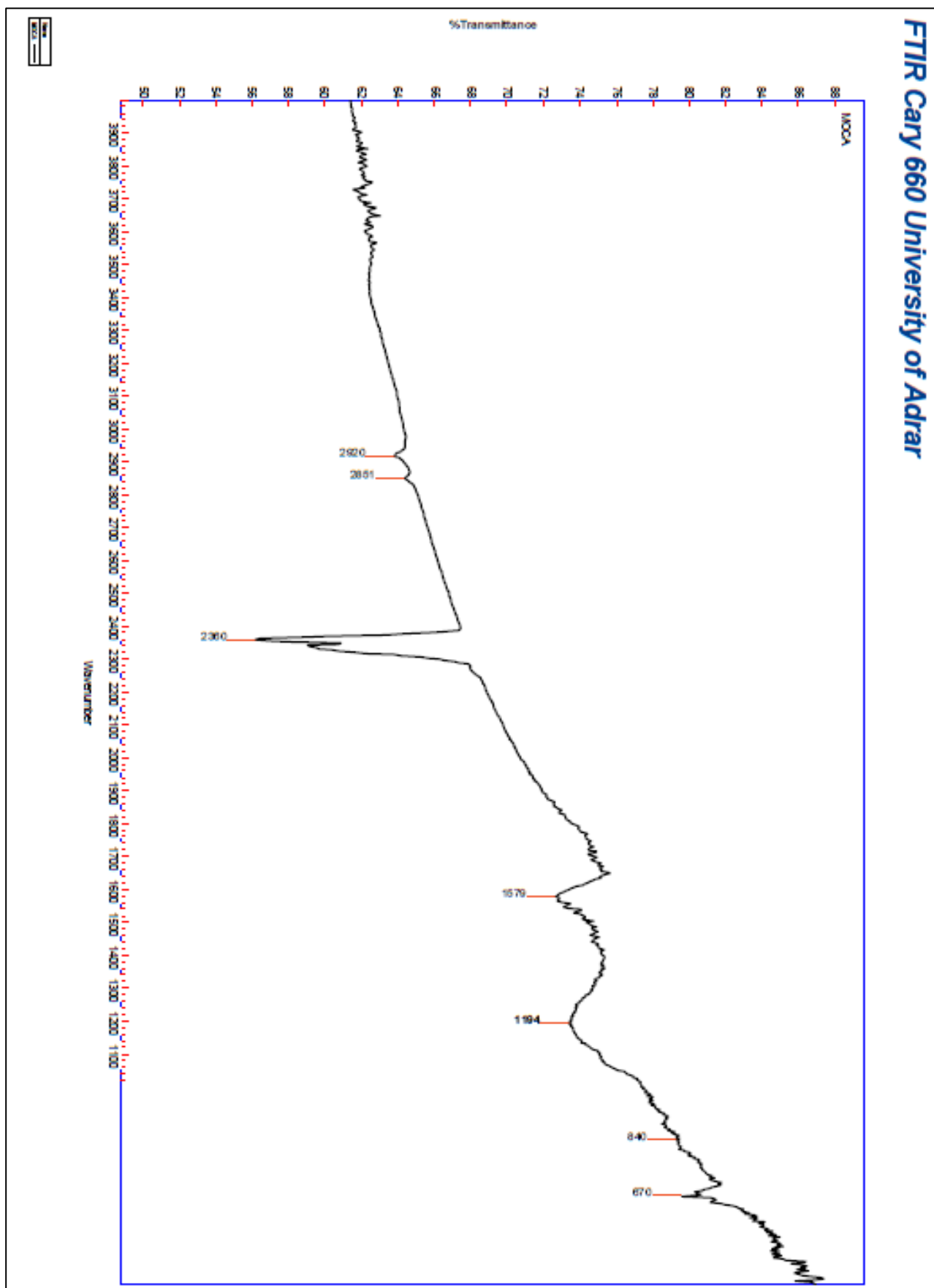


Figure 27- Spectres FTIR de charbon actif avant l'adsorption

Comme montre la Figure 27, l'analyse spectroscopique FTIR du MOCA indique: deux bandes à 2920 et 2851 cm^{-1} liée au vibrations d'élongation C-H symétrique et asymétrique des molécules aliphatiques (Scheufele et *al.*, 2015), deux bandes à 670 et 2360 cm^{-1} attribuées respectivement à la vibration de type torsion et de l'élongation asymétrique de la molécule de CO_2 adsorbée par le charbon actif soit lors la carbonisation ou bien depuis l'atmosphère, une bande à 1579 cm^{-1} liée au C=C (vibration de valence qui augmente par la présence des groupes couplés de carbonyles) et une bande à 1194 cm^{-1} liée au C-O (éthers saturés) (Sekirifa, 2013).

Il est clairement remarquable que le traitement du biosorbant MOBr par l'acide phosphorique et la carbonisation ont effectué un grand changement dans la structure et les liaisons.

1.2.5- La diffraction des rayons X

Le résultat de diffraction des rayons X de charbon actif est représenté dans la figure 28. Le diffractogramme de Rayons X, enregistré pour la poudre de charbon actif montre en générale une structure amorphe.

Le diagramme de diffraction de charbon actif présente des pics de diffraction à 25 et 43° selon Benamraoui (2014), ces pics sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée.

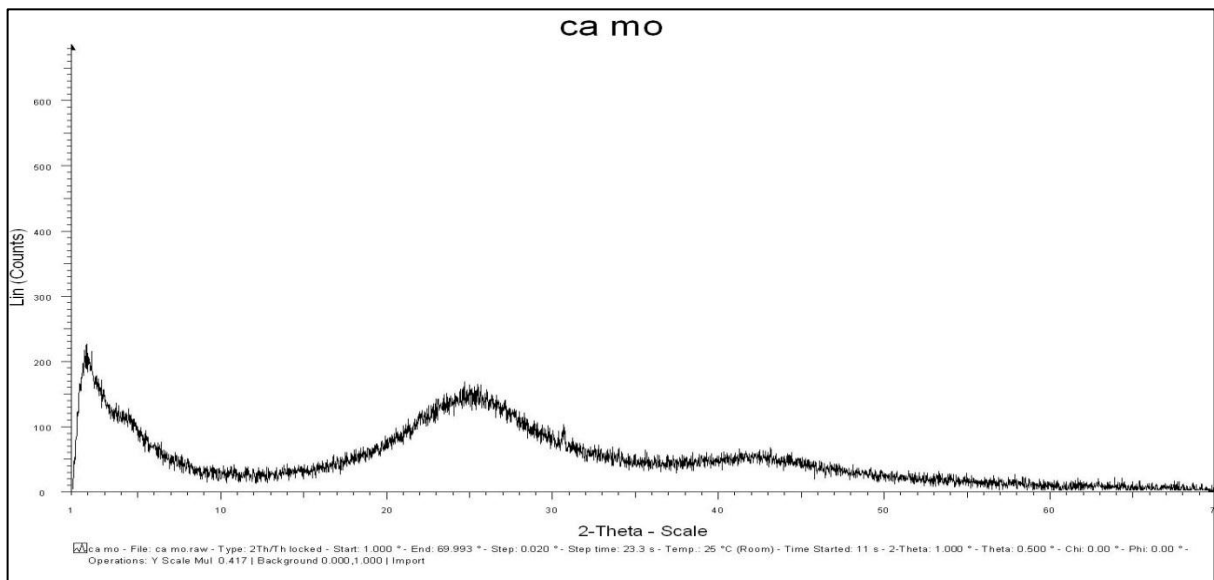


Figure 28- Diffraction de Rayons X par la poudre de charbon actif

2- L'étude de la dépollution des eaux par les adsorbants préparés

2.1- La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la figure suivante :

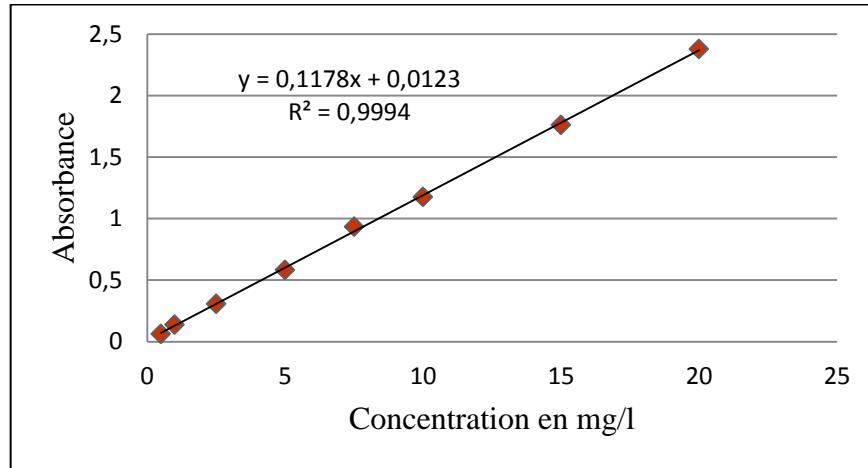


Figure 29- La courbe d'étalonnage de BM

A partir des densités optiques obtenues, nous avons pu déduire la concentration du bleu de méthylène dans l'échantillon selon l'équation suivante:

$$\text{Abs} = 0,1178 C + 0,0123$$

Où:

Abs: absorbance, C: la concentration de bleu de méthylène en mg/l.

