



Université de Constantine 3

Faculté de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

UTILISATION DES GRAINES DE *MORINGA OLEIFERA* DANS
DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES
INDUSTRIELLES

THESE

Présentée pour l'obtention du
Diplôme de Doctorat Science en Génie des Procédés
En Génie de l'Environnement

Par

Raouf BOUCHARB

Année Universitaire
2021-2022



Université de Constantine 3

Faculté de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

N° de série :

N° d'ordre :

UTILISATION DES GRAINES DE *MORINGA OLEIFERA* DANS
DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES
INDUSTRIELLES

THESE

Présentée pour l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences en Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

Par

Raouf BOUCHARB

Devant le Jury composé de :

Mustapha CHIKHI	Président	Professeur	Université Constantine 3
Kerroum DERBAL	Directeur	Professeur	Ecole Nationale Polytechnique Constantine
Sihem ARRIS	Examineur	Professeur	Université Constantine 3
Soumaya LAROUS	Examineur	MCA	Université Constantine 3
Ouacil SAOULI	Examineur	MCA	Ecole Nationale Polytechnique Constantine
Mouhamed Larbi DJABALLAH	Examineur	MCA	Ecole Nationale Polytechnique Constantine

Année Universitaire

2021-2022

REMERCIEMENTS

Tout au long de la rédaction de cette thèse, j'ai reçu beaucoup de soutien et d'aide. Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné le souffle et la force d'achever ce travail.

Ma gratitude à mon enseignant le Professeur BENCHEIKHE LEHOCINE de la faculté de Génie de Procédé, université de Constantine 3, pour son aide qu'il m'a accordé au début de mon parcours.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon superviseur (Directeur de thèse), le Professeur M.Kerroum DERBAL de l'école nationale polytechnique de Constantine, dont l'expertise a été inestimable dans la formulation des questions de recherche et de la méthodologie. Vos commentaires perspicaces m'ont poussé à affiner ma pensée et à porter mon travail à un niveau supérieur.

Je tiens à remercier également Monsieur CHIKHI Mustapha, Professeur à l'Université de Constantine 3, Madame ARRIS Sihem, Professeur à l'Université de Constantine 3, Madame LAROUS Soumaya, Maître de conférences A à l'Université de Constantine 3, Monsieur SAOULI Ouacil, Maître de conférences A à l'école nationale polytechnique de Constantine et Monsieur DJABALLAH Mouhamed Larbi, Maître de conférences A à l'école nationale polytechnique de Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et pour le temps consacré à l'évaluation de mon travail.

J'exprime aussi ma gratitude à l'équipe de recherche de l'université de Mersin, Turquie, Professeur Nadir DIZGE, Docteur Yasin Özay, Mlle Zeynep BILICI et Mlle Zelal IŞIK pour leur merveilleuse collaboration. Je tiens à vous remercier de votre soutien et de toutes les occasions qui m'ont été données de poursuivre mes recherches.

Je tiens à remercier vivement mes enseignants : Mme. Nawel OUTILI, Mme Amel DERBAL, M. Raouf ZEHIOUA et Mme Sihem ARRIS et mon collègue Abderrezzaq BENALIA pour leur soutien, leur conseil et leur disponibilité.

J'aimerais également remercier toute personne des deux écoles : ENPC et ENSB de Constantine pour leurs précieux soutiens tout au long de mes études. Vous m'avez fourni les outils dont j'avais besoin pour choisir la bonne direction et terminer avec succès ma thèse.

De plus, j'aimerais remercier mes parents de leurs sages conseils et de leur écoute attentive. Vous êtes toujours là pour moi. Enfin, je n'aurais pas pu terminer cette thèse sans le soutien de ma chère femme, Esma Mahfouf, qui a fourni des encouragements ainsi que des distractions heureuses pour me rassurer en dehors de mes recherches.

DEDICACES

Un grand merci à l'ensemble de ma famille et plus particulièrement à mes parents, mes frères et ma sœur pour leur amour, leur confiance, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel qui m'a permis de réaliser les études pour lesquelles je me destine et par conséquent cette thèse

Je dédie également cette modeste thèse à :

Ma chère femme et mes deux anges Zeineb et Lyne

A ma belle famille

A mes amis et mes collègues

TABLE DES MATIERES

	Page
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xviii
RESUMES.....	xx
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
<i>Partie A : Pollution de l'eau</i>	
A.1	
Introduction.....	6
A.2 Définition de la pollution de l'eau.....	6
A.3 Classification de la pollution de l'eau.....	7
A.3.1 Eaux souterraines.....	7
A.3.2 Eaux de surface.....	7
A.3.3 Océans.....	8
A.3.4 Source ponctuelle.....	8
A.3.5 Source non ponctuelle.....	8
A.3.6 Transfrontière.....	9
A.4 Polluants.....	9
A.4.1 Classification des polluants.....	9
A.4.2 Propriétés des polluants.....	13
A.5 Impacts de la pollution de l'eau.....	14
A.5.1 Impacts sur la santé humaine.....	14
A.5.2 Impacts sur l'environnement.....	15
A.6 Procédés de traitement des polluants.....	16
A.6.1 Procédés physiques.....	16
A.6.2 Procédés chimiques.....	16
A.6.3 Procédés physico-chimiques.....	17
A.6.4 Procédés biologiques.....	17
<i>Partie B : Processus de coagulation/floculation</i>	
B.1 Introduction.....	18
B.2 Matières en suspension (MES) et particules colloïdales.....	19
B.2.1 Caractéristiques.....	19
B.2.2 Origine.....	20
B.2.3 Affinité des particules colloïdales pour l'eau.....	20
B.2.4 Stabilité des colloïdes dans l'eau.....	21
B.3 Processus de coagulation.....	22
B.3.1 Compression de la double couche.....	22
B.3.2 Adsorption et neutralisation des charges.....	23
B.3.3 Piégeage-précipitation des particules.....	23
B.3.4 Pontage inter-particule.....	24

B.4	Processus de floculation.....	24
B.5	Paramètres influençant la coagulation/floculation.....	24
B.5.1	Paramètres non-contrôlables.....	25
B.5.2	Paramètres contrôlables.....	27
<i>Partie C : Coagulants et flocculants</i>		
C.1	Introduction.....	30
C.2	Coagulants.....	30
C.2.1	Coagulants chimiques.....	30
C.2.2	Coagulants naturels.....	32
C.3	Floculants.....	35
C.3.1	Floculants organiques.....	36
C.3.2	Floculants inorganiques.....	37
<i>Partie D : Traitement et gestion des boues de coagulation</i>		
D.1	Introduction.....	38
D.2	Caractéristiques des boues de coagulation.....	39
D.2.1	Caractéristiques de l'eau dans la boue.....	39
D.2.2	Caractéristiques des solides dans la boue.....	39
D.3	Intérêts du traitement des boues de coagulation.....	40
D.4	Procédés de traitement des boues de coagulation.....	40
D.4.1	Méthode de consolidation.....	40
D.4.2	Méthode de stabilisation.....	41
D.5	Boues de coagulation comme ressource.....	41
D.6	Conclusion.....	41
<i>Partie E : Processus d'adsorption</i>		
E.1	Introduction.....	42
E.2	Généralités sur l'adsorption.....	42
E.3	Types d'adsorption.....	43
E.3.1	Adsorption physique.....	43
E.3.2	Adsorption chimique.....	44
E.4	Description du mécanisme d'adsorption.....	45
E.5	Cinétique d'adsorption.....	46
E.6	Isothermes d'adsorption.....	47
E.6.1	Isotherme de Langmuir.....	47
E.6.2	Isotherme de Freundlich.....	47
E.7	Paramètres influençant l'adsorption.....	47
E.7.1	Effet de pH.....	47
E.7.2	Effet de température.....	48
E.7.3	Effet du temps de contact.....	48
E.7.4	Effet de la concentration initiale de l'adsorbat.....	48
<i>Partie F : Utilisation des graines de Moringa oleifera dans le traitement des eaux...</i>		
F.1	Source et origine de <i>Moringa oleifera</i>	49
F.2	Caractéristiques de <i>Moringa oleifera</i>	49
F.3	Utilisations de <i>Moringa oleifera</i>	50
F.3.1	Domaine de nutrition.....	50
F.3.2	Domaine pharmaceutique.....	50
F.3.3	Domaine d'énergie.....	51
F.3.4	Domaine cosmétique.....	51

F.3.5. Application dans le traitement des eaux.....	51
F.4 Potentiel des graines de <i>Moringa oleifera</i> dans le domaine de traitement des eaux.....	52
F.4.1. <i>Moringa oleifera</i> comme biocoagulant.....	52
F.4.2. <i>Moringa oleifera</i> comme biofloculant.....	52
F.4.3. <i>Moringa oleifera</i> comme bioadsorbant.....	52
F.4.4. <i>Moringa oleifera</i> dans divers processus.....	53
<i>Partie G : Biodigestion anaérobie et production du biohydrogène</i>	
G.1 Introduction.....	54
G.2 Mode de production de biohydrogène.....	54
G.2.1 Méthodes électriques	54
G.2.2 Méthodes thermiques.....	55
G.2.3 Méthodes biologiques	56
G.3 Problématiques associés à la production de biohydrogène.....	61
G.3.1 Facteurs qui influencent la production de l'hydrogène.....	62
G.3.2 Microorganismes producteurs de biohydrogène.....	64
G.4 Substrats utilisés pour la production de biohydrogène.....	66
G.4.1 Substrats simples.....	67
G.4.2 Substrats complexes.....	67
G.5 Composition de milieu de culture.....	68
G.5.1 Macroéléments.....	68
G.5.2 Microéléments.....	68
G.6 Utilisation des nanoparticules dans la fermentation anaérobie.....	69
<i>Partie H : Problématique et objectifs de l'étude</i>	70
CHAPITRE II	
MATERIELS ET METHODES	
II.1 Introduction.....	72
II.2 Coagulation/floculation.....	72
II.2.1 Graines de <i>Moringa oleifera</i>	72
II.2.2 Préparation des coagulants.....	72
II.2.3 Expériences de coagulation/floculation.....	76
II.2.4 Méthodes analytiques.....	76
II.3 Design composite central (CCD)	77
II.3.1 Principe de la méthodologie	78
II.3.2 Analyse de la variance.....	78
II.4 Processus Adsorption.....	78
II.4.1 Préparation des adsorbants.....	78
II.4.2 Préparation des colorants toxiques.....	80
II.4.3 Expériences d'adsorption.....	80
II.4.4 Expériences de désorption.....	81
II.5 Synthèse des nanoparticules.....	81
II.6 Potentiel biochimique hydrogène (BHP test)	83
II.6.1 Installation expérimental.....	83
II.6.2 Mesure du volume du biohydrogène.....	84
II.7 Caractérisation des matériaux.....	85
II.7.1 Diffractomètre de rayons X (DRX)	85
II.7.2 Spectrophotomètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)...	86
II.7.3 Microscope électronique à balayage et rayons X à dispersion	

d'énergie (MEB-EDX)	88
II.7.4 Zêta-mètre (Zetasizer)	88
II.7.5 Analyse texturale.....	89
II.7.6 Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA)	90
CHAPITRE III	
CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES	
III.1 Introduction.....	91
III.2 Caractérisation des coagulants.....	91
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	91
III.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	93
III.2.3 MEB-EDX.....	94
III.2.4 Potentiel Zeta.....	98
III.3 Caractérisation des nanoparticules.....	98
III.3.1 Diffraction des rayons X.....	98
III.3.2 MEB-EDX.....	101
III.4 Caractérisation des adsorbants.....	103
III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	103
III.4.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	104
III.4.3 MEB-EDX.....	106
III.4.4 Analyse texturale (BET)	109
III.4.5 Potentiel Zeta.....	112
CHAPITRE IV	
RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1. Comparaison entre le <i>Moringa oleifera</i> comme coagulant naturel et des coagulants chimiques pour le traitement d'une eau usée industrielle.....	114
IV.1.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée.....	114
IV.1.2 Effet de la concentration du coagulant.....	115
IV.1.3 Effet du pH.....	119
IV.2. Valorisation d'un déchet organique et son application pour le traitement d'une eau usée industrielle par procédé de coagulation/floculation.....	122
IV.2.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée.....	123
IV.2.2 Effet de la concentration des déchets liquides.....	124
IV.2.3 Effet de la concentration de PMOSP.....	125
IV.2.4 Effet de la concentration du EOSW.....	128
IV.2.5 Effet de la concentration du sulfate d'aluminium.....	128
IV.2.6 Effet de pH.....	130
IV.2.7 Comparaison entre les caractéristiques des différents échantillons d'eau traitée.....	131
IV.3. Optimisation des méthodes d'extraction de l'agent coagulant à partir des graines de <i>Moringa oleifera</i>	133
IV.3.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée.....	133
IV.3.2 Coagulation/floculation avec le sulfate d'aluminium.....	134
IV.3.3 Coagulation/floculation avec des extraits de la poudre de <i>M. oleifera</i>	135
IV.4. Utilisation d'un extrait des graines de <i>Moringa oleifera</i> (MOSP-EOSC)	141