2.2- Effet de la masse

Afin de trouver la masse optimale qui assure le maximum d'élimination, des expériences ont été effectuées pour chaque adsorbant pour une concentration initiale constante de BM égale à 250 mg/l, un temps d'équilibre égal à 24 heures, en utilisant des masses variant du 3 à 70 mg pour MOCA et du 10 à 250 mg pour MOBr. Voici les figures représentant ces résultats:

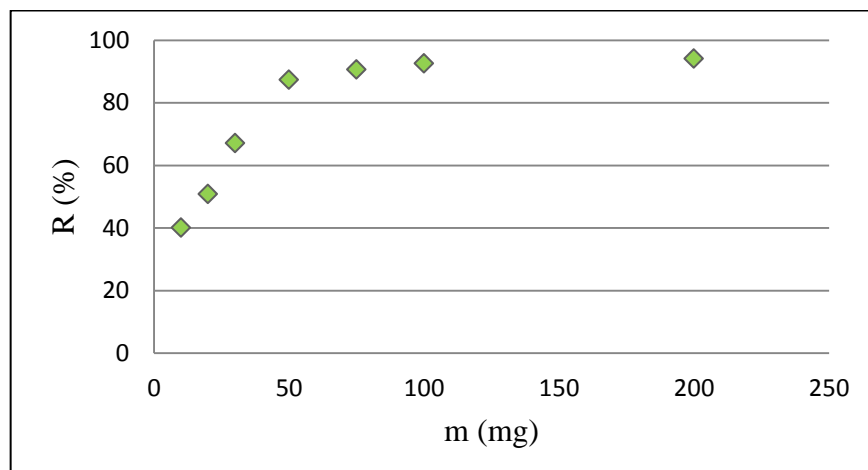


Figure 30- Effet de la masse MOBr sur l'adsorption de BM

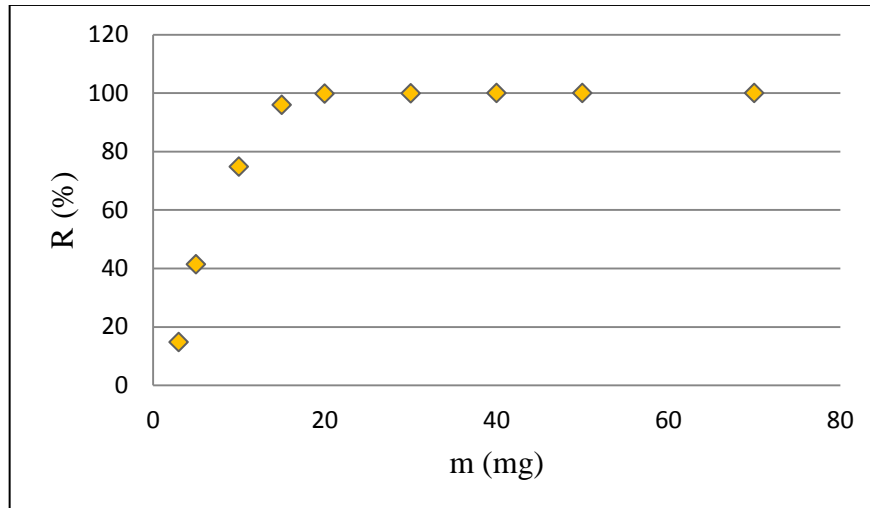


Figure 31- Effet de la masse de MOCA sur l'adsorption de BM

D'après les figures 30 et 31, nous avons remarqué que le rendement de fixation croit significativement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à une masse bien précise, au-delà de cette masse, le rendement de fixation reste stable.

En effet, le taux de fixation de colorant étudié passe d'environ 15% de la quantité de BM mise en jeu pour une masse de 3 mg de MOCA à un taux d'environ 99,5% pour une masse de 15 mg. Tandis que, pour MOBr, le taux de fixation passe d'environ 40 % pour une masse de 10 mg à un taux d'environ 90% pour une masse de 50 mg. Les rendements de décoloration sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 12- Les rendements de décoloration par les Adsorbant utilisés

	MOCA	MOBr
Masse d'adsorbant en mg	15	50
Rendement d'élimination %	99,5%	90%

Ces résultats révèlent que le MOCA permet de fixer plus de polluants en utilisant que presque 1/3 de la quantité nécessaire en MOBr pour une même solution de BM. Selon Aarfane, (2014), la différence entre les capacités de décontamination des deux adsorbants est due essentiellement à leur surface spécifique.

D'après cette expérience nous constatons que le traitement des gousses de *Moringa Oleifera* en les transformant en charbon actif améliore leur capacité d'adsorption en créant plus des sites actifs.

2.3- Effet du pH

Afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du bleu méthylène en fonction de pH, des tests d'adsorptions ont été effectuée sur une gamme de pH compris entre 2 et 11. Les résultats des différents pH étudiés sont représentés ci-dessous.

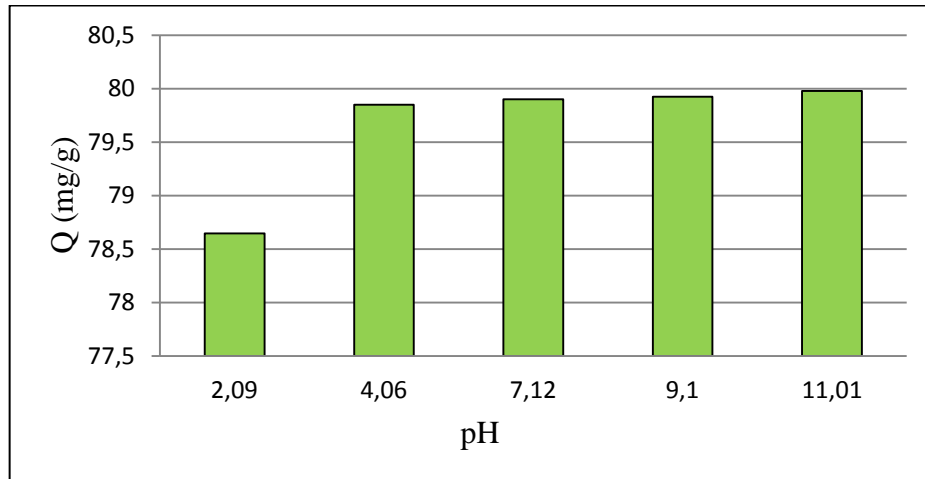


Figure 32- Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par la MOBr

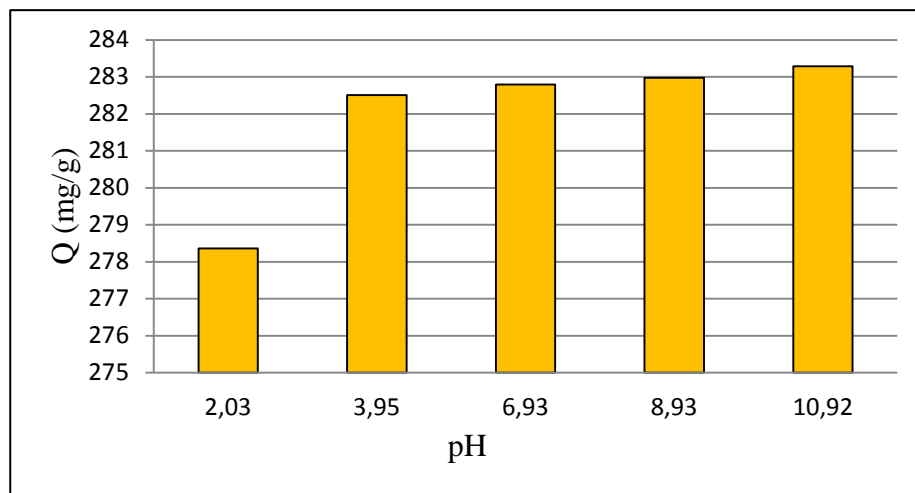


Figure 33- Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par la MOCA

Les résultats montrent que le potentiel d'hydrogène exerce une influence similaire sur la capacité de rétention en comparant les deux adsorbants vis-à-vis des différents pH.

A partir des résultats obtenus, nous constatons qu'au milieu fortement acide (pH=2), la quantité adsorbée du bleu de méthylène pour les deux adsorbants est inférieure par rapport aux autres milieux de pH étudié, elle est de l'ordre de 278,4 mg/g et 78,6 mg/g, respectivement, pour le MOCA et MOBr. Selon Sedira (2013) et Sakr et *al.*, (2014) ceci peut être expliqué par le fait qu'aux faibles valeurs du pH, la concentration des protons H_3O^+ est élevée en solution ce qui induit

leur compétition avec le colorant et diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant. Par contre pour le domaine du pH=3-11, nous remarquons l'augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à 282,9 mg/g pour le MOCA et 79,89 mg/g pour le MOBr. Selon les résultats des travaux antérieurs effectués par Sedira (2013) et Sakr et *al.*, (2014) cela peut être expliqué du fait que la concentration en H_3O^+ diminue par contre celle du colorant reste constante ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

Les résultats obtenus montrent que le milieu très basique révèle une légère supériorité d'adsorption, où le support est plus efficace pour la décontamination et les quantités adsorbées atteignent un maximum (283,3 mg/g pour MOCA et 79,9 mg/g pour MOBr).