pour l'élimination des métaux lourds.....	
IV.4.1 Elimination du Zinc.....	144
IV.4.2 Elimination du Cuivre.....	147
IV.4.3 Elimination du Fer.....	150
IV.5. Application du processus de coagulation/floculation en mode continue et la valorisation de la boue de coagulation pour la production du biohydrogène par la digestion anaérobie.....	153
IV.5.1 Caractéristiques physicochimiques de Lactosérum.....	153
IV.5.2 Traitement de Lactosérum en mode batch.....	153
IV.5.3 Traitement de Lactosérum en mode continu.....	157
IV.5.4 Digestion anaérobie et production du biohydrogène.....	159
IV.6. Utilisation et préparation des bioadsorbants à partir des graines de <i>Moringa oleifera</i> pour l'élimination des colorants toxiques.....	169
IV.6.1 Effet de la concentration de l'adsorbant.....	169
IV.6.2 Effet de la concentration initiale du colorant.....	171
IV.6.3 Effet du temps de contact.....	173
IV.6.4 Effet du pH.....	175
IV.6.5 Effet de la température.....	178
IV.6.6 Etude de la cinétique d'adsorption.....	183
IV.6.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	187
IV.6.8 Etude de la cinétique de désorption.....	191
CONCLUSION GENERALE.....	194
BIBLIOGRAPHIE.....	198
ANNEXES.....	221

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 : Plage de taille des solides dans l'eau.....	19
Figure 1.2 : Exemples de dispersion colloïdale stable et instable.....	21
Figure 1.3 : Double couche électronique	22
Figure 1.4 : Illustration de (a) neutralisation de charge, (b) pontage et adsorption, et (c) floculation des particules	23
Figure 1.5 : Piégeage des particules colloïdales.....	23
Figure 1.6 : Pontage entre les particules colloïdales.....	24
Figure 1.7 : Illustration de l'adsorbant, adsorbat et sites actifs (pores)	43
Figure 1.8 : Illustration de phénomènes (A) de chimisorption et (B) de physisorption.....	44
Figure 1.9 : Processus de transport pendant l'adsorption par un adsorbant poreux.....	46
Figure 1.10 : Schéma représentatif du processus de bio-photolyse.....	58
Figure 1.11 : Schéma représentatif de la photo-fermentation.....	60
Figure 1.12 : Représentation schématique de la fermentation sombre.....	60
Figure 1.13 : Schéma du procédé proposé pour le développement de l'utilisation des graines de <i>Moringa oleifera</i> dans divers procédés de traitement des eaux.....	71
Figure 2.1 (A) Gousses de <i>M. oleifera</i> ; (B) Graines de <i>M. oleifera</i> et (C) Graines de <i>M. oleifera</i> sans épiluchures (cosses).....	72
Figure 2.2 Etapes de préparation de la poudre des graines de <i>M. oleifera</i> PMOSP.....	73
Figure 2.3 Etapes de préparation de la poudre des graines de <i>M. oleifera</i> libre de l'huile MOSP-EO	74
Figure 2.4 Etapes de préparation de l'extrait de la poudre des graines de <i>M. oleifera</i> dans différents solvants MOSP-EODW et MOSP-EOSC.....	74
Figure 2.5 Procédé de coagulation/floculation et décantation par le Jar-test.....	76
Figure 2.6 Schéma du processus d'activation des cosses (ou coquilles) des graines de <i>M. oleifera</i>	79
Figure 2.7 Schéma représentant le processus d'adsorption en batch des différents colorants sur les charbons préparés à partir des cosses de graines de <i>M. oleifera</i>	81
Figure 2.8 Etapes de synthèse des nanoparticules par la méthode hydrothermique.....	82
Figure 2.9 Etapes de préparation et incubation des bioréacteurs pour le BHP test.....	83
Figure 2.10 Montage de mesure de biogaz (H ₂ et CO ₂) par déplacement du liquide...	84
Figure 2.11 Diffractomètre de rayons X (Malvern Panalytical ; EMPYREAN).....	86
Figure 2.12 Spectrophotomètre FT-IR (Shimadzu; IRAFFINITY-1S).....	87
Figure 2.13 Microscope électronique à balayage couplé avec rayons X à dispersion d'énergie (Thermoscientific ; Eucentric goniometer stage Quatro ESEM).....	88
Figure 2.14 Zêta-mètre (Horiba ; Nanopartica Series Instruments SZ-100).....	89
Figure 2.15 Analyseur de surface BET (Micromeritics ; ASAP 2020 Plus).....	89
Figure 2.16 Spectromètre d'absorption atomique (Shimadzu ; AA-7000) doté par un auto-sampler.....	90
Figure 3.1 Diffractogramme des rayons X aux grands angles de sulfate d'aluminium.....	92
Figure 3.2 Diffractogrammes des rayons X aux grands angles : (A) Poudre de <i>M. oleifera</i> à l'état brute PMOSP ; (B) Déchet solide après l'extraction d'huile EOSW ;	

(C) Poudre de <i>M. oleifera</i> libre de l'huile MOSP-EO.....	93
Figure 3.3 Spectres infrarouge PMOSP, MOSP-EO et EOSW.....	94
Figure 3.4 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 µm et 10 µm de la poudre de <i>M. oleifera</i> à l'état brute PMOSP	95
Figure 3.5 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 µm et 10 µm du déchet solide après l'extraction d'huile EOSW.....	95
Figure 3.6 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 µm et 10 µm de la poudre de <i>M. oleifera</i> libre de l'huile MOSP-EO.....	96
Figure 3.7 Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) : (A) Poudre de <i>M. oleifera</i> à l'état brute PMOSP ; (B) Déchet solide après l'extraction d'huile EOSW ; (C) Poudre de <i>M. oleifera</i> libre de l'huile MOSP-EO.....	97
Figure 3.8 Potentiel Zêta en fonction de pH de la poudre de <i>M. oleifera</i> PMOSP.....	98
Figure 3.9 Difractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules Fe ₂ O ₃	99
Figure 3.10 Difractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules CuO.....	100
Figure 3.11 Difractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules TiO ₂	100
Figure 3.12 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules Fe ₂ O ₃	101
Figure 3.13 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules CuO	102
Figure 3.14 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules TiO ₂	103
Figure 3.15 Difractogramme des rayons X aux grands angles de (A) Poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> à l'état brute RMOS ; et calcinée à (B) 200 °C ; (C) 300 °C ; (D) 400 °C et (E) à 500 °C	104
Figure 3.16 Spectres infrarouge de la poudre des cosses de graines <i>M. oleifera</i> à l'état brute "RMOS" et calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C.....	106
Figure 3.17 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> à l'état brute RMOS.....	107
Figure 3.18 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> calcinée à 200 °C.....	107
Figure 3.19 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> calcinée à 300 °C.....	108
Figure 3.20 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> calcinée à 400 °C.....	108
Figure 3.21 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> calcinée à 500 °C.....	108
Figure 3.22 Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> à l'état brute RMOS	109
Figure 3.23 Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre des cosses de <i>M. oleifera</i> calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C et à 500 °C.....	111
Figure 3.24 Potentiel Zeta de la poudre des cosses de graines <i>M. oleifera</i> à l'état brute "RMOS" et calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C.....	113
Figure 4.1 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la	116

turbidité.....	
Figure 4.2 Effet de la concentration de PAC sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.....	117
Figure 4.3 Effet de la concentration du FeCl ₃ sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.....	118
Figure 4.4 Effet de la concentration de PMOSP sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.....	118
Figure 4.5 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à une concentration de 500 mg/L.....	120
Figure 4.6 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à une concentration de 750 mg/L.....	120
Figure 4.7 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le PAC à une concentration de 500 mg/L.....	121
Figure 4.8 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le FeCl ₃ à une concentration de 500 mg/L.....	122
Figure 4.9 Effet de la concentration (volume) de EOLW sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.....	125
Figure 4.10 Effet de la concentration de PMOSP sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.....	126
Figure 4.11 : Effet du temps d'agitation sur la teneur en protéines extraites de la PMOSP à température ambiante (± 25 °C de température).....	128
Figure 4.12 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.....	129
Figure 4.13 Effet du pH sur l'élimination de (A) la turbidité et sur (B) la DCO en utilisant le déchet industriel liquide EOLW, la poudre des graines de <i>M. oleifera</i> PMOSP et du sulfate d'aluminium séparément à des concentrations optimales de 60 mL, 2750 mg/L et 1000 mg/L, respectivement.....	131
Figure 4.14 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation.....	135
Figure 4.15 Effet de la concentration de MOSP-EODW sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation	136
Figure 4.16 Effet de sulfate d'aluminium et de MOSP-EODW aux concentrations optimales sur la DBO ₅ et le pH de l'eau usée municipale traitée par procédé de	

coagulation/floculation	137
Figure 4.17 Effet de la concentration de MOSP-EOSC sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation	138
Figure 4.18 Effet de la concentration de la solution de NaCl sur la DBO ₅ , la turbidité et la salinité de l'eau usée municipale traitée en utilisant 140 mg/L de concentration de MOSP-EOSC	139
Figure 4.19 Effet de la concentration de MOSP-EOSC dans une solution NaCl 1M et de la durée d'exposition aux ondes ultrasons sur la turbidité de l'eau usée municipale après traitement par le processus de coagulation/floculation.....	140
Figure 4.20 Effet de la durée du traitement par ondes ultrasons sur la turbidité de l'eau usée municipale à l'aide de 140 mg/L de MOSP-EOSC dans une solution NaCl 1M	141
Figure 4.21 Les réponses réelles et prévues (estimées) de l'élimination du Zinc par coagulation/floculation	146
Figure 4.22 L'effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du Zinc sur l'élimination du Zinc par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour	147
Figure 4.23 Les réponses réelles et prévues (calculées) de l'élimination du Cuivre par coagulation/floculation	148
Figure 4.24 L'effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du cuivre sur l'élimination du cuivre par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour	149
Figure 4.25 Les réponses réelles et prévues (calculées) de l'élimination du Fer par coagulation/floculation	151
Figure 4.26 L'effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du Fer sur l'élimination du Fer par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour	152
Figure 4.27 Optimisation de la dose de coagulant pour une concentrations initiale de métal (Zn, Cu ou Fe) de 500ppm	152
Figure 4.28 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation.....	154
Figure 4.29 Effet de la concentration de l'extrait de <i>M. oleifera</i> sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation.....	155
Figure 4.30 Effet de pH sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à 1000 mg/L de concentration optimale.....	156
Figure 4.31 Effet de pH sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation en utilisant l'extrait de <i>M. oleifera</i> à 150 mg/L de concentration optimale.....	156
Figure 4.32 Variation de la DCO et de turbidité en fonction du temps de traitement en utilisant l'extrait de <i>M. oleifera</i> à une concentration de 150 mg/L et à pH=7.....	158
Figure 4.33 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différents rapports I/S (conditions opératoires : pH=5.5 et T=55 °C).....	161