2.4- Etude des isothermes d'adsorption

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des expériences ont été effectuée pour chaque adsorbant dans une gamme de concentrations initiales (50–500 mg/l) pour le MOBr (100-400 mg/l) pour le MOCA. Les isothermes d'adsorption des deux adsorbants sont représentées sur les figures ci-dessous:

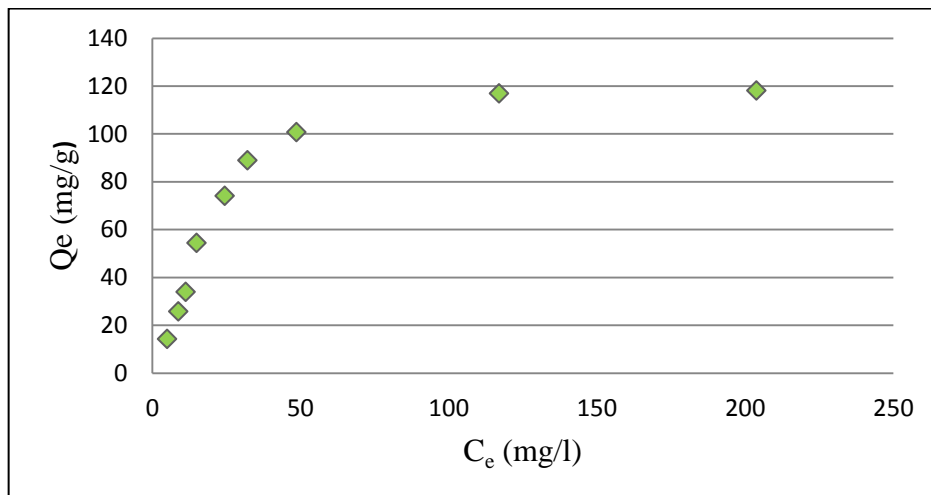


Figure 34- Isotherme d'adsorption du BM sur MOBr

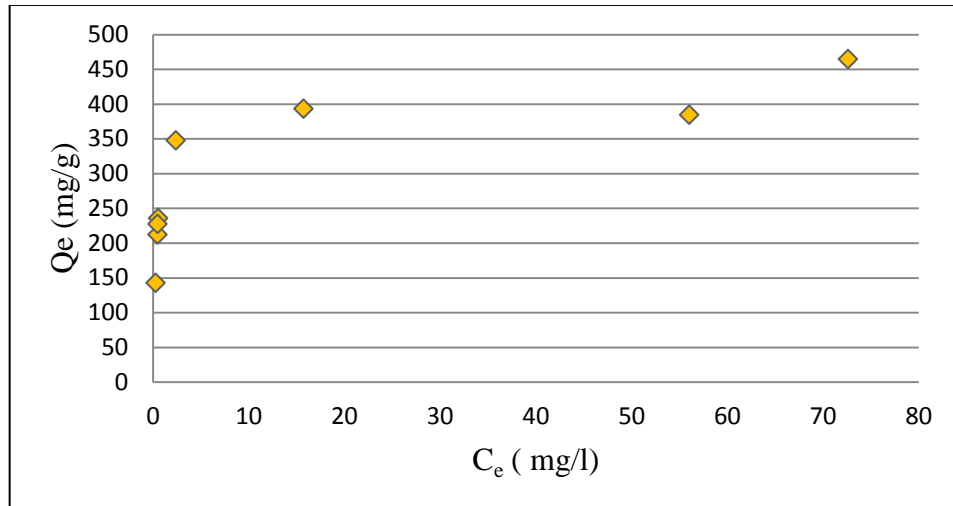


Figure 35- Isotherme d'adsorption du BM sur MOCA

D'après les résultats illustrés dans les figures précédentes et la classification de Giles, les isothermes d'adsorption de MOCA et MOBr montrent une forme de classe L, dans le sous-groupe II pour le MOBr et III pour MOCA. Cette forme de classe est de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche) indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Selon Bouacherine (2013) cette forme d'isotherme indique que l'adsorption de ces composés s'effectue selon un processus de "mouillage" du système microporeux (rayon des pores $< 20 \text{ \AA}$) et de la surface externe.

2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du BM par les deux adsorbants sont représentées sur les figures 36, 37, 38 et 39 ci-dessous.

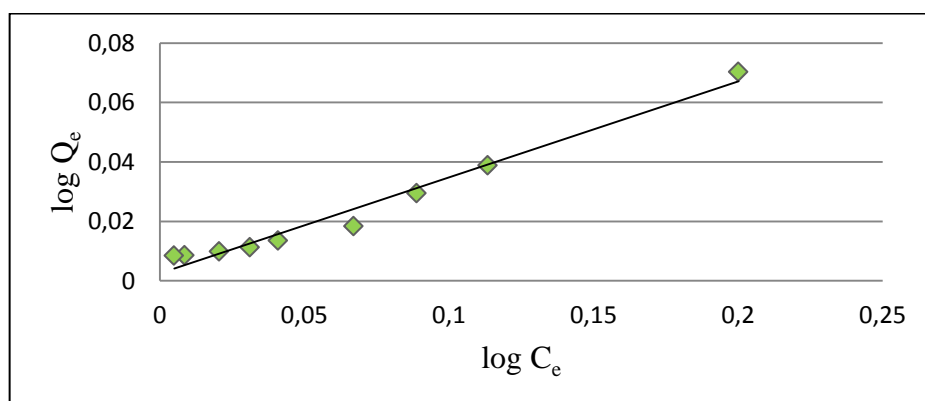


Figure 36- Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par le MOBr

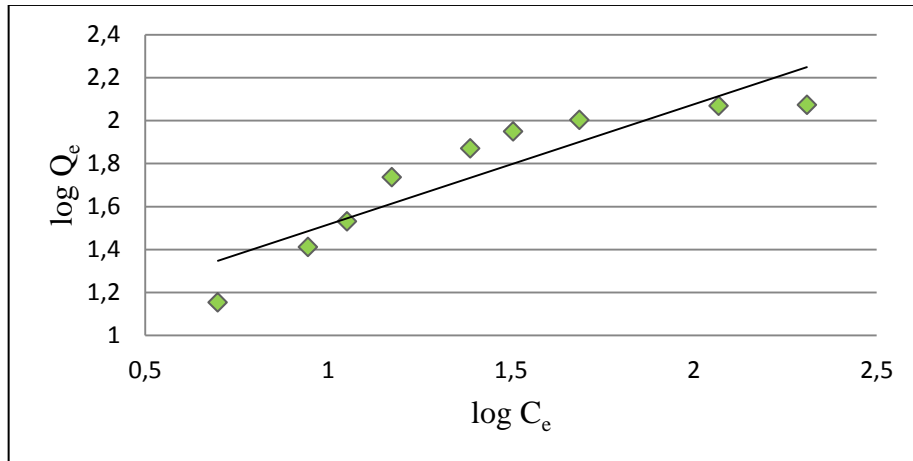


Figure 37- Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par le MOBr

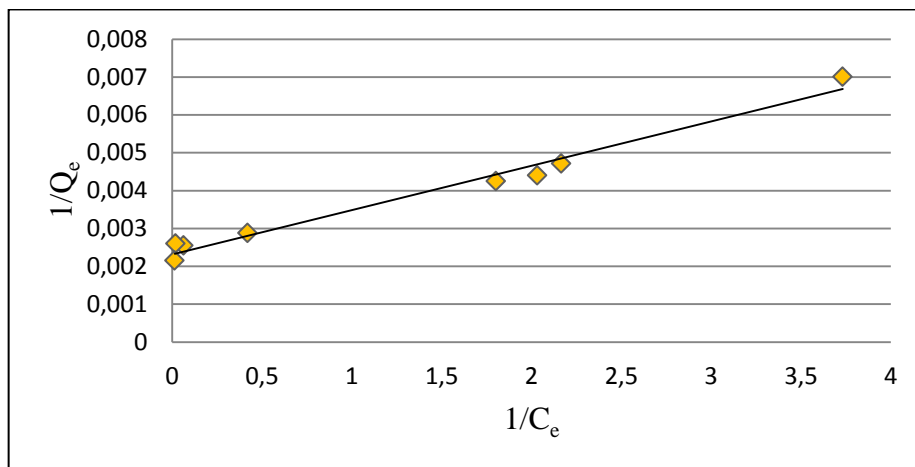


Figure 38- Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par le MOCA

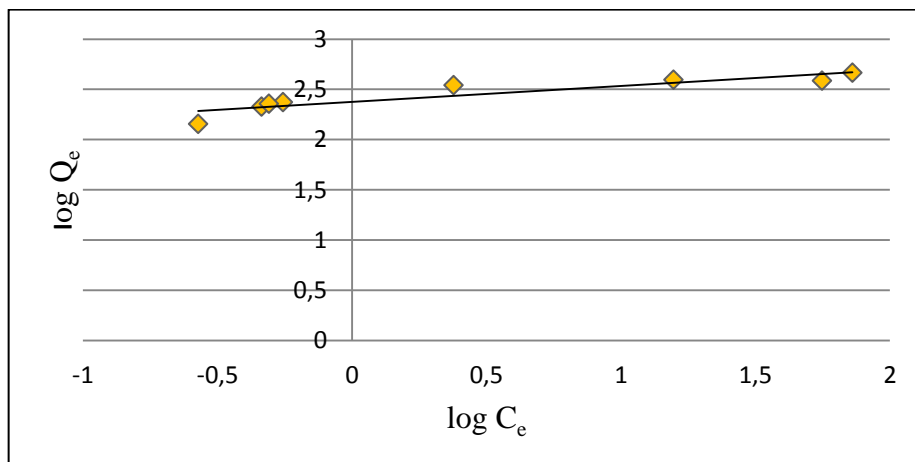


Figure 39- Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par le MOCA

Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes. Les paramètres de Langmuir et Freundlich, le