Figure 4.34 Production cumulée de biohydrogène en fonction des différents rapports I/S (conditions opératoires : pH=5.5 et T=55 °C).....	162
Figure 4.35 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de Fe ₂ O ₃ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	164
Figure 4.36 Production cumulative de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de Fe ₂ O ₃ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	164
Figure 4.37 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de CuO pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	166
Figure 4.38 Production cumulative de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de CuO pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	166
Figure 4.39 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de TiO ₂ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	167
Figure 4.40 Production cumulative de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de TiO ₂ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.....	168
Figure 4.41 Effet de la concentration initiale de bioadsorbant sur l'élimination de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, T = 25±2 °C et temps de contact de 03 hr).....	170
Figure 4.42 Effet de la concentration initiale de bioadsorbant sur l'élimination du Rouge de Méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, T = 25±2 °C et temps de contact de 03 hr).....	171
Figure 4.43 Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B sur la quantité adsorbée du colorant par les charbons (conditions opératoires : concentration du charbon 1 g/L, T = 25±2 °C et temps de contact de 03 hr).....	172
Figure 4.44 Effet de la concentration initiale du Rouge de Méthyle sur la quantité adsorbée du colorant par les charbons (conditions opératoires : concentration du charbon 1 g/L, T = 25±2 °C et temps de contact de 03 hr).....	173
Figure 4.45 Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge de Méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et T = 25±2 °C).....	174
Figure 4.46 Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et T = 25±2 °C).....	175
Figure 4.47 Effet de pH sur l'adsorption du Rouge de méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L, temps de contact 3 heures et T = 25±2 °C).....	176
Figure 4.48 Distribution chimique des espèces du rouge de méthyle en fonction de pH.....	176
Figure 4.49 Effet de pH sur l'adsorption de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L, temps de contact 3 heures et T = 25±2 °C).....	177
Figure 4.50 Effet de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et temps de contact 3 heures).....	179
Figure 4.51 Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et temps de contact 3 heures).....	179
Figure 4.52 Etude thermodynamique d'adsorption de la RhB sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500°C	180
Figure 4.53 Etude thermodynamique d'adsorption du RM sur les supports préparés	

à 200, 300, 400 et 500°C	181
Figure 4.54 Effet du temps de contact sur l'adsorption de la RhB : ajustement à l'équation de second-second ordre	184
Figure 4.55 Effet du temps de contact sur l'adsorption de la RhB : ajustement à l'équation de pseudo-second ordre.....	184
Figure 4.56 Effet du temps de contact sur l'adsorption de rouge de méthyle : ajustement à l'équation de pseudo-second ordre.....	186
Figure 4.57 Effet du temps de contact sur l'adsorption de rouge de méthyle : ajustement à l'équation de pseudo-premier ordre.....	186
Figure 4.58 Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C	188
Figure 4.59 Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Rhodamine B sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.....	189
Figure 4.60 Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de méthyle sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.....	189
Figure 4.61 Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge de méthyle sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.....	190
Figure 4.62 Adsorption/Désorption de la Rhodamine B en fonction du milieu de désorption (conditions opératoires : 25 mg/L, temps de contact = 3 heures (adsorption) ; 24 heures (désorption), concentration de l'adsorbant 1 g/L et T = 25±2 °C).....	192
Figure 4.63 Adsorption/Désorption du Rouge de Méthyle en fonction du milieu de désorption (conditions opératoires : 25 mg/L, temps de contact = 3 heures (adsorption) ; 24 heures (désorption), concentration de l'adsorbant 1 g/L et T = 25±2 °C).....	193

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 : Résumé des groupes fonctionnels et les mécanismes de coagulation pour les coagulants naturels.....	34
Tableau 1.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	45
Tableau 1.3 : Composition des graines de <i>Moringa oleifera</i>	50
Tableau 2.1 Propriétés des différents adsorbants chimiques.....	75
Tableau 2.2 Propriétés des différents sels métalliques.....	75
Tableau 2.3 Variables codées et réelles utilisées dans le plan composite central.....	78
Tableau 2.4 Propriétés des différentes matières premières pour la préparation des nanoparticules.....	82
Tableau 2.5 Composition de la solution nutritive.....	84
Tableau 3.1 Analyse texturale des différentes poudres des cosses de <i>M. oleifera</i> brute, calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C et à 500 °C.....	112
Tableau 4.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de l'usine du bois.....	115
Tableau 4.2 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de l'industrie de chocolat.....	124
Tableau 4.3 Concentration en protéines dans l'extrait de PMOSP et le déchet liquide industriel EOLW.....	127
Tableau 4.4 Concentration en protéines dans l'extrait de PMOSP et le déchet liquide industriel EOLW	132
Tableau 4.5 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de la station d'épuration	134
Tableau 4.6 Matrice de conception et données expérimentales et calculées pour les réponses (taux d'élimination de chaque métal : Zn, Cu et Fe) selon le plan composite central	143
Tableau 4.7 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Zn.....	145
Tableau 4.8 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Cu.....	149
Tableau 4.9 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Fe.....	150
Tableau 4.10 Caractéristiques physicochimiques de Lactosérum.....	153
Tableau 4.11 Caractérisation de l'eau usée Lactosérum avant et après traitement.....	157
Tableau 4.12 Caractérisation de la boue de coagulation.....	159
Tableau 4.13 Caractérisation de la boue en excès.....	160
Tableau 4.14 Volumes en mL de l'inoculum (I), substrat (S), solution tampon (ST), solution nutritive (SN) et l'eau de robinet	160
Tableau 4.15 Constantes thermodynamiques d'adsorption de la Rhodamine B.....	181
Tableau 4.16 Constantes thermodynamiques d'adsorption du Rouge de Méthyle.....	182
Tableau 4.17 Résumé de l'étude thermodynamique de l'adsorption de la RhB et du RM.....	183
Tableau 4.18 Paramètres cinétiques d'adsorption de la Rhodamine B des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre	185
Tableau 4.19 Paramètres cinétiques d'adsorption du rouge de méthyle du modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre	187
Tableau 4.20 Coefficients des isothermes linéarisés, Langmuir et Freundlich, pour l'adsorption du colorant RhB sur les différents charbons.....	191

Tableau 4.21 Coefficients des isothermes linéarisés, Langmuir et Freundlich, pour l'adsorption du colorant RM sur les différents charbons	191
---	-----

LISTE DES ABREVIATIONS

α :	Distance des points axiaux	
Alum:	Sulfate d'aluminium	
ANOVA :	Analyse de variance	
BET :	Brunauer-Emmett-Teller	
BHP :	Potentiel biochimique hydrogène	
CCD :	<i>Central Composite Design</i>	
C_e :	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre	mg/g
C_f :	Concentration finale	mg/L
C_i :	Concentration initiale	mg/L
CIWW :	<i>Chocolate Industry Wastewater</i>	
COV :	Composés organiques volatils	
DBO :	Demande biochimique en oxygène	mg/L
DBO ₅ :	Demande biochimique en oxygène de 05 jours	mg/L
DCO :	Demande chimique en oxygène	mg/L
DCO _s :	Demande chimique en oxygène soluble	mg/L
ΔH :	Enthalpie	kJ/mol
ΔG :	Enthalpie libre de Gibbs	kJ/mol
ΔS :	Entropie	kJ/mol.K
DL ₅₀ :	Dose létale	mg/kg
DO :	Densité optique (ou absorbance)	
d_p :	Diamètres des pores	Å
EDX :	Rayons X à dispersion d'énergie	
EOLW :	<i>Essential Oil Liquid Waste</i>	
EOSW :	<i>Essential Oil Solid Waste</i>	
Exp :	Expérimental	
FTIR :	Infra-Rouge à Transformée de Fourier	
G :	Gradient de vitesse	sec ⁻¹
He :	Constante de Henry	
I/S :	Inoculum/Substrat	
k :	Constante de Boltzmann	J/K
k :	Nombre de variables indépendantes	
K_1 :	Constante de taux de pseudo-premier ordre	g/mg/min
K_2 :	Constante de taux de pseudo-second ordre	g/mg/min
K_d :	Coefficient de distribution de l'adsorption	L/g
K_F :	Constante isotherme de Freundlich	L/g
K_L :	Constante isotherme de Langmuir	L/mg
λ_{max} :	Longueur d'onde	nm ou Å
n :	Constante isotherme de Freundlich	
<i>M. oleifera</i> :	<i>Moringa oleifera</i>	
MEB :	Microscope électronique à balayage	
MES :	Matière en suspension	mg/L
MOSP-EO :	<i>M. oleifera Seeds Powder without Essential Oil</i>	
MOSP-EODW :	<i>M. oleifera Seeds Powder without Essential Oil extracted in Distillate Water</i>	
MOSP-EOSC :	<i>M. oleifera Seeds Powder without Essential Oil extracted in Salt</i>	

		<i>Solution</i>	
N_0 :	Nombre de répétitions des points centraux		
N_{exp} :	Nombre d'expérience		
NPs :	Nanoparticules		
OD :	Oxygène dissous		mg/L
OHPA :	<i>Obligate Hydrogen Producing Acetogens</i>		
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé		
PAC :	Polychlorure d'aluminium		
P_G :	Pression partielle d'hydrogène		Pa
pH :	Potentiel d'hydrogène		
PMOSP :	<i>Processed M. oleifera Seeds Powder</i>		m ³ /hr
Pred :	<i>Predicted</i> ou prévu		
Q :	Débit volumétrique		
q_e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre		mg/g
q_t :	Quantité de colorant adsorbé au temps t		mg/g
R :	Constante des gaz parfaits		kJ/mol.K
R^2 :	Coefficients de corrélation		
RhB :	Rhodamine B		
RM :	Rouge de méthyle		
RMOS :	<i>Raw M. oleifera Seeds husk</i>		
RSM :	Méthode de surface de réponse		
S :	Vitesse d'agitation		tr/min
SAA :	Spectromètre d'Absorption Atomique		
S_{BET} :	Surface spécifique BET		m ² /g
SN :	Solution nutritive		
ST :	Solution tampon		
SNC :	Système nerveux central		
T :	Température absolue		K ou °C
τ :	Temps de séjour		hr
θ :	Angle de diffraction ou de réflexion		Degré
TA :	Titre alcalimétrique partiel		mg CaCO ₃ /L
TAC :	Titre alcalimétrique complet		mg CaCO ₃ /L
TN :	Azote total		mg/L
TP :	Phosphore total		mg/L
TS :	Solides totaux		mg/L
TVS :	Solides volatils totaux		mg/L
UV :	Ultraviolet		
V :	Volume du bassin		m ³
V_p :	Volume des pores		cm ³ /g

RESUME

Le but de ce travail est d'exploiter les graines de *Moringa oleifera* et les utiliser pour le traitement des eaux usées industrielles. Les graines ont été utilisées comme poudre et comme liquide (extraits) en qualité de biocoagulants. Le déchet de ces graines a été utilisé comme adsorbants pour l'élimination des colorants toxiques après activation chimique et thermique.

Des différentes techniques de caractérisation ont été effectuées pour les divers matériaux utilisés (DRX, MEB-EDX, FT-IR, BET et potentiel Zeta). Le processus de coagulation/floculation a été étudié pour des différents coagulants, chimiques et naturels, en batch dans Jar-test et en continu dans un pilote de coagulation. La dose du coagulant et le pH de coagulation ont été optimisés. Des différentes méthodes d'extraction ont été appliquées sur les graines de *Moringa oleifera* afin d'extraire un maximum d'agent coagulant actif contenu dans les graines. Différents effluents industriels ont été testé : eau usée issue de l'industrie de bois, eau usée issue de l'industrie de chocolat, eau usée issue de d'une station d'épuration et le lactosérum (eau usée issue de l'industrie du lait et fromagerie). L'étude a été menée principalement sur l'élimination de la turbidité, DCO, DBO₅ et d'autres formes de pollution.

La boue de coagulation a été valorisée et utilisée comme un substrat dans un bioréacteur en batch pour la production de biohydrogène. Plusieurs rapport I/S ont été testés pour maximiser le rendement de la digestion anaérobie. Des nanoparticules (CuO, Fe₂O₃ et TiO₂) ont été synthétisées par la méthode hydrothermique. Ces nanoparticules ont été utilisées pour améliorer le volume total du biohydrogène produit.

Dans le processus d'adsorption, les différents charbons actifs ont été préparés à des différentes températures de calcination : 200, 300, 400 et 500 °C. Les adsorbants ont été utilisés pour l'élimination des deux colorants toxiques : Rhodamine B et rouge de méthyle. Plusieurs paramètres ont été étudiés : concentration initiale du colorant, concentration initiale du charbon, temps de séjour, pH de la solution et la température. Le phénomène inverse (désorption) a été également étudié afin de déterminer le solvant adéquat et la possibilité de régénération des différents adsorbants.

Mots clés : *Moringa oleifera*, coagulation/floculation, adsorption, eau usée industrielle, valorisation et extraction.

ABSTRACT

The purpose of this work is to exploit *Moringa oleifera* seeds and use them for industrial wastewater treatment. The seeds were used as a powder and liquid (extracts) as biocoagulants. The waste of these seeds (seeds husk) was used as adsorbents for the removal of toxic dyes after chemical and thermal activation.

Various characterization techniques were carried out for the different materials used (XRD, SEM-EDX, FT-IR, BET and Zeta potential). The coagulation/flocculation process has been studied for different coagulants, chemical and natural, in batch in a Jar-test and in a continuous system in a coagulation pilot. Coagulant dose and coagulation pH have been optimized. Various extraction methods have been applied to the seeds of *Moringa oleifera* in order to extract as much active coagulant as possible from the seeds. Various industrial effluents have been tested: wastewater from the wood industry, wastewater from the chocolate industry, wastewater from a sewage treatment plant and whey (wastewater from the milk industry and cheese dairy). The study was conducted primarily on the removal of turbidity, COD, BOD₅ and other forms of pollution.

The coagulation sludge was valorized and used as a substrate in a batch bioreactor for the production of biohydrogen. Several I/S ratios were tested to maximize the yield of anaerobic digestion. Nanoparticles (CuO, Fe₂O₃ and TiO₂) were synthesized using the hydrothermal method. These nanoparticles were used to improve the total volume of produced biohydrogen.

In the adsorption process, the different active coals were prepared at different calcination temperatures of 200, 300, 400 and 500 °C. The adsorbents were used to remove the two toxic dyes: Rhodamine B and methyl red. Several parameters were studied: initial dye concentration, initial coal concentration, retention time, pH of the solution and temperature. The inverse phenomenon (desorption) was also studied in order to determine the appropriate solvent and the regeneration possibility of the different adsorbents.

Keywords: *Moringa oleifera*, coagulation/flocculation, adsorption, industrial wastewater, valorization and extraction.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو استغلال بذور المورنغا اوليفيرا واستخدامها في معالجة مياه الفضلات الصناعية. استخدمت على شكل مسحوق وسائل (مستخلصات) كمواد حيوية. واستخدمت بقايا هذه البذور (قشرة البذور) ككربون منشط لإزالة الأصباغ السامة بعد التنشيط الكيميائي والحراري.

تم تنفيذ تقنيات مختلفة لتحديد الخصائص لمختلف المواد المستخدمة (Zeta و BET، FT-IR، SEM-EDX، XRD) و (potential). وقد تمت دراسة عملية التخنتر/التلبد لمختلف المواد الكيميائية والطبيعية، في نظام مغلق في جار ناست وفي نظام مستمر في بيلوط التخنتر. تم تعيين جرعة coagulant والأس الهيدروجيني لكل نوعية ماء مدروسة. وقد تم تطبيق طرق استخراج مختلفة على بذور *Moringa oleifera* من أجل استخراج أكبر قدر ممكن من المخثر النشط من البذور. ولقد تم اختبار العديد من النفايات الصناعية السائلة: مياه الصرف من صناعة الأخشاب، ومياه الصرف من صناعة الشوكولاتة، ومياه الصرف من محطة معالجة مياه الصرف الصحي، ومياه الصرف من صناعة الحليب وألبان الجبن. وأجريت الدراسة في المقام الأول بشأن إزالة التوربين، الطلب الكيميائي للأكسجين، الطلب البيوكيميائي للأكسجين، وغير ذلك من أشكال التلوث.

تم تميم حماة التخنتر واستخدمت كقاعدة فرعية في دفعة بيولوجية لإنتاج البيوهيدروجين. وقد تم اختبار عدة نسب من ال I/S لزيادة إنتاج الهضم اللاهوائي إلى أقصى حد. وقد تم توليف المواد النانوية (TiO₂ و Fe₂O₃ و CUO) باستخدام الطريقة الحرارية المائية. وقد استخدمت هذه الجسيمات النانوية لتحسين الحجم الكلي للبيوهيدروجين المنتج.

في عملية الامتزاز، تم إعداد مختلف الكربونات النشطة في درجات حرارة مختلفة: 200، 300، 400 و 500 درجة مئوية. واستخدمت الكربونات النشطة لإزالة الصبغتين الساميتين: الرودامين B وأحمر الميثيل. درست العديد من المتغيرات: تركيز الصبغ الأولي، تركيز الفحم الأولي، وقت الاحتفاظ، الأس الهيدروجيني للمحلول و درجة الحرارة. كما تمت دراسة الظاهرة العكسية من أجل تحديد المذيب المناسب وإمكانية تجديد مختلف أنواع الكربونات النشطة.

الكلمات المفتاحية: المورنغا اوليفيرا، التخنتر/التلبد، الإدمصاص، النفايات الصناعية السائلة، التجديد و الاستخلاص.

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les principales préoccupations dans le domaine du traitement de l'eau sont les substances comme les matières en suspension et leurs nature organique, inorganique, et les matières solubles comme les colorants toxiques (Pavithra *et al.*, 2019). Un dénominateur commun pour toutes ces substances est qu'elles sont difficiles à éliminer et présentent des qualités inhibantes vers la vie biologique (Nguyen *et al.*, 2018). La vie humaine et l'environnement sont exposés au danger qui peut être engendré par les teneurs élevées des matières polluantes dans l'eau. Dans les sites industriels, les concentrations de ces composés pourraient atteindre des niveaux critiques et être combinées à des concentrations élevées de métaux lourds et de sels, ce qui inhiberait davantage et limiterait le choix des technologies ou procédés de traitement de l'effluent industriel (Mokarram, Saber and Sheykhi, 2020).

Les industries consomment une grande partie de l'eau douce disponible dans le monde (Drouineau *et al.*, 2018). Les industries dans les pays développés utilisent environ 60% de l'eau douce disponible. En outre, seulement 60% de l'eau utilisée dans les applications industrielles est traitée avant d'être rejetée et en pourcentage inférieur dans les pays en voie de développement. Le rejet de cette eau dans l'environnement peut non seulement causer de graves dommages à l'environnement et à l'écologie, mais aussi nuire à l'image et aux relations publiques d'une entreprise (Aniyikaiye *et al.*, 2019). Une tendance au sein de toutes les industries de transformation est également la diminution de la période d'exploitation en raison du nombre croissant de lois environnementales. Dans le passé, les entreprises étaient libres d'exploiter leur usine avec très peu de réglementation extérieure (Narassimhan *et al.*, 2018). Par conséquent, ils choisissent souvent de maximiser leurs revenus avec peu ou pas de considérations environnementales. Cependant, à mesure que le public est devenu plus soucieux de l'environnement et que les gouvernements imposent une législation de plus en plus rigoureuse, le coût du traitement n'a cessé d'augmenter, et la fenêtre opérationnelle a considérablement rétréci. Les coûts ont également augmenté, car les limites permises pour les polluants ont considérablement diminué. Cette tendance devrait se poursuivre à l'avenir, avec des politiques comme zéro rejet liquide à l'horizon. Par conséquent, les entreprises doivent continuellement élaborer et mettre à niveau leurs solutions de traitement des eaux usées afin de respecter toutes les réglementations

applicables, d'éviter les protestations du public et d'attirer les clients et les futurs employés.

L'industrialisation met les ressources en eau du monde sous pression (Dharmaprabakaran *et al.*, 2020). Les plus grandes économies sont confrontées à un grave risque de pénurie d'eau à l'avenir, à moins que la politique climatique change. Étant donné que la consommation devrait augmenter de 2 % par an, la demande d'eau douce se rapproche rapidement de l'offre actuelle ; alors que l'eau est une substance indispensable dans la vie (WELTE, 2017). Aujourd'hui, l'accès à une eau potable reste un grand défi dans le monde entier même dans les pays développés (Hospitalier-Rivillon and Poirier, 2008; Loganathan *et al.*, 2018). Les ressources d'eau dans le globe et en particulier dans la région méditerranée sont sous pression de croissance due à l'augmentation de la demande d'eau dans tous les secteurs et du haut risque de pollution dû aux activités de l'être humain (Mancini *et al.*, 2005; Roccaro *et al.*, 2005). L'échec de fournir une eau de bonne qualité et d'assurer son distribution en sécurité peut engendrer et être la cause principale de plusieurs maladies, qui ont été et qui sont toujours, dans quelques régions du monde à l'origine de sérieuses épidémies humaines ou animales (Roccaro *et al.*, 2005). La définition et l'évaluation de la qualité de l'eau est un problème majeur. Les deux facteurs principaux qui déterminent les compositions biologique et chimique de l'eau sont : la contamination naturelle et la contamination artificielle (Beamonte *et al.*, 2007). Toute analyse chimique ou biologique de l'eau révèle les effets associés à des deux sources de contamination, et il est généralement difficile de séparer complètement et identifier ces sources (Roccaro *et al.*, 2005).

En plus, la qualité de l'eau requise doit être déterminée selon les différentes utilisations que l'eau est prévue comme la consommation humaine, soutenir la vie aquatique, l'irrigation des cultures et ainsi de suite, ou bien selon les buts prédéfinis (Beamonte *et al.*, 2007).

Pour assurer une eau de qualité supérieur, les services concernés au monde entier emploient divers procédés de traitement des eaux, comme l'adsorption, oxydation/filtration, échange d'ions, osmose inverse, coagulation/floculation et d'autres méthodes hybrides (Driscoll *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2020). La coagulation/floculation est souvent la première étape du traitement de l'eau. Des produits chimiques avec une charge positive sont ajoutés à l'eau. La charge positive de ces produits chimiques neutralise la charge négative des polluants et d'autres particules dissoutes dans l'eau. Les coagulants les

plus souvent utilisés sont le sulfate d'aluminium, la chaux, le sulfate ferrique et les polymères. Malheureusement, il y a des inconvénients d'utiliser ce type de traitement. La coagulation chimique produit de grandes quantités de silt et des volumes importants de boues qui sont dangereuses et nécessitent une élimination qui est coûteuse (Baptista *et al.*, 2015). En addition, des concentrations résiduelles importantes peuvent encore être présentes à la fin du processus de traitement des eaux, ce qui est une préoccupation assez importante pour les autorités de santé publique (Rosman *et al.*, 2018). La nécessité de développer davantage les coagulants naturels pour la purification de l'eau est d'une obligation urgente. En fait, différents biocoagulants sont étudiés, ainsi que les graines de *Moringa oleifera*, la jacinthe d'eau, le *sélérotium de Pleurotus tuberregium*, les graines de *caroube*, le *Jatropha Curcas*, le *typha* et de nombreux autres coagulants naturels (Othmani, Rasteiro and Khadhraoui, 2020). Le *Moringa oleifera* en poudre est un polymère naturel qui a acquis une réputation dans le traitement de l'eau, pour être respectueux de l'environnement. Il agit comme un agent clarifiant en raison de son contenu d'une protéine cationique qui déstabilise les particules existantes dans l'eau traitée (Ueda Yamaguchi *et al.*, 2021). En fait, d'après la littérature, il est évident que l'utilisation de graines comme biocoagulant est très efficace pour le traitement de l'eau. En outre, les coagulants naturels sont respectueux de l'environnement et n'ont aucun dommage à l'écosystème. Les biocoagulants sont encore moins chers que les coagulants chimiques et leur processus est très simple (Ahmad *et al.*, 2022).

L'élimination des boues fait partie intégrante des systèmes de traitement des eaux usées, et son coût représente habituellement plus de la moitié du coût total d'exploitation. La technologie d'élimination des boues fait face à des défis et à des possibilités simultanément et peut encore être améliorée. L'assèchement des boues est un processus commun dans l'élimination des boues, et il est important pour la réduction efficace du coût de traitement final. En revanche, la valorisation de ces boues sera une meilleure solution (Wei *et al.*, 2018).

L'adsorption en utilisant un charbon actif est souvent utilisée comme purification tertiaire pour l'élimination des micropolluants organiques, de la DCO soluble, colorants toxiques et des métaux dans les complexes organiques des eaux usées. Le facteur d'adsorption est déterminé par divers groupes et composés dans les substances à éliminer. Le *M. oleifera* a été utilisé aussi comme adsorbent naturel pour l'élimination de différents contaminants (de Boer *et al.*, 2022).