rendement d'adsorption et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau 13 ci-dessous.

Tableau 13- Les paramètres d'adsorption du colorant BM sur les MOBr et MOCA selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Isothermes	Paramètres	Adsorbants	
		MOCA	MOBr
Langmuir	Q_0 (mg/g)	434,78	384,61
	b	1,917	0,008
	R^2	0,9797	0,9753
Freundlich	K_f	6,459	2,599
	n	6,297	1,786
	R^2	0,8307	0,8303

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous avons observé que les facteurs d'hétérogénéité ($1/n$) sont tous inférieurs à 1 (0,5599 pour MOBr et 0.1588 pour MOCA). Ce qui signifie que le couple adsorbant-adsorbant est favorable à l'adsorption où la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

La modélisation des résultats expérimentaux montre que les coefficients de corrélation trouvés sont tous proches de 0,9 ($R^2=0.9753$ pour MOBr et 0.9797 pour MOCA), contrairement à celui de Freundlich avec lequel certains cas ne concordent pas ($R^2=0.8303$ pour MOBr et 0.8307 pour MOCA). Ceci indique que l'adsorption du colorant BM sur les MOBr et MOCA suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et subissent une adsorption monomoléculaire.

Le modèle de Langmuir est fréquemment adapté pour l'adsorption, ceci est rapporté par plusieurs auteurs sur des matériaux et polluants différents : par exemple, Bennani et *al.*, (2000) dans l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute et purifiée, Dbik et *al.*, sur la valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc), Nait (2014) application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques.

2.6- Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur les deux adsorbants. Les figures ci-dessous présentent l'évolution de la quantité de bleu méthylène adsorbée en fonction du temps.

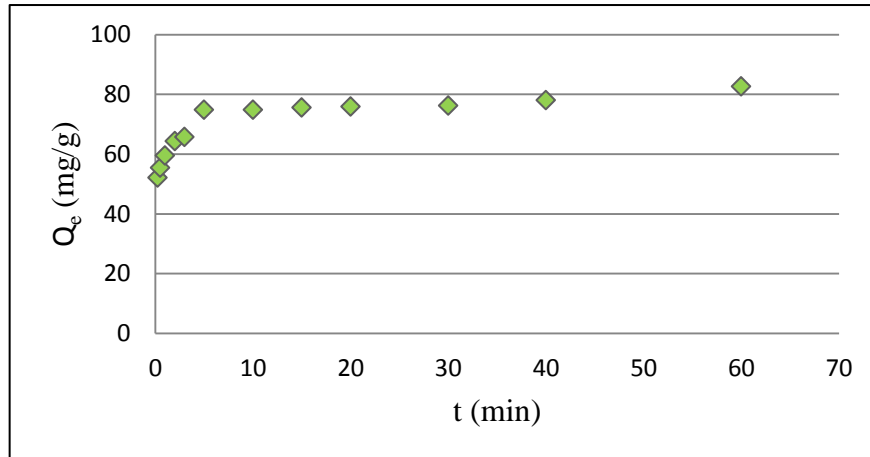


Figure 40- Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le MOBr

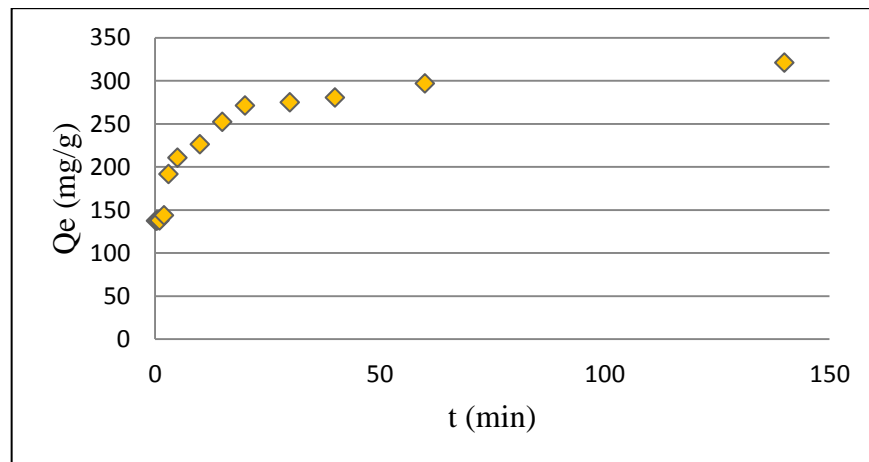


Figure 41- Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le MOCA

Selon les figures 40 et 41, nous pouvons constater que les deux courbes des différents adsorbants présentent la même allure, elles présentent une première phase d'adsorption qui croît rapidement dans un temps de 5 min pour le MOBr et 30 min pour le MOCA jusqu'au temps, suivie par une seconde phase d'adsorption qui croît lentement.

Selon les résultats des travaux antérieurs effectués par Mbaye (2015) et Madani (2014) ces phénomènes se traduiraient par le fait qu'au cours de l'adsorption, les molécules de bleu de méthylène subissent d'abord une attraction électrostatique vers la surface de l'adsorbant favorisée par les charges ioniques avec les charges de l'adsorbant, cette attraction est rapide correspondant au

transfert de masse externe. Après le phénomène d'attraction, s'en suit l'adsorption des molécules, durant laquelle les molécules de BM sont entraînées dans les structures poreuses de l'adsorbant et sont piégées par les forces inter atomiques qu'on appelle les forces de Van Der Waals. Cette seconde attraction est lente car il y'a un transfert de masse interne de l'adsorbant qui correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne.

2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de pouvoir connaître le mécanisme qui dirige la cinétique d'adsorption du bleu méthylène sur les deux adsorbants et modéliser les données expérimentales obtenues, nous avons utilisé les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre. Les modèles de cinétique d'adsorption étudiés sont représentées sur les figures ci-dessous.

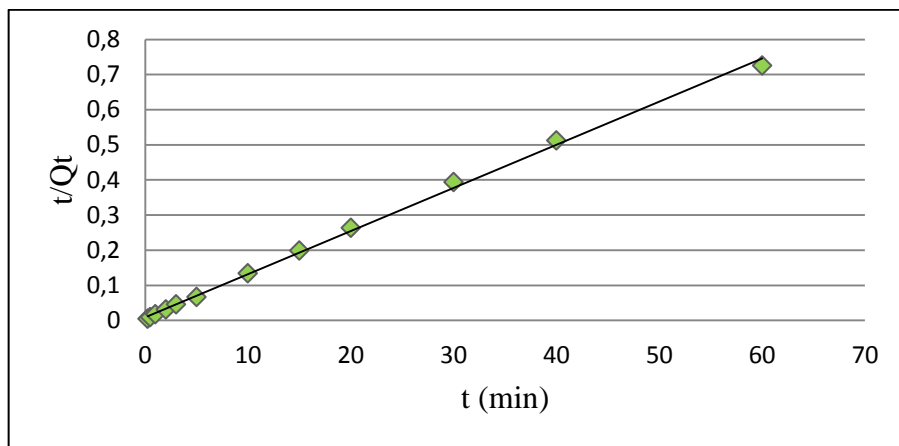


Figure 42- Modèle de la cinétique selon le pseudo second ordre de MOBr

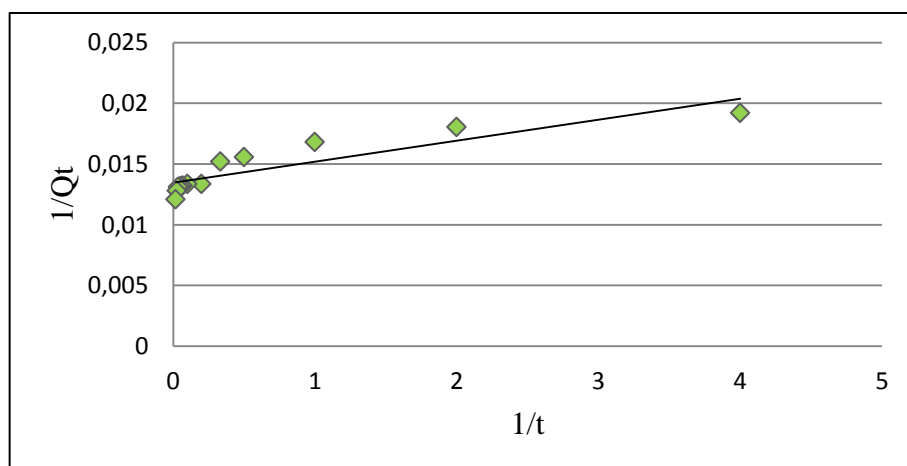


Figure 43- Modèle de la cinétique selon le pseudo premier ordre de MOBr

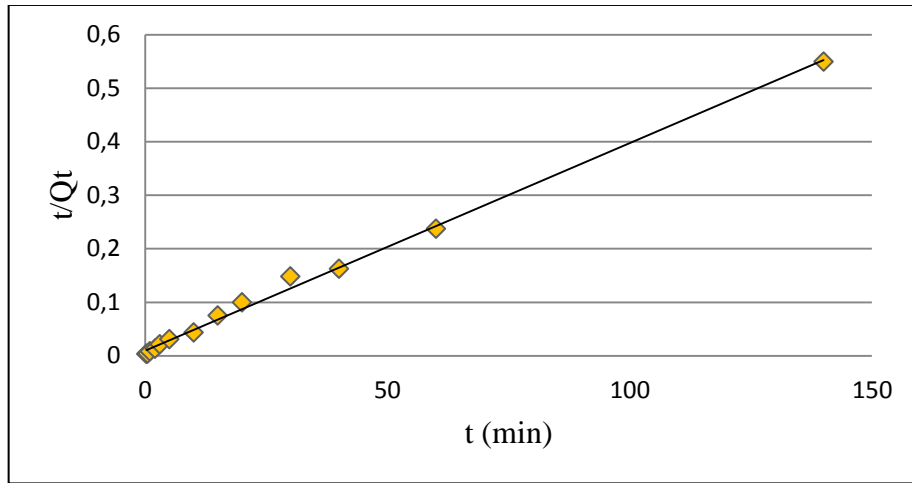


Figure 44- Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre de MOCA

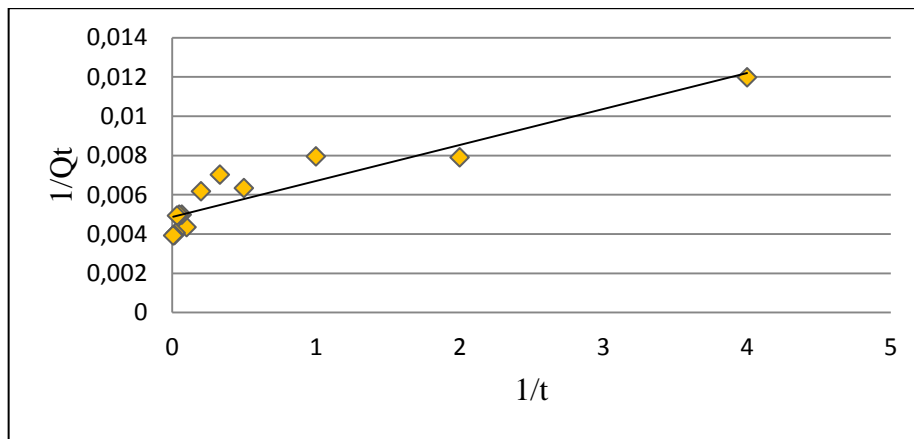


Figure 45- Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre de MOCA

Les paramètres relatifs pour ces modèles d'adsorption sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 14- Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant BM

Modèles	Paramètres	Adsorbants	
		MOCA	MOBr
Pseudo premier ordre	Q_c (mg/g)	204,08	74,074
	K_1 (.min ⁻¹)	0,37	0,126
	R^2	0,8626	0,8046
Pseudo second ordre	Q_c (mg/g)	256,41	81,3
	K_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,00157	0,017
	R^2	0,9966	0,9982

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous avons observé que les coefficients de corrélations de modèle de pseudo second ordre sont très proches de l'unité ($R^2=0,9982$ pour MOBr et $0,9966$ pour MOCA), contrairement à celui de modèle de pseudo premier ordre avec lequel certains cas ne concordent pas ($R^2=0,8303$ pour MOBr et $0,8307$ pour MOCA).

Nous pouvons en déduire donc que les paramètres du modèle de cinétique d'adsorption de pseudo second ordre décrivent mieux la cinétique d'adsorption avec une constante de vitesse de l'ordre de $0,00157 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour MOCA et $0,017 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour MOBr, ce qui est traduit par la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, puis une diffusion lente.

Le modèle de pseudo second ordre est rapporté par plusieurs auteurs sur des matériaux et polluants différents : par exemple Sumithra et *al.*, (2014) dans l'étude d'élimination de l'acide bleu 92 de la solution aqueuse à l'aide des charbons actifs préparés à partir des déchets de coquille des fruit de la plante *Moringa Oléifèra*, Ziati et *al.*, (2011) dans l'étude de l'adsorption de l'arsenic (III) sur un résidus ligno-cellulosiques (noyaux de dattes) valorisé en charbon actif, Aarfane et *al.*, (2014) dans l'étude de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, Fayoud et *al.*, (2015) dans l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois et Mexent (2012) dans l'étude d'élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette.

2.7- Effet de la température

Afin de comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant sur les deux adsorbants, nous avons effectuée des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 30 à 60°C. L'influence de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène est représentée sur les figures ci-dessous :

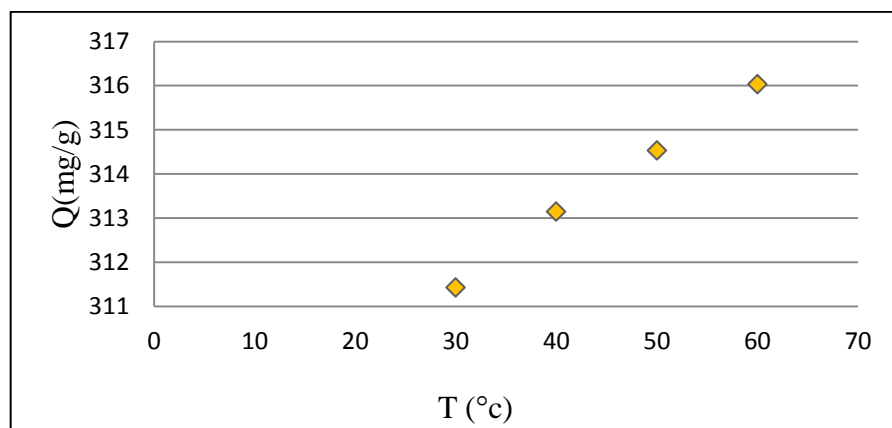


Figure 46- Effet de la Température sur l'adsorption du BM par le MOCA

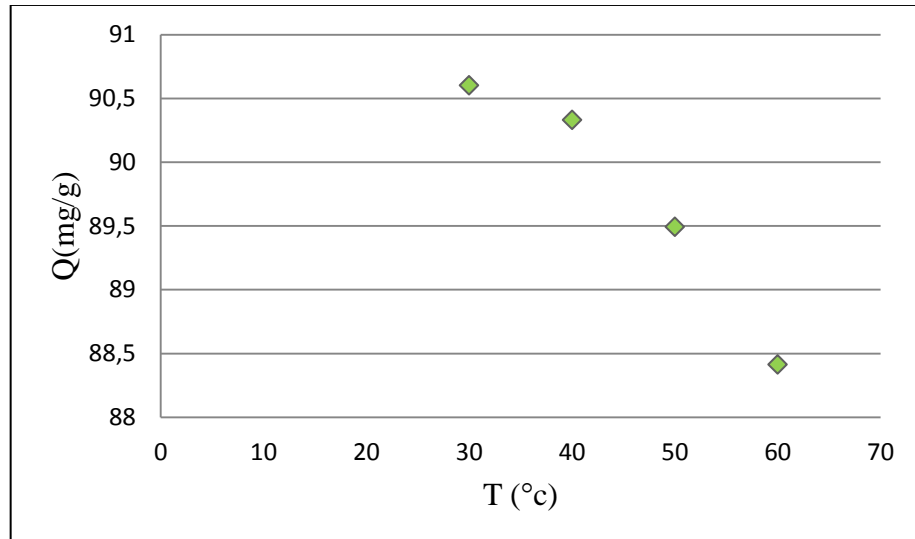


Figure 47- Effet de la température sur l'adsorption du BM par le MOBr

D'après les résultats illustrés dans les figures 46 et 47, nous constatons que l'augmentation de la température des échantillons de 30 à 60°C, se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (MOCA). D'après Baliti (2014) ces résultats prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau d'interface de notre charbon actif préparé.