A cet effet, nous avons suggéré d'étudier l'utilisation des graines de *M. oleifera* dans plusieurs processus (coagulation/floculation et adsorption naturelles) de traitement de divers types des eaux usées industrielles. Il est également proposé de valoriser les boues de coagulation et les utiliser comme une source de bioénergie.

En conséquence, nous avons subdivisé cette thèse en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est destiné à une synthèse bibliographique qui comporte huit parties :
 - Partie A présente la pollution de l'eau, sa classification et ses impacts. Cette partie contient aussi une présentation détaillée sur les polluants, leur classification, leur type et leurs propriétés
 - Partie B décrit le processus de coagulation/floculation, dont les différents mécanismes de coagulation et de floculation sont détaillés en soulignant les différents paramètres réduits et/ou influencés par ce processus de traitement.
 - Partie C englobe une présentation des différents types de coagulants et de floculants utilisés dans le traitement des eaux par coagulation/floculation.
 - Partie D expose le traitement et gestion des boues de coagulation. Cette partie contient des détails sur les caractéristiques et les techniques communes de gestion et de traitement des boues de coagulation.
 - Partie E Présente un autre processus physicochimique de traitement des eaux qui est l'adsorption.
 - Partie F est destinée à une présentation de l'utilisation des graines de *Moringa oleifera* dans le traitement des eaux.
 - Partie G expose un autre type de traitement des eaux usée qui est la biodigestion anaérobie et son implantation pour la production du biohydrogène.
 - Partie H consiste à la présentation du problématique et objectifs de cette étude.
- Un deuxième chapitre où les différentes méthodes expérimentale et matériels utilisés sont présentés au cours de l'élaboration de cette étude.
- Dans le troisième chapitre, les différentes caractérisations des divers matériaux utilisés sont présentées et interprétées.
- Les résultats expérimentaux et leurs discussions sont regroupés dans un quatrième chapitre qui consiste à la partie la plus importante de cette étude.

- En dernier lieu, cette thèse s'achève par une conclusion générale recouvrant les résultats et les interprétations les plus importants y compris les perspectives qui admettront de compléter ce travail.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Pollution de l'eau

A.1 Introduction

Bien que les gens associent intuitivement la saleté à la maladie, la transmission de la maladie par des organismes pathogènes dans l'eau polluée n'a été reconnue qu'au milieu du XIXe siècle. L'épidémie de choléra de Broad Street a démontré de façon spectaculaire que l'eau pouvait être porteuse de maladies (Newsom, 2006).

Jusqu'à récemment, la pollution de l'eau était considérée principalement comme une menace pour la santé humaine en raison de la transmission de maladies bactériennes et virales d'origine de l'eau. Dans les pays moins développés, et dans presque tous les pays en temps de guerre, les maladies d'origine de l'eau demeurent une menace majeure pour la santé publique. Dans les pays développés, cependant, les méthodes de traitement et de distribution de l'eau ont presque éradiqué la contamination microbienne de l'eau potable. Nous reconnaissons maintenant que la pollution de l'eau constitue une menace beaucoup plus vaste et continue de poser de graves risques pour la santé du public et de la vie aquatique. Dans cette partie du chapitre, nous discutons des sources de pollution de l'eau et polluants, de l'impact de cette pollution sur les cours d'eau, les lacs et les océans et les procédés de traitement et élimination des différents polluants (Turner, 2014).

A.2 Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau ou dite pollution aquatique est la contamination des plans d'eau, habituellement à la suite d'activités humaines, d'une manière qui affecte négativement ses utilisations légitimes (Bhateria and Jain, 2016). La pollution de l'eau réduit la capacité du plan d'eau à fournir les services écosystèmes qu'il fournirait autrement. Les plans d'eau comprennent par exemple les rivières, les lacs, les aquifères, les océans, les réservoirs et les eaux souterraines (Grizzetti *et al.*, 2016). La pollution de l'eau est donc le résultat de l'introduction de contaminants dans ces plans d'eau. Par exemple, le rejet d'eaux usées industrielles insuffisamment traitées dans les eaux naturelles peut entraîner la dégradation de ces écosystèmes aquatiques. Toute la faune et la flore qui vivent dans des plans d'eau pollués ou qui y sont exposés peuvent être affectés. Ces effets peuvent endommager des espèces individuelles et affecter les communautés biologiques naturelles dont elles font

partie. La pollution de l'eau peut également entraîner des maladies d'origine hydrique chez les personnes qui utilisent de l'eau polluée pour boire, se laver, se baigner ou irriguer (Boelee *et al.*, 2019).

A.3 Classification de la pollution de l'eau

La classification, ou les catégories, de la pollution de l'eau est basée sur plusieurs critères parmi eux : le type, l'origine et le mode d'expansion de la pollution (Abu Shmeis, 2018).

A.3.1 Eaux souterraines

Lorsque la pluie tombe et s'infiltré profondément dans le sol, occupant les fissures, les espaces poreux et les crevasses d'un aquifère (essentiellement un entrepôt souterrain d'eau), elle devient de l'eau souterraine. C'est une des ressources naturelles les moins visibles, mais les plus importantes. Près de 40 pour cent de la population mondiale dépendent de l'eau souterraine, pompée à la surface de la terre, pour l'eau potable. Pour certaines personnes en particulier des régions rurales, c'est leur seule source d'eau douce. L'eau souterraine est contaminée lorsque des polluants comme les pesticides et les engrais lessivés depuis les sites d'enfouissement et des fosses septiques, se retrouvent dans un aquifère, ce qui les rend dangereux pour les humains et l'environnement. Il peut être difficile, voire impossible, de débarrasser les eaux souterraines des contaminants, et cela conduit à des conséquences fatales et irréversibles. Une fois un aquifère est pollué, il est peut-être inutilisable pendant des décennies, voire des milliers d'années. Les eaux souterraines peuvent également répandre la contamination loin de la source polluante originale, car elle s'infiltré dans les cours d'eau, les lacs et les océans (Doble and Kumar, 2005).

A.3.2 Eaux de surface

Les eaux de surface, qui représentent environ 70 % de la superficie de la planète, remplissent les océans, les lacs, les rivières et tous les autres morceaux bleus de la carte mondiale. L'eau de surface provenant de sources d'eau douce (c'est-à-dire d'autres sources que l'océan) représente plus de 60 % de l'eau livrée au monde (Ward *et al.*, 2020). Mais un grand pourcentage de cette eau est en danger. Selon les plus récentes enquêtes sur la qualité de l'eau à l'échelle mondiale, près de la moitié des rivières et des cours d'eau et plus du tiers des lacs sont contaminés et impropres à la pêche, à la baignade, et à faire boire. La pollution par les nutriments, qui comprend nitrates et les phosphates, sont les principaux types de contamination de ces sources d'eau douce. Bien que les plantes et les animaux aient besoin de ces nutriments pour croître, ils sont devenus un contaminant

principal en raison des déchets agricoles et du ruissellement des engrais. Également, les rejets de déchets municipaux et industriels contribuent en grande partie à leur part de toxicité par leur contenance en métaux lourds, colorant et d'autres polluants toxiques. Il y a aussi tous les déchets que l'industrie et les particuliers déversent directement dans les cours d'eau (Borthakur and Singh, 2020).

A.3.3 Océans

La terre est à 80 % l'origine de la pollution des océans ou appelée pollution marine, que ce soit le long de la côte ou bien loin à l'intérieur des terres. Les polluants comme les nutriments, les produits chimiques et les métaux lourds sont transportés depuis les fermes, les usines et les villes par les ruisseaux et les rivières vers les baies et les estuaires ; de là, ils se déplacent vers la mer et les océans. Pendant ce temps, les débris marins, en particulier le plastique, sont emportés par le vent ou emportés par les égouts pluviaux. Les mers sont aussi parfois perturbées par des déversements et des fuites de pétrole (grandes et petites) et absorbent constamment le carbone de l'atmosphère. L'océan absorbe jusqu'à un quart des émissions de carbone d'origine humaine (Bolón-Canedo and Alonso-Betanzos, 2018).

A.3.4 Source ponctuelle

Quand la contamination provient d'une source unique, c'est ce qui est appelée une pollution ponctuelle. Les exemples comprennent les eaux usées (aussi appelées rejets ou effluents) rejetées légalement ou illégalement par un fabricant, une raffinerie de pétrole ou une installation de traitement des eaux usées, ainsi que la contamination par les fuites des systèmes septiques, les produits chimiques et les déversements des hydrocarbures, et les déversements illégaux. L'agence de protection de l'environnement (EPA) réglemente la pollution de source ponctuelle en établissant des limites sur ce qui peut être rejeté par une installation directement dans un plan d'eau. Bien que la pollution ponctuelle provienne d'un endroit précis, elle peut affecter des kilomètres de cours d'eau et d'océan (Wilhelm, 2009).

A.3.5 Source non ponctuelle

La pollution d'une source non ponctuelle est une contamination provenant de différentes sources. Il peut s'agir d'eaux de ruissellement agricoles, pluviales, eaux usées industrielles ou de débris jetés dans les cours d'eau par voie terrestre. La pollution résultant de sources non ponctuelles est la principale cause de pollution de l'eau, mais elle est difficile à organiser ou à contrôler, tandis qu'il n'y a pas de coupable unique et identifiable (Wilhelm, 2009)..

A.3.6 Transfrontière

La pollution de l'eau ne peut pas être contenue par une ligne sur une carte. La pollution transfrontière est le résultat de la contamination de l'eau d'un pays qui se déverse dans les eaux d'un autre pays ou un autre continent. La contamination peut résulter d'une catastrophe, comme un déversement de pétrole, ou d'une contamination en aval des rejets industriels, agricoles ou municipaux (Guo, 2021).

A.4 Polluants

Les polluants de l'eau consistent à des substances dangereuses pour lesquels la réglementation vise une diminution ou une élimination de ces contaminants pour la protection des milieux aquatiques. Ces polluants ont des effets potentiels multiples sur l'environnement et la santé humaine (changements des fonctions nerveuses et physiologiques) (Muralikrishna and Manickam, 2017).

La difficulté d'inquiétude de cette problématique résulte du nombre important de polluants de l'eau (75 000 à 150 000 contaminants) et de la divergence des origines d'émission. Les principales sources d'émission sont les effluents aqueux, ponctuels et non ponctuels, et les conséquences atmosphériques (Shortle and Braden, 2013).

A.4.1 Classification des polluants

Les différents types de contaminants de l'eau peuvent être classés dans les catégories suivantes (Wasewar, Singh and Kansal, 2020):

- Polluants organiques,
- Microorganismes pathogènes
- Nutriments et ruissellement agricole
- Solides (ou matières) en suspension et sédiments,
- Polluants inorganiques (sels et métaux),
- Pollution thermique, et
- Polluants radioactifs.

A.4.1.1 Polluants organiques

a- Déchets demandant de l'oxygène

Les eaux usées telles que les eaux usées domestiques et municipales, les eaux usées des industries alimentaires, les industries de la conserve, les abattoirs, les usines de papier et de pâte à papier, les tanneries, etc., ont des concentrations considérables de matières organiques biodégradables sous forme de matières en suspension, colloïdales ou dissoutes.

Ces rejets sont décomposés et dégradés par l'activité bactérienne. L'oxygène dissous (OD) disponible dans l'eau sera consommé pour oxydation aérobie de la matière organique présente dans les eaux usées. Par suite, l'épuisement de l'oxygène dissout sera un problème sérieux qui nuira la vie marine, si la concentration d'OD est inférieure à 4.0 mg/L. Cette diminution de l'OD est un indice de pollution (Bozorg-Haddad, Delpasand and Loáiciga, 2021).

b- Composés organiques synthétiques

Les composés organiques synthétiques sont également susceptibles d'infiltrer dans l'écosystème par le biais de diverses activités artificielles ou synthétiques comme la production de ces composés, les déversements pendant le transport et leur utilisation dans diverses applications. Il s'agit notamment de pesticides synthétiques, de détergents synthétiques, d'aliments additifs, produits pharmaceutiques, insecticides, peintures, fibres synthétiques, les plastiques, les solvants et les composés organiques volatils (COV). La plupart de ces composés sont toxiques et bioréfractaires, c'est-à-dire ils sont résistants à la dégradation microbienne. Même des traces de certains d'entre eux peut rendre l'eau impropre à distinctes utilisations. Les détergents par exemple peuvent former des mousses et ces substances volatiles peuvent causer une explosion dans les égouts. Certains de ces composés sont extrêmement persistants et leur stabilité aux réactifs chimiques est également élevée (Wasewar, Singh and Kansal, 2020).

c- Pétrole

L'huile est un produit naturel qui résulte de la fossilisation des matières organiques pendant des millions d'années, dans des conditions marines de hautes pression et température. C'est un mélange complexe d'hydrocarbures dégradables sous l'action bactérienne. Le taux de biodégradation est différent pour différentes huiles, les goudrons étant l'un des plus lents produits pétroliers en termes de biodégradation. Les hydrocarbures pénètrent dans l'eau par les déversements de pétrole, les fuites des canalisations de brute et les eaux usées de la production et des raffineries. Comme l'huile est plus légère que l'eau, elle s'étend à la surface de l'eau séparant le contact de l'eau avec l'air, entraînant ainsi une réduction du OD (Sharma, Gulati and Puri, 2014).