Cet effet positif de l'adsorption, est rapporté par plusieurs auteurs sur des matériaux et polluants différents: par exemple, Jodeh et *al.*, (2014), dans l'étude de l'adsorption de certains composés phénoliques organiques utilisant du charbon actif à partir de produits de cypres.

Par contre, l'augmentation de la température pour le support MOBr se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le MOBr et défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption sur la surface cellulosique des gousses de *Moringa Oléifera*.

Cet effet négatif de l'adsorption, est rapporté par autres auteurs: par exemple, Fayoud et *al.*, (2015), dans l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres de bois.

2.8- Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln(K_d/T)$ en fonction de $1/T$.

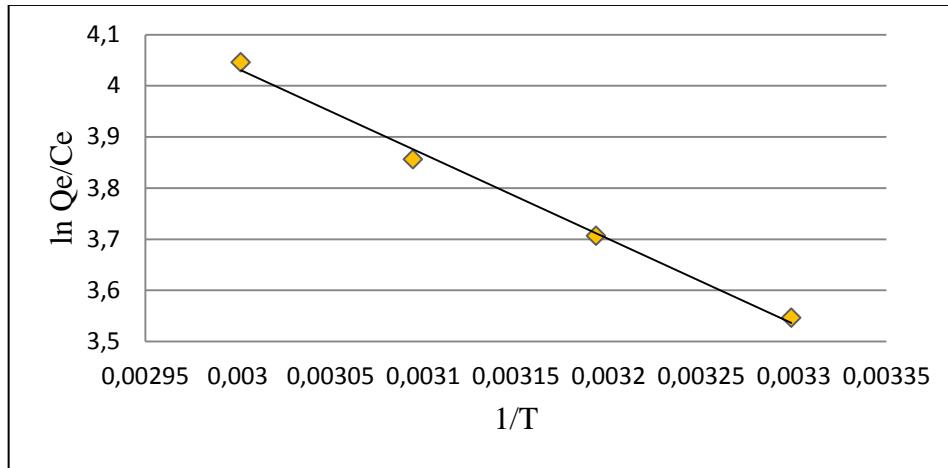


Figure 48- Représentation de $\ln K_d$ en fonction de la température ($1/T$) du MOCA

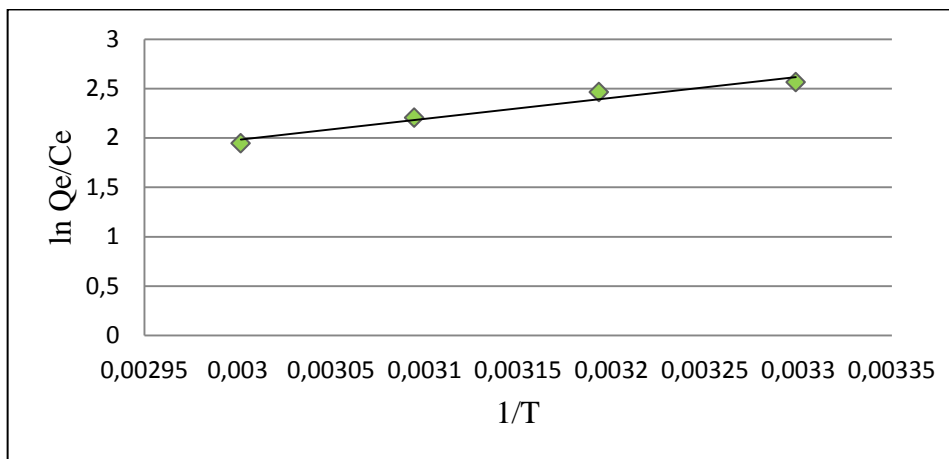


Figure 49- Représentation de $\ln K_d$ en fonction de la température ($1/T$) de MOBr

Les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard sont récapitulés dans le tableau 15

Tableau 15- Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Bleu de méthylène sur MOBr et MOCA

Paramètre	T(C°)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)
MOBr	30	- 6,573	-36,615	-17,673
	40	- 6,207		
	50	- 5,841		
	60	- 5,475		
MOCA	30	- 8,909	74,939	13,809
	40	- 9,659		
	50	-10,408		
	60	-11,157		

D'après les résultats illustrés dans le tableau précédent, nous avons remarqué que la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures étudiée est inférieure à zéro ($\Delta G^0 < 0$) ce qui prouve que le processus d'adsorption sur les substances étudiée, se fait avec des réactions spontanées et favorables.

Nous avons observé aussi que la valeur de l'entropie est inférieure à zéro ($\Delta S^0 < 0$) pour les différentes températures étudiée dans le cas du MOBr mais dans le cas du MOCA la valeur de l'entropie est supérieure à zéro ($\Delta S^0 > 0$). Selon Mexent (2012) la valeur négative de l'entropie traduisant une diminution du degré de liberté du système lors de la réaction. La valeur positive de l'entropie reflètent selon Aloui (2016) qu'aucun changement crucial s'est produit dans la structure interne du charbon (MOCA) durant l'adsorption de Bleu de méthylène.

Nous avons remarqué que l'adsorption de bleu de méthylène sur le MOCA est un processus endothermique ($\Delta H^0 > 0$) mais dans le cas du MOBr, la valeur de ΔH^0 est négative qui montre que l'adsorption de bleu de méthylène est un processus exothermique.

Conclusion générale

De nombreuses recherches sont focalisées sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels pour les utiliser dans le traitement des eaux. Ces adsorbants qui sont disponibles, avec un coût faible, sont avérés efficaces vis-à-vis des molécules organiques à l'échelle de laboratoire. À ce titre, l'objectif de ce travail a été l'étude de l'élimination du colorant de bleu de méthylène par adsorption sur les gousses de *Moringa Oléifera* afin de mettre en évidence leur potentiel comme adsorbant pour le traitement des eaux.

Dans cette étude, les caractéristiques des adsorbants utilisés et leurs impacts potentiels sur l'adsorption ont été évoqués.

Tout d'abord, nous avons donné les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés où le MOBr et le MOCA ont respectivement : un taux de cendre de 4,7% et 3,14%, un taux d'humidité de 5,89% et 2,36% et un indice d'iode égale à 172,62 (mg/g) et 541,373 (mg/g). Les spectres IR de MOBr comportent des bandes de vibrations correspondant à la cellulose et lignine, nous avons observé aussi la disparition de la plupart des pics pour le charbon actif MOCA due à la carbonisation. Le DRX de charbon actif montre en générale une structure amorphe.

Par ailleurs, les essais d'adsorption du bleu de méthylène mettent en évidence l'influence de facteurs tels que la masse d'adsorbants, le pH, le temps de contact, la concentration initiale en bleu de méthylène et la température. Ces travaux ont montré que: la capacité d'adsorption augmente avec le pH. L'adsorption suit un modèle cinétique de pseudo second ordre. L'étude des isothermes a indiqué que les données de l'adsorption peuvent être adéquatement modélisées par les isothermes de Langmuir dont les capacités d'adsorption ultimes de 434,78 mg/g et de 384,61 mg/g sont obtenues respectivement pour le MOCA et le MOBr. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de BM se fait d'une manière spontanée et que le processus est exothermique pour le MOBr et endothermique pour le MOCA.

En se basant sur les résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que les gousses de la plante *Moringa Oléifera*, un déchet agricole à faible coût, ont montrés une capacité significative pour l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse, particulièrement dans leur forme de charbon actif. Cela suggère donc que la disponibilité de ce déchet dans les communautés environnantes peut être proposé comme alternatif économique afin de résoudre des problèmes de pollution des eaux, ce qui nécessite en perspectif, une étude appliquée sur l'utilisation des gousses de la plante *Moringa Oléifera* pour décontaminer les eaux polluées, tester leur efficacité de réduire le taux des polluants difficilement biodégradables et persistants.

Références bibliographiques

A

- ✚ Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K. et Bensitel M., 2014 - Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium), *Journal Mater. Environ. Sci.* 5 (6): 1927-1939.
- ✚ Abbaz M., Aba aaki R., El haouti R., Et-taleb S., Ez-zahery M., Lhanafi S. et El alem N., 2014 - Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère (Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2): 2418-2425.
- ✚ Abdulrazak S., Sulyman Y.I., Bello H.I., Akanni A.S., Oniwapele Y.A et Muktari M., 2015 - Tannery Wastewater Treatment Using Activated Carbon From Moringa Oleifera Pods. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*: 96-99.
- ✚ Abouzlam M., 2014 - Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 143 p.
- ✚ Achelhi K., 2013 - Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. *Matériaux*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français, 128 p.
- ✚ Agroconsult Haitis S.A., 2016 - Analyse des Potentialités de l'Exploitation du Moringa en Haïti. Ministère de l'agriculture, des ressource naturelles et du développement rural (Marndr), 168 p.
- ✚ Aloui A., Zertal A., 2016 - Étude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux. *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution*: 242 – 247.
- ✚ Amjad M.S., Qureshi H., Arshad M., Chaudhari S.K. et Masood M., 2015 - The incredible queen of green: Nutritive value and therapeutic potential of Moringa oleifera Lam. *Journal of Coastal Life Medicine* , 3(9): 744-751.
- ✚ ASTM D4607– 94 (2006), 2006 - Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, United States.
- ✚ Atakpama W., Kponor. G. E., Kanda M., Dourm M., Nare ARE M., Batawila K. et Akpagana K., 2014 - *Moringa oleifera* lamarck (moringaceae): une ressource phylogénétique à usage multiple.. *REV. CAMES - VOL. 02*, 12 p.
- ✚ Ayral C., 2008 - Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. thèse de doctorat, Université de Toulouse, 166p.

✚ Aziri S., 2012 - Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Mémoire de Magister, Université mouloude mammeri, tizi-ouzou, 72p.

B

✚ Baghrich O., Djebbar K. et Sehili T., 2008 - Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu. Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B: 57-62.

✚ Baliti J., Asnaoui A. et Abouarnadasse S., 2014 - l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE), ISSN: 2349-2163 Volume 1 Issue 6: 313 – 321.

✚ Balogoun C.K., Bawa M.L., Ossen S. et Aina M., 2015 - Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(1): 563-580.

✚ Bamba D., Dongui B., Trokourey A., Elogne Zoro G., Patrick Athéba G., Didier R. et Victor Wéber J., 2009 - Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. J. Soc. Ouest-Afr. Chim 028: 41 – 52.

✚ Baup S., 2000 - Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. Thèse de doctrat, Université de Poitiers, Français, 169p.

✚ Belaid K.D., Kacha S., 2012 - Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. Revue des Sciences de l'eau 24(2): 131-144 .

✚ Benamraoui F., 2014 - Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif -1 ufas, Algérie, 90 p.

✚ Benhabiles O., Chekir N., Tassalit D., Mahidine S. et Kasbadji Merzouk N., 2015 - Dégradation Solaire d'un Polluant Pharmaceutique sur un Support Photocatalytique. International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET) : 107-113.

✚ Bennani k.A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M. et Yacoubi A., 2010 - Élimination du colorant basique « bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de safi. Revue des Sciences de l'Eau 23(4), ISSN : 1718-8598, pp 375-388.

✚ Benyoucef S. et Harrache Dj., 2014 - Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre "Pinus sylvestris" (Microstructure characterization of scots pine "Pinus sylvestris"sawdust). J. Mater. Environ. Sci. 6 (3): 765-772.

- ✚ Berrima B., 2015 - Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif. Thèse de doctorat Université Grenoble Alpes, 152 p.
- ✚ Beyram T., 2012 - Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc). Chimie analytique. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français, 91 p.
- ✚ Bichi M.H., Agunwamba J.G., Muyibi S.H. et Abdulkarim M.I., 2013 - Effect of Extraction Method on the Antimicrobial Activity of *Moringa Oleifera* Seeds Extract. Journal of American Science ;8(9): 450 -457.
- ✚ Bidima I.M., 2016 - Production et transformation du Moringa. Collection pro-agro, 38 p.
- ✚ Bouacherine S., 2013 - Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traité. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, 96p.
- ✚ Boufades D., 2016- Synthèse et caractérisation des catalyseurs phosphate de titane. Application, propriétés de dépollution par adsorption et photocatalyse, Mémoire de master, université Hassiba Benbouali, chlef, 78 p.
- ✚ Bougdah N., 2007 - Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 68 p.

C

- ✚ Clause M., 2003 - Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. Thèse de doctorat, Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, Français, 147 p.
- ✚ Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, 1986 - Test methods for activated carbon. Europeans council of chemical manufacturer's federations, 47 p.
- ✚ Creangà C.M., 2007 - Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 200 p.

D

- ✚ Dalhatou., 2014 - Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 177 p.
- ✚ Dbik A., El Messaoudi N. et Lacherai A. 2014 - Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène (Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue). J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) :2510-2514.

- ✚ Djebbar M., 2014 - Argil de maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Oran, 192 p.
- ✚ Djelal H., Rigail M. et Boyer L., 2008 - Les effluents industriels et leur traitement. Revue Management & Avenir (n° 20): 275-288.
- ✚ Djidel T., Belaroui K., Bendraoua A., Hadjel E., 2011 - Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur rejets industriels. Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF, Oran, 86 p.
- ✚ Errais E., 2011 - Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorant anioniques. Thèse de doctorat, University de Strasbourg, 168 p.

F

- ✚ Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S. et Albizane A., 2015 - Etude cinétique et thermodynamique de adsorption de bleu de methylene sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). Journal . Mater. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306.
- ✚ Filali N., 2015 - Utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 115 p.
- ✚ Foidl N., Makkar H.P.S. et Becker K., 2001 - Potentiel de développement des produits du Moringa. Dar es Salaam, Tanzanie, 19p.

G

- ✚ Gopalakrishnan L., Kruthi D. et Devarai S. K., 2016 - Moringa oleifera: A review on nutritive importance and its medicinal application. Food Science and Human Wellness 5: 49–56.
- ✚ Gueye M., 2015 - Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), 229 p .
- ✚ Gueye M., 2009 – Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une. Mémoire de Master, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), 34 p.
- ✚ Gumus R. H., Okpeku I., 2014 - Production of Activated Carbon and Characterization from Snail Shell Waste (*Helix pomatia*). Advances in Chemical Engineering and Science, 5: 51-61.

H

- ✚ Hadj Salah N., 2012 - Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Français, 169 p.
- ✚ Hapazari I., Ntuli V., et Parawira W., 2013 - Evaluation of single-step steam pyrolysis-activated carbons. Tanz. J. Sci. Vol. 37: 120 – 126.

- ✚ Hêdji C.C., Diane N.S. Kpoguè G., Marcel R. Houinato et Emile D. Fi., 2014 - Valorisation de *Azolla* spp, *Moringa oleifera*, son de riz, et de coproduits de volaille et de poisson en alimentation animale: synthèse bibliographique. *Journal of Applied Biosciences* 81: 7277 – 7289.
- ✚ Herdia-Guerrero J.A., benitez J.J., Dominguez E., Bayer I.S., cingolani R., Athanassiou A. et Heredia a., 2014 – Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles: a review. *Frontiers in plant science: plant Biophysics and modeling*, 12 p.
- ✚ Hernández De León H.R., 2006 - Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse ,123 p.
- ✚ houas A., Bakir I., Ksibi M. et Elaloui E., 1999 - Etude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40. *J. Chim. Phys.* 96, EDP SCCences. LesUlh: 479 – 486.
- ✚ Houndji B.V.S., Ouetchehou R., Londji S. B.M., Eamouzou K.S.S., Yehouenou B. et Ahohuendo C.B., 2013 - Caractérisations microbiologiques et physico-chimiques de la poudre de feuilles de *Moringa oleifera* (Lam.), un légume feuille traditionnel au Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 7(1): 75-85.

J

- ✚ Jodeh S., Basalat N., Abu Obaid A., Bouknana D., Hammouti B., Hadda, Jodeh W. et Warad I., 2014 - Adsorption of some organic phenolic compounds using activated carbon from cypress products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(2):713-72.

K

- ✚ Kabore S.A., 2015 - Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse. Mémoire de Master, Université de Ouagadougou, 37p.
- ✚ Kafack T., 2012 - Etude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et du durion en milieu aqueux. Mémoire de Master, Institut international d'ingénierie de l'eau et l'environnement, 53 p.
- ✚ Kania N., 2010 - Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat, Université d'Artois de Lens, 148 p.
- ✚ Kaput C., 2015 – *Moringa*. With additional input from Hugh Locke and Timote Georges, respectively President and Executive Director of the Smallholder Farmers Alliance in Haiti, 50 p.
- ✚ Katherine K. Stephenson et Fahey J. W., 2004 - Development of Tissue Culture Methods for the Rescue and Propagation of Endangered *Moringa* spp. *Germplasm. Economic Botany*, Vol. 58, Supplement (Winter, 2004): 116-S124.

- ✚ Kifuani kia mayeko A., Noki vesituluta P., Ndelo di phanzu J., Mukana wa muanda D., Ekoko bakambo G., Ilingalopaka B., et Mukinayimulangala J., 2012 - Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6(3): 1337-1359.
- ✚ Krou N.J., 2010 - Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, université de Toulouse, 169 p.
- ✚ Kumar Biswas S., Chowdhury A., Das J., Roy A. et Zahid Hosen S.M., 2012 – Pharmacological potentials of moringa oleifera lam. A Review. *Ijpsr*, Vol. 3(2) : 305-310.

L

- ✚ Lenoire E S., 2012 - Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur matériaux hybrides. Thèse de doctorat, université d'aix- Marseille, 169 p.
- ✚ Lettat K., 2008 – Adsorption multi-composant dans les Zéolithes: Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 249 p.
- ✚ Liang S., Guo X., Feng N. et Tian Q., 2010 - Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20: 187-191.
- ✚ Louni S., 2009 - Extraction et caractérisation physicochimique de l'huile de graines de Moringa oleifera . Mémoire de Magister , Ecole Nationale Supérieure Agronomique El-Harrach , 90 p.