Ce polluant est également responsable de la mise en danger des oiseaux aquatiques et les plantes côtières en raison du revêtement d'huiles et affectant négativement les activités normales. Il en résulte également une réduction de la transmission de la lumière à travers

les eaux de surface, réduisant ainsi l'activité photosynthétique des plantes marines. L'huile comprend des hydrocarbures aromatiques polycycliques, dont certains sont connus pour être cancérigènes (Sharma, Gulati and Puri, 2014).

A.4.1.2 Microorganismes pathogènes

Les agents pathogènes pénètrent dans l'eau à travers la décharge des eaux usées municipales comme source principale ou par les eaux usées industrielles comme les abattoirs. Les bactéries et les virus peuvent causer des maladies d'origine hydrique, comme *choléra*, *typhoïde*, *dysenterie*, *poliomyélite* et *hépatite* infectieuse humaine (Meena *et al.*, 2018).

A.4.1.3 Nutriments et ruissellement agricole

Le ruissellement agricole, eaux usées de l'industrie des engrais et des eaux usées, contient une concentration immense d'éléments nutritifs comme l'azote et le phosphore. Ces eaux usées fournissent des nutriments aux plantes et peuvent pousser la croissance d'algues et d'autres mauvaises herbes aquatiques dans les eaux réceptrices. De ce fait, la valeur de ces eaux est abaissée. À long terme, le taux d'OD est réduit, conduisant à l'eutrophisation et se termine comme une mare d'eau morte. Les personnes qui nagent dans des eaux eutrophes contenant des algues bleu-vert peuvent avoir une irritation de la peau et des yeux, gastro-entérite et des vomissements. Des concentrations élevées d'azote dans l'approvisionnement en eau, entraînent un risque potentiel, en particulier pour les nourrissons de moins de six mois. Cela est quand la méthémoglobine entraîne une diminution de la capacité de transport de l'oxygène du sang, comme les ions de nitrate dans le sang oxydent facilement les ions ferreux dans l'hémoglobine (Sivakumar, Jones and Yang, 2020).

A.4.1.4 Solides en suspension et sédiments

Il s'agit de silt, de sable, de minéraux érodés de la terre et des différents polluants suspendus dans l'eau. Cela peut entraîner la réduction de capacité de stockage de l'eau. La présence de matières en suspension peut bloquer la pénétration de la lumière solaire dans l'eau, qui est nécessaire pour la photosynthèse par la végétation de fond. Le dépôt des solides dans les tronçons calmes du ruisseau ou le fond des océans peut affecter la vie marine normale et altérer la diversité de l'écosystème aquatique. Si les solides déposés sont de nature organique, ils se décomposent menant au développement de conditions anaérobies. Les solides en suspension plus fins, comme le silt et la poussière de charbon,

peuvent endommager les branchies de poissons et causer l'asphyxie (Merchán *et al.*, 2019).

A.4.1.5 Polluants inorganiques

En plus de la matière organique rejetée dans l'eau à travers les eaux usées et les déchets industriels, une concentration importante de métaux lourds et d'autres polluants inorganiques contaminent l'eau. Ces composés sont des matières non biodégradables et persistent dans l'environnement. Ces contaminants comprennent les acides minéraux, les sels inorganiques, les éléments traces, métaux, composés métalliques, complexes de métaux avec des composés organiques, cyanures, sulfates, etc. L'accumulation des métaux lourds peut avoir un effet néfaste sur la faune et la flore aquatiques et peut constituer un problème de santé publique quand des organismes contaminés sont utilisés pour la nourriture. La croissance algale due aux composés azotés et phosphoreux peut être observée. Les métaux en importante concentration peuvent être toxiques pour le biote, comme le mercure (Hg), cuivre (Cu), cadmium (Cd), plomb (Pb), arsenic (As) et l'étéint (Se). Le cuivre, par exemple, est toxique pour les microbes pour une concentration supérieure à 0.1 mg/L (Sivakumar, Jones and Yang, 2020).

A.4.1.6 Polluants thermiques

Une importante pollution thermique est générée par la décharge des eaux chaudes des centrales thermiques et nucléaires et de toute industrie où l'eau est utilisée pour le refroidissement. En raison de la décharge d'eau chaude, la température du plan d'eau augmente, ce qui réduit la teneur en oxygène dissout de l'eau. Cela change le spectre des organismes qui peuvent s'adopter et vivre dans ces nouvelles conditions de température et de niveau d'oxygène dissout. Lorsque la matière organique est également présente, l'action bactérienne augmentation due à la hausse de la température, ce qui provoque une diminution rapide du taux d'oxygène dissout dans l'eau. Le rejet d'eau chaude conduit à la stratification thermique du plan d'eau, où l'eau chaude restera au top (Dodds and Whiles, 2020).

A.4.1.7 Polluants radioactifs

La radioactivité présente dans les eaux continentales de surface est notamment due à la présence d'éléments radioactifs dans la croûte terrestre. D'autres radionucléides artificiels sont apparus en raison d'activités humaines telles que les centrales nucléaires, les essais d'armes nucléaires, et l'utilisation et la fabrication de sources radioactives. Deux sources

de contamination radioactive dans l'eau peuvent être citées. La première concerne les radionucléides d'origine naturelle contenus dans le sol que traverse l'eau. Certaines zones sont sensibles à la contamination par les sols riches en phosphate. La deuxième source de pollution radioactive provient de sources artificielles. Les radionucléides présents dans l'eau font partie de trois séries radioactives, l'uranium, l'actinium et le thorium. Ces polluants peuvent causer différents types de dégâts biologiques. Le radium se concentre dans les os et peut causer des cancers. L'uranium peut causer des cancers des os et avoir un effet dangereux sur les reins (Dodds and Whiles, 2020).

A.4.2 Propriétés des polluants

A.4.2.1 Toxicité

Les polluants de l'eau peuvent modifier le comportement humain, le paysage, les ressources en eau et la démographie, en raison du développement de technologies, de l'adaptation microbienne, du changement climatique, de l'augmentation des déplacements, et ainsi de suite. Ces contaminants comprennent les produits pharmaceutiques, les toxines algales, les microorganismes et plusieurs autres produits chimiques. Pour prévenir ces contaminants dans l'eau, il faut comprendre leurs caractéristiques, leur production, leur transport, leurs effets secondaires sur la santé humaine et l'environnement, leurs méthodes d'analyse et leurs techniques de résolution (Kumar, Borah and Devi, 2020). La toxicité des polluants de l'eau peut être classée dans deux types :

- Toxicité aiguë : En toxicité aiguë, le système nerveux central (SNC) est généralement l'organe cible en causant la mort. La toxicité aiguë désigne les effets indésirables qui se produisent après l'administration par voie orale ou cutanée d'une dose ou doses multiples après une exposition de courte durée (Gupta, 2012).
- Toxicité chronique : Cependant en toxicité chronique, le SNC et le foie sont les deux organes cibles (Gupta, 2012). La toxicité chronique est une toxicité qui se développe sur de plus longues périodes. Le résultat final d'une toxicité chronique peut être la mort, mais généralement d'autres effets irréversibles peuvent apparaître, à long terme par une exposition continue de petites doses, ou cumulatifs du polluant (Waller and Allen, 2008).

La dose létale, ou dite DL₅₀, est couramment utilisée pour la mesure de toxicité. C'est la dose du toxique qui cause la mort des 50 % d'organismes dans un lot dans des conditions définies comme l'espèce, la voie d'exposition et la durée de l'exposition (Gupta, 2018).

A.4.2.2 Persistance

Les polluants persistants sont très préoccupants parce qu'ils ont tendance à se disperser largement dans les écosystèmes ; et ils résistent aux dégradations biologiques naturelles (Harmon, 2015).

A.4.2.3 Bioaccumulation

Les contaminants de l'eau s'accumulent à des concentrations élevées dans les tissus de la faune ; et ils possèdent certaines propriétés sublétales, des mécanismes insidieux de toxicité qui comprennent le potentiel de perturbation endocrinienne et de carcinogène. Ces polluants ont aptitude à se déplacer le long de très grandes distances et s'accumuler loin de leur source (Ondarza *et al.*, 2019).

A.5 Impacts de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau présente des risques majeurs pour la santé humaine comme pour l'environnement (Primack and Morrison, 2013).

A.5.1 Impacts sur la santé humaine

La pollution de l'eau cause de nombreuses maladies contagieuses d'origine hydrique qui sont le résultat de la voie fécale-buccale. Les risques pour la santé résultant de la pollution de l'eau comprennent différentes maladies comme le cancer, les maladies diarrhéiques, les maladies respiratoires, les troubles neurologiques et les maladies cardiovasculaires. Le cancer et le syndrome du bébé bleu par exemple sont causés par des produits chimiques azotés. Les régions urbaines et même les régions rurales affichent des taux de mortalité très élevés à cause de la pollution de l'eau. L'approvisionnement en eau des villes est souvent contaminé de déchets et l'eau propre est rare. Une pâle pollution atmosphérique est connue dans de nombreuses grandes villes, tant dans les pays développés que dans les pays en voie de développement. La conception de l'assainissement et l'utilisation de l'eau jouent souvent un rôle majeur. L'eau et l'assainissement d'urbanisation peuvent augmenter considérablement l'utilisation de l'eau douce par habitant. Tandis que les installations de traitement d'eau ne sont pas disponibles dans les zones rurales et la population utilise de l'eau non traitée. Les personnes pauvres sont vulnérables aux maladies en raison d'un mauvais assainissement, d'une mauvaise hygiène et d'un mauvais approvisionnement en eau. Les femmes enceintes sont exposées à un plus grand risque et subissent des effets négatifs lorsqu'elles sont révélées à des produits chimiques d'eau contaminée, ce qui

entraîne une augmentation du taux de faible poids à la naissance (Kumar, Borah and Devi, 2020).

A.5.2 Impacts sur l'environnement

Pour enrichir, les écosystèmes sains reposent sur un réseau complexe d'animaux, de plantes, de bactéries et de champignons, qui interfèrent directement ou indirectement les uns avec les autres. Les dégâts causés à ces organismes peuvent engendrer un effet de chaîne et mettre en péril des milieux aquatiques entiers (Mareddy, 2017).

Lorsque la pollution de l'eau provoque une prolifération d'algues dans un milieu marin, la prolifération de nutriments récemment introduits stimule le développement des plantes et des algues, ce qui réduit les niveaux d'oxygène dissout dans l'eau. Cette insuffisance d'oxygène, appelée eutrophisation, étouffe les animaux et les plantes et peut créer des « **zones mortes** » où les eaux sont essentiellement dépourvues de vie. Dans certains cas, ces proliférations d'algues nuisibles peuvent également créer des neurotoxines qui affectent la faune, de baleines aux tortues de mer (Mareddy, 2017).

Les métaux lourds et les produits chimiques provenant des eaux usées industrielles et municipales contaminent également les cours d'eau. Ces polluants sont toxiques pour la vie aquatique, le plus souvent en réduisant la durée de vie d'un organisme et sa capacité de se reproduire, et remontent la chaîne alimentaire à mesure que les prédateurs se nourrissent de proies. C'est ainsi que le thon et d'autres gros poissons accumulent de grandes quantités de toxines, comme le mercure (Gope and Saha, 2021).

Les écosystèmes marins sont également menacés par les débris marins, qui peuvent étrangler, étouffer et affamer les animaux. Une grande partie de ces débris solides, comme les sacs de plastique et les canettes de soda, sont emportés dans les égouts et les égouts pluviaux et finissent par se retrouver dans la mer. Les équipements de pêche abandonnés et d'autres types de débris sont responsables de la perte de plus de 200 différentes espèces marines (Bolón-Canedo et Alonso-Betanzos, 2018).

Pendant ce temps, l'acidification des océans rend plus difficile la survie des mollusques et des coraux. Bien qu'ils absorbent environ un quart de la pollution par le carbone créée chaque année par la combustion de combustibles fossiles, les océans deviennent plus acides. Ce processus rend la construction de coquillages pour les crustacés et d'autres espèces plus difficiles et peut avoir un impact sur le système nerveux des requins, des poissons-clowns et d'autres espèces marines (Bolón-Canedo et Alonso-Betanzos, 2018).

A.6 Procédés de traitement des polluants

Les différents processus de traitement des eaux usées sont classés dans quatre différentes catégories : traitement physique, traitement chimique, traitement physico-chimique et traitement biologique (Saravanan *et al.*, 2021).

A.6.1 Procédés physiques

Dans ce procédé, des méthodes physiques sont utilisées pour traiter les eaux usées. Des processus comme la filtration, la sédimentation, flottation et l'écumage sont utilisés pour éliminer les solides dont aucun composant chimique n'est impliqué dans ce processus (Englande, Krenkel and Shamas, 2015).

L'une des principales techniques de traitement physique des eaux usées comprend la sédimentation, qui consiste à suspendre les particules insolubles/lourdes d'une eau usée. Une fois que les solides insolubles se déposent au fond, ils peuvent être séparés de l'eau pure (Englande, Krenkel and Shamas, 2015).

Une autre technique efficace de traitement physique de l'eau comprend l'aération. Cette technique consiste à faire circuler l'air à travers l'eau pour lui fournir de l'oxygène. La filtration, la troisième méthode, est aussi considérée comme un procédé physique de traitement des eaux. Elle est utilisée pour filtrer tous les polluants contenant dans l'eau selon la taille des pores du filtre utilisé. Le filtre à sable est le filtre le plus couramment utilisé. La graisse trouvée à la surface de certaines eaux usées peut également être facilement enlevée par cette méthode (Englande, Krenkel and Shamas, 2015).

A.6.2 Procédés chimiques

Comme son nom l'indique, cette technique implique l'utilisation de produits chimiques. Le chlore, un produit chimique oxydant, est souvent utilisé afin d'éliminer les bactéries qui décomposent l'eau usée en y ajoutant des contaminants. Un autre agent oxydant utilisé pour purifier les eaux usées est l'ozone (Yargeau, 2012). La neutralisation est une technique où un acide ou une base est ajoutée pour amener l'eau à son pH naturel de 7 ou dans l'intervalle recommandé (Grangeiro *et al.*, 2019). Les produits chimiques empêchent également les bactéries de se reproduire dans l'eau, rendant ainsi l'eau pure (Gohil and Choudhury, 2018).

A.6.3 Procédés physico-chimiques

Le traitement physico-chimique est l'un des procédés de base les plus performants pour le traitement des eaux. Le traitement physico-chimique implique un assortiment de techniques qui peuvent être effectuées consécutivement dans une seule unité ou dans des unités séparées. Ces processus sont la coagulation, la floculation, la sédimentation, l'adsorption, la séparation membranaire, l'oxydation etc. (Gerba and Pepper, 2015).

A.6.4 Procédés biologiques

Dans ce traitement, plusieurs processus biologiques sont employés pour décomposer la matière organique présente dans les eaux usées, comme le savon, les huiles, les déchets humains, et les aliments. Dans le traitement biologique, les microorganismes métabolisent la matière organique dans les eaux usées (Gerba and Pepper, 2015). Un traitement secondaire est nécessaire pour éliminer les solides présents dans les eaux usées, mais certains nutriments dissous comme l'azote et le phosphore peuvent demeurer. Les traitements biologiques peuvent être divisés en trois catégories (Vogel, 2006):

- Traitement biologique aérobie : Les bactéries décomposent la matière organique, en présence d'oxygène, et la transforment en dioxyde de carbone pouvant être utilisé par les plantes.
- Traitement biologique anaérobie : Dans cette catégorie, la fermentation est utilisée pour la fermentation des déchets liquides ou solides à une température et pH spécifiques en absence d'oxygène.
- Compostage : C'est un type de procédé aérobie où les eaux usées sont traitées en les mélangeant à de la sciure ou à d'autres sources de carbone.

*Partie B : Processus de coagulation/floculation***B.1 Introduction**

Le procédé de coagulation/floculation est le processus le plus utilisé dans le traitement physico-chimique des eaux. Il implique l'utilisation de produits chimiques qui peuvent altérer l'état physique des particules colloïdales (particules très fines de taille $< 10 \mu\text{m}$), ce qui contribue à les rendre plus stables et coagulables pour un traitement ultérieur ou à des fins de filtration membranaire. Ces méthodes de traitement sont utilisées depuis plus d'un siècle en conjonction avec des méthodes de traitement biologique. Ces méthodes ont été utilisées avec succès pour le traitement des eaux usées, des eaux industrielles, et le conditionnement des boues d'eaux usées dans le cadre du prétraitement avec une efficacité de plus en plus élevée et à des faibles coûts. Le traitement physico-chimique peut avoir une influence considérable sur le potentiel de biodégradation des matières organiques dans les eaux usées (Arvanitoyannis and Kassaveti, 2008).

En pratique, l'efficacité du traitement dépend de plusieurs aspects et propriétés physico-chimiques de l'eau à traiter et de la taille des particules présentes. Les particules très fines de nature colloïdale qui ont une grande stabilité sont des contaminants importants et ne peuvent pas être éliminées par des techniques physiques ou chimiques. La raison de cette stabilité est que ces matières ont des charges de surface électrostatiques du même signe (généralement négatives). Cela indique que des forces répulsives sont créées entre eux, empêchant leur agrégation et leur sédimentation. Il s'est donc avéré impossible de les séparer par sédimentation ou flottation (procédés physiques). Il n'est pas possible de séparer ces solides par filtration puisqu'ils passent à travers n'importe quel filtre. Cependant, la séparation par des traitements physico-chimiques est possible. Le procédé de coagulation/floculation était généralement utilisé dans le traitement de l'eau pour diminuer ou éliminer la turbidité, la couleur, les matières en suspension et les agents pathogènes (Barrera-Díaz, Balderas-Hernández and Bilyeu, 2018).

Par conséquent, des tests de laboratoire sont systématiquement effectués pour déterminer les propriétés sur la base desquelles le processus de traitement global peut être personnalisé en termes de temps, types et dosage des produits chimiques, etc. (van Nieuwenhuijzen *et al.*, 2004)

B.2 Matières en suspension (MES) et particules colloïdales

Les solides sont présents dans l'eau sous trois formes principales : particules en suspension (ou dites matière en suspension notée MES), colloïdes et molécules dissoutes. Les particules en suspension, comme le sable, les matières végétales et les silts, gamme de taille allant de très grandes particules jusqu'à particules d'une dimension typique de 10 μm . Les particules colloïdales sont des particules très fines, allant généralement de 10 nm à 10 μm (Figure 1.1). Les molécules dissoutes sont présentes comme individuelles des molécules ou des ions (Koohestanian, Hosseini and Abbasian, 2008).

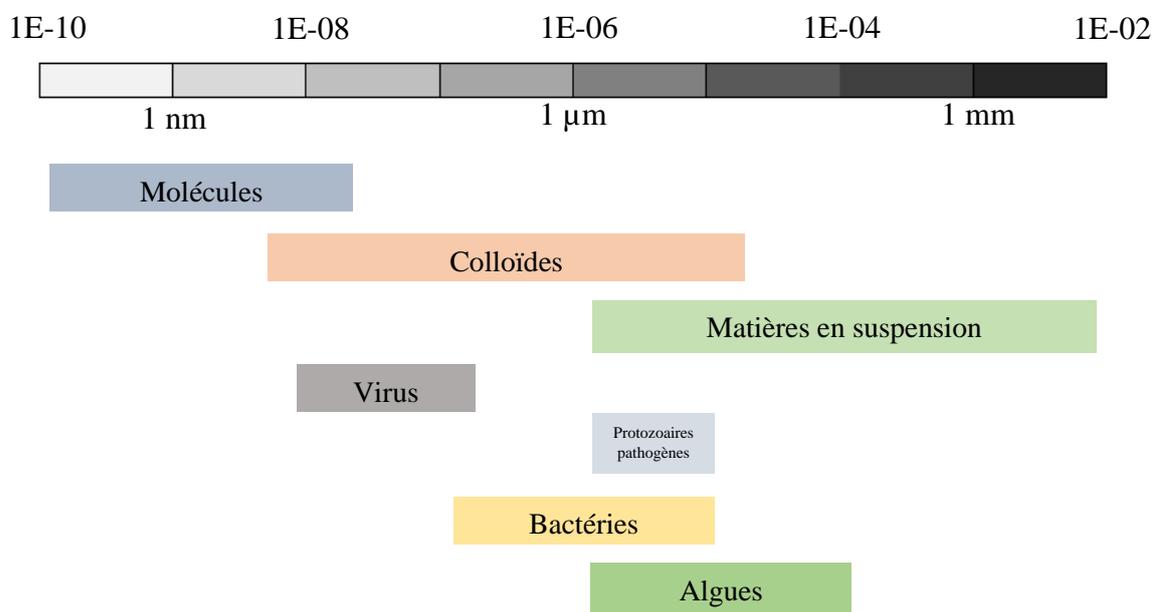


Figure 1.1 : Plage de taille des solides dans l'eau (Koohestanian, Hosseini and Abbasian, 2008)

B.2.1 Caractéristiques

Les matières en suspension, abrégées en MES, désignent les petites particules solides qui restent en suspension dans l'eau sous forme de colloïdes ou en raison du mouvement de l'eau. Ce paramètre est utilisé comme un indicateur de la qualité de l'eau. Les MES est un paramètre important, comme les différents polluants et les microorganismes pathogènes sont transportés à la surface des particules. Plus la taille des particules est petite, plus la surface totale par unité de masse de particules est grande, et plus la charge polluante qui est susceptible d'être transportée est élevée (Ismail, Khulbe and Matsuura, 2019).

B.2.2 Origine

Les matières en suspension sont soit d'origine naturelle, en lien avec les précipitations, soit d'origine anthropique et alors soutenue par les dépôts atmosphériques et/ou par les effluents des usines municipales et industrielles, urbains, agricoles, ou domestiques (Rosenwinkel *et al.*, 2001).

Les MES sont attachées d'une part à l'emploi des sols dont elles sont issues et à la teneur en phosphore résultante et d'autre part au mécanisme de leur transformation selon la saison ou bien les conditions climatiques et hydrologiques. Elles rassemblent l'ensemble des matières non dissoutes comprises en suspension dans les eaux de ruissellement. En outre, les MES et les solides transportées dans les cours d'eau dérivent de l'érosion de la surface extérieure des sols dû au mouvement de l'eau de ruissellement ou de pluie (Rosenwinkel *et al.*, 2001).

L'effet néfaste des matières en suspension est surtout mécanique, d'une part par réduction de la photosynthèse en formant une barrière prévenant la bonne pénétration de la lumière, d'autre part par colmatage des branchies des poissons. Les MES peuvent en plus être toxiques ou radiotoxiques par leurs caractéristiques physico-chimiques. Elles peuvent alors engendrer une réserve de pollution potentielle (Nemerow, 2007).

B.2.3 Affinité des particules colloïdales pour l'eau

Les particules colloïdales dans lesquels les composants dispersés présentent une affinité pour le milieu dispersant sont appelés lyophiles, tandis que ceux qui repoussent le dispersant sont appelés lyophobes. Les colloïdes lyophobiques sont caractérisés par l'absence de liens entre le dispersant et la phase dispersée. Quand le dispersant est l'eau, ces matières colloïdales sont appelées hydrophiles ou hydrophobes, respectivement (Moreno and Peinado, 2012).

Les colloïdes hydrophiles absorbent l'eau, gonflent et peuvent donner lieu à un type particulier de colloïde connu sous le nom de gel. Ailleurs, le liquide semble être totalement absorbé dans la phase dispersée. Un gel a l'apparence d'un solide et est gélatineux et élastique, comme la gélatine par exemple. Ces colloïdes sont généralement composés de macromolécules dispersées dans l'eau (Moreno and Peinado, 2012).