M

- ✚ Maalej T., 2010 - Caractérisation d'une source de polluant en aéraulique à partir d'inversion de mesures de concentration. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 113p.
- ✚ Madani M., 2014 - Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de master, Université Mohamed Khaider, Biskra, 54p.
- ✚ Madi O.P., Bourou S. et Noé W., 2012 - Utilisations et importances socio-économiques du Moringa oleifera Lam. en zone de savanes d'Afrique Centrale. Cas de la ville de Maroua au Nord-Cameroun. *Journal of Applied Biosciences* 60: 4421– 4432.
- ✚ Maevalandy A.R., 2006 - Moringa oleifera. Antanarivo (Madagascar), 16 p.
- ✚ Majoli L., 2005 - Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes : application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Français, 207 p.
- ✚ Mamane O.S., Zanguina A., Daou I. et Natatou I., 2016 - Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Egyptiaque et de Zizyphus Mauritiana. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 041: 59- 67.

- ✚ Mani K. et Sivakkumar V., 2011 - Chemical Protective Clothing. PTJ January : 40 – 43.
- ✚ Masson S., 2015 - Etude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, Français, 176 p.
- ✚ Mazet M., Ferrandon O. et Bouabane H., 1995 - Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Journal of Water Science 82 : 183–200.
- ✚ MBadcam K.J., NGomo H.M., Avom J., David Daniel D.J., 2004 - Etude des surfaces et calcul théorique des sites actifs de charbons actifs par adsorption de l'acide tratrique. Déchets - Revue francophon d'écologie - N° 36: 38 - 47.
- ✚ Mbaye G., 2015 - Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), 212 p.
- ✚ McConnachie G.L., Warhurst A.M., Pollard S.J., UK et Chipofya, Malawi V., 1996 - Activated carbon from Moringa husks and pods. New Delhi, India: 279 – 282.
- ✚ Meda N.B., 2011 - Etude comparative des systèmes d'irrigation goutte à goutte et d'aspersion sur la production de Moringa oleifera dans la commune de Dano. Mémoire d'ingénieur, Université polytechnique de bobo- dioulasso, Burkina Faso, 46 p.
- ✚ Melesse A., SteingassH., Boguhn J. et Rodehutsord M., 2012 - In vitro fermentation characteristics and effective utilisable crude protein in leaves and green pods of Moringa stenopetala and Moringa oleifera cultivated at low and mid-altitudes. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition,8p.
- ✚ Mexent Z.M., 2012 - Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Mémoire de master, Université des Sciences et Techniques de Masuku, 52p.
- ✚ Murati M., 2012 - Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 136 p.

N

- ✚ Nait merzoug N., 2014 - Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras, 58p.
- ✚ Neto V.O., Carvalho T.V., Honorato S.B., Gomes C.L., Barros F.C., Araujo-silva M.A., freire P .T.C. et Nascimento R.F., 2012 – Coconnut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. "Cd sorption on coconut" Bio Resources 7(2): 1504 – 1524.
- ✚ Nurl'ain binit J., 2007 – The production and characterization of activated carbon carbon using local agricultural waste through chemical activation process. Memoir de master, 106 p.

- ✚ Nurul Z.A., Noor Aina M.Z., Siti Hajar A., Mohd Lias K.,S.D. - Removal of Iron (Fe) by Adsorption using Activated Carbon Moringa oleifera (ACMO) in Aqueous Solution . Jurnal Inteltek, UiTM Perlis, Volume 7: 22 – 27.
- ✚ Nussbaum, F., 2008 - Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote. Mémoire de l'ingénieur, Haute école spécialisée de suisse occidentale, 124 p.

O

- ✚ Olugbenga S.B., Kayode A. A., Opeyemi O. A., 2015 - Preparation and characterization of a novel adsorbent from Moringa oleifera leaf. Appl Water Sci, 10 p.
- ✚ Omlin j. et Chesaux I., 2010 - Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 54P.
- ✚ Osnick J., 2009 - Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon , 171 p.

P

- ✚ Pacheco M.G.C., 2015 - Caractérisation de solides organiques par chromatographie gazeuse inverse : potentialités, confrontation à d'autres techniques. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse, 141 p.
- ✚ Pasquini L., 2013 – Micropolluants issus de l'activité domestique dans les eaux urbaines et leur devenir stations d'épuration. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 213 p.
- ✚ Patrick A.G., 2009 - Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procede. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 171 p.
- ✚ Price M. L., 2007 - Le moringa. Note technique d'ECHO, 20 p.

S

- ✚ Sahnoun S., 2011 - Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles. Thèse de Magister, Université du Sétif .
- ✚ Saini R.K., Sivanesan I., Keum Y., 2016 - Phytochemicals of Moringa oleifera: a review of their nutritional, therapeutic and industrial significance. REVIEW ARTICLE, 3 Biotech 6:203, 14p.
- ✚ Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M. et Assabbane A., 2014 - Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). J. Mater. Environ. Sci. 6 (2): 397-406.
- ✚ Salpin F., 2008 - Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, 136 p.

- ✚ Sancey B., 2011 - Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental. Thèse de doctorat, université de Franche-Comté , 308 p.
- ✚ Sauveur A.S et Broin M., 2006 - L'utilisation des feuilles de Moringa oleifera contre les carences alimentaires : un potentiel encore peu valorisé . Réseau Moringa news, 211 rue du Fbg St Antoine, 75011 Paris, France, 8 p.
- ✚ Savary A., et Robin S., 1964 – Etude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. Journal de Physique, 25 (6) : 719-724.
- ✚ Scheufele F.B., Módenes Q.N., Espinoza-Quiñones F.R., Carraro de Souza P.S., Camila Raquel Betin Cripa C.R., dos Santos J., Steffen V. et Kroumov A.D., 2015 - Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbon of Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States. INT. J. BIOAUTOMATION, 19(2): 187-206.
- ✚ Sedira N., 2013 - Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras, 117 p.
- ✚ Sekirifa M. L., 2013 - Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat, Université de Mokhtar, Annaba, 86 p.
- ✚ Shahid A., 2010 - Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression - Formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 205 p.
- ✚ Stone A., Massey A., Theobald M., Styslinger M., Kane D., Kandy D., Alex T., Abisola A., Janeen M. et Elena D., 2011 - Africa's Indigenous Crops. Innovations that Nourish the Planet, 21 p.
- ✚ Sulaiman M., Andrawus Zhigila D., Kabiru M., Danladi M.U., Aliyu B., Fazilah A.M., 2017 - Moringa oleifera seed as alternative natural coagulant for potential application in water treatment: A review. Journal of Advanced Review on Scientific Research 30, Issue 1, 11 p.

T

- ✚ Tchakala I., Moctar bawa L., Djaneye-boundjou G., Doni k S. et NAMBO P., 2012 - Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1), pp 461-478.
- ✚ Teofilović V., Pavličević J., Bera O., Jovičić M., Budinski-Simendić J., Mészáros Szécsényi K., Aroguz A., 2013 - The preparation and thermal properties of chitosan/bentonite composite beads. Hem. ind. 68 (6): 653–659.

- ✚ Trifi I.M., 2012 - Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat, Université de Tunis El-Manar, 152 p.

V

- ✚ Vilaseca M., López-Grimau V. et Gutiérrez-Bouzán C., 2014 - Valorization of Waste Obtained from Oil Extraction in Moringa Oleifera Seeds: Coagulation of Reactive Dyes in Textile Effluents. *Materials*, 7: 6569-6584.

W

- ✚ Warhurst A.M., McConnachie G L. et Simon J. T., 1996 - Pollard the production of activated carbon for water treatment in Malawi from the waste seed husks of moringa oleifera.. *Wai. Sci. Tech.* Vol. 34, No. II: 177-184.
- ✚ Wuana R. A., Sha'Ato R et Iorhen S., 2015 - Aqueous phase removal of ofloxacin using adsorbents from Moringa oleifera pod husks. *Advances in Environmental Research*, Vol. 4, No. 1: 49-68.
- ✚ Wuana R.A., Sha'Ato R. et Iorhen S., 2015 - Aqueous phase removal of ofloxacin using adsorbents from Moringa oleifera pod husks. University of Agriculture, Makurdi 970001, Nigeria: 51- 66.

Y

- ✚ Yahiaoui N., 2012 - Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université Mouloude Mammeri, Tizi-ouzou, 105p.
- ✚ Yeddou M. N., Bensaadi Z., Lagha H. Bensmaili A., 2012 – Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorécalcitrants en milieu aqueux. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°11, Novembre: 7-16.

Z

- ✚ Zarroug M., Suissi N. S., Menéndez J. A., Calvo E. G., Ouederni A., 2015 - Valorisation de coques de grenade en charbon actif par la technologie de micro-ondes. *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)*, 6 p.
- ✚ Ziati M., Hazourli S., Nouacer S., Khelaihia F.Z., Nait Merzoug N., 2011 – Adsorption de l'arsenic (III) sur un résidu naturel lignocellulosique valorisé en charbon actif exemple des noyaux de dattes. *Lebanese Science Journal*, Vol. 14, No. 1: 73 – 83.