B.2.4 Stabilité des colloïdes dans l'eau

La stabilité des matières colloïdales est déterminée par les particules restant en suspension dans l'eau et dépend des forces d'interaction entre les particules. Il s'agit particulièrement des interactions électrostatiques et des forces Van der Waals, puisqu'elles contribuent toutes deux à l'énergie libre globale du système (Moreno and Peinado, 2012).

Un colloïde est stable si l'énergie d'interaction due aux forces d'attraction entre les particules colloïdales est inférieure à kT , où k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Si c'est le cas, les particules colloïdales se repousseront ou aura une faible attraction, et les particules resteront en suspension (Figure 1.2) (Rakshit, Naskar and Moulik, 2021).

Si l'énergie d'interaction est supérieure à kT , les forces d'attraction prévaudront et les particules colloïdales commenceront à s'agglomérer. Ce processus est généralement appelé agrégation, mais aussi floculation, coagulation ou précipitation. Bien que ces termes soient souvent élaborés d'une manière interchangeable, mais pour d'autres définitions, ils ont des significations différentes. En revanche, la coagulation peut être utilisée afin de décrire une agrégation irréversible et permanente où les forces qui maintiennent les particules conjointement sont plus fortes que toutes les forces externes engendrées par l'agitation ou le mixage. La floculation peut être utilisée pour décrire l'agrégation réversible impliquant des forces d'attraction plus faibles, et l'agrégat est généralement appelé floc. Cependant, le terme précipitation est généralement réservé pour décrire un changement de phase d'une dispersion colloïdale à un solide (précipité) après une perturbation. L'agrégation provoque la sédimentation ou la crémation, donc le colloïde est instable : si l'un de ces processus se produit, le colloïde ne sera plus une suspension (Rakshit, Naskar and Moulik, 2021).

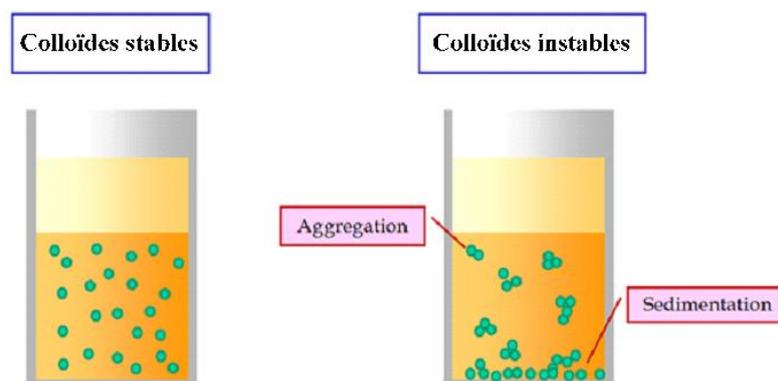


Figure 1.2 : Exemples de dispersion colloïdale stable et instable (Rakshit, Naskar and Moulik, 2021).

B.3 Processus de coagulation

La coagulation est un processus d'agglomération des particules colloïdales, utilisant des produits chimiques tels que le sulfate d'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium, etc. ont été utilisés dans le passé pour le traitement des eaux usées de distillerie. La coagulation est obtenue par différents mécanismes tels que la compression de la couche ionique, adsorption et neutralisation de la charge, emprisonnement-précipitation des particules et le pontage inter-particule, ce qui réduit le potentiel Zeta et par conséquent diminue les forces répulsives entre les particules colloïdales chargées négativement. Récemment, il est utilisé même des coagulants naturels appelés biocoagulants comme le *Moringa oleifera*, le *Cactus* et le *Tanfloc* (Sorokhaibam and Ahmaruzzaman, 2014).

B.3.1 Compression de la double couche

Dans ce mécanisme, des agents coagulants (ions) normalement en forte concentration sont ajoutés au système quand des ions de charge similaire (charge négative) des coagulants sont repoussés, mais les ions chargés positivement sont attirés par la charge initiale des matières colloïdales, entraînant la compression de la double couche diffuse. De ce fait, la diminution de la double couche diffuse avec une forte concentration de contre ions des coagulants engendre une surmontée de la barrière énergétique d'un système colloïdal, et éventuellement sa déstabilisation. La coagulation augmente avec la charge de l'ion coagulant ($Al^{3+} > Ca^{2+}$) (Pal, 2015; Rakshit, Naskar and Moulik, 2021).

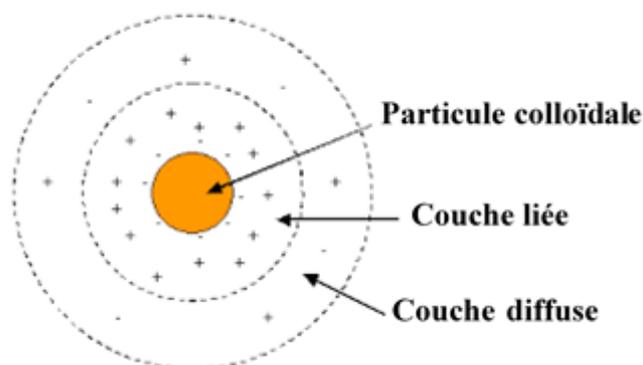


Figure 1.3 : Double couche électronique (Rakshit, Naskar and Moulik, 2021).

B.3.2 Adsorption et neutralisation des charges

Dans ce cas, la neutralisation de la charge des particules colloïdales est réalisée par l'addition des molécules de charge opposée qui s'adsorbent sur la surface extérieure des particules colloïdales. L'ajout excessif de telles molécules (coagulant) peut engendrer la restabilisation du système par les charges résiduelles des molécules ajoutées après avoir neutralisé les charges initiales des particules colloïdales (Pal, 2015).

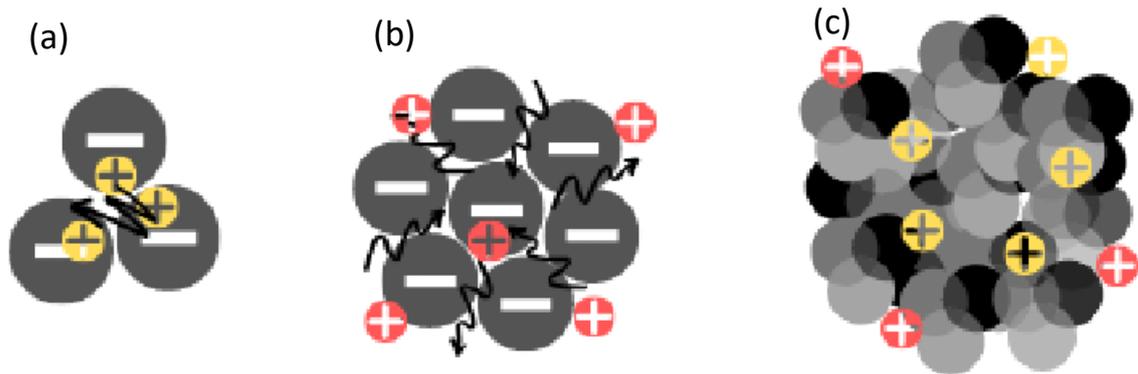


Figure 1.4 : Illustration de (a) neutralisation de charge, (b) pontage et adsorption, et (c) floculation des particules (Zheng *et al.*, 2017).

B.3.3 Piégeage-précipitation des particules

Dans ce mécanisme, les sels métalliques ajoutés tels que le sulfate d'aluminium, les chlorures ferriques, les oxydes de calcium, et ainsi de suite se précipitent sous forme d'hydroxydes, dans lesquels les particules colloïdales s'emprisonnent et se précipitent (Pal, 2015; Dongyu *et al.*, 2018).

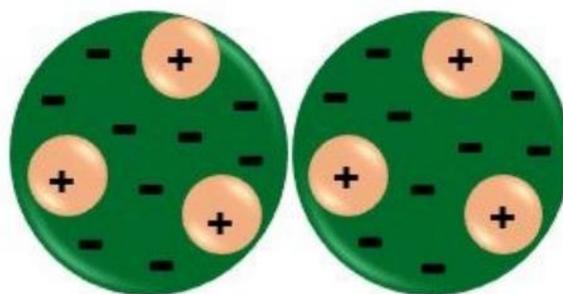


Figure 1.5 : Piégeage des particules colloïdales (Koshani, Tavakolian and Van De Ven, 2020).

B.3.4 Pontage inter-particule

Ce mécanisme a été proposé par Lamer en 1963, où les molécules polymériques chargées en longue chaîne sont ajoutées à un système colloïdal (eau à traiter). Ce mécanisme est basé sur la théorie qu'une extrémité chargée de la molécule de polymère se fixe à un site d'une particule colloïdale et l'autre bout s'étend à la solution en vrac. Si l'autre extrémité se fixe à un autre colloïde, donc un pont efficace entre deux particules colloïdales a eu lieu, ce qui entraîne leur précipitation ensemble (Pal, 2015; Koshani, Tavakolian and Van De Ven, 2020).

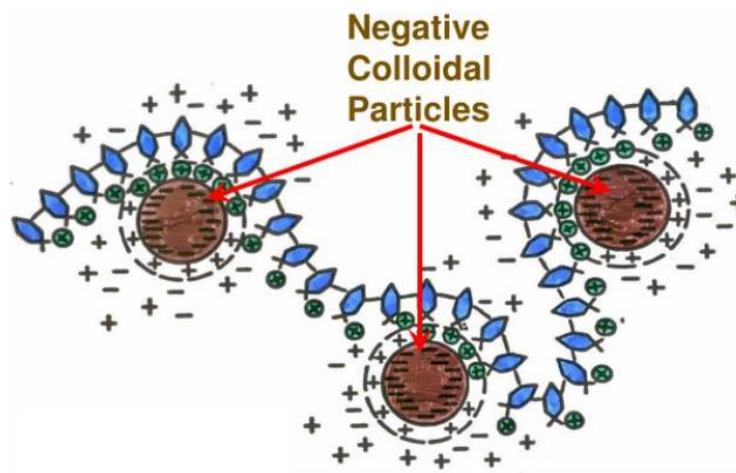


Figure 1.6 : Pontage entre les particules colloïdales (Koshani, Tavakolian and Van De Ven, 2020).

B.4 Processus de floculation

La floculation est un procédé de traitement de l'eau où les matières en suspension et les particules colloïdales forment de plus grandes particules, appelées macroflocs à éliminer de l'eau. Ce processus peut se produire spontanément, ou avec l'aide de produits chimiques. Ces composés chimiques sont caractérisés par un poids moléculaire élevé comme des polymères (polyélectrolyte, acide poly-glutamique, chlorure de polyaluminium, chitosane, etc.) qui permettent l'agglomération des particules colloïdales (Huck and Sozański, 2011).

B.5 Paramètres influençant la coagulation/floculation

Les facteurs influençant la coagulation/floculation sont, entre autres, la qualité de l'effluent, le dosage et le type de coagulant, le pH, la température et la vitesse et temps d'agitation. La source, la charge de composition, la taille, la forme et la densité des

particules en suspension varient considérablement. L'application correcte des processus de coagulation/floculation et la sélection des coagulants sont en fonction de la compréhension de l'interaction entre ces paramètres. Il est impératif que les facteurs prenants concernés comprennent parfaitement les aspects techniques liés aux tests des coagulants pour le traitement de l'eau. Les paramètres influençant la coagulation/floculation sont divisés sur deux catégories : contrôlables et non-contrôlables (Alshikh, 2007; Saritha, Srinivas and Srikanth Vuppala, 2017).

B.5.1 Paramètres non-contrôlables

Les paramètres non-contrôlés peuvent se référer principalement aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau usée à traiter (parfois appelée la nature de l'eau brute). Les techniques de traitement, les produits chimiques utilisés et les concentrations peuvent avoir des résultats différents lorsqu'ils sont appliqués aux différents effluents. Les principales propriétés communes à tous les types des rejets sont (Alshikh, 2007):

a- Alcalinité de l'eau

Par définition, l'alcalinité est la mesure de la capacité de tamponnage de l'eau pour neutraliser une solution acide ajoutée à l'eau. L'alcalinité peut faire référence à la présence du carbonate (CO_3^{2-}), de bicarbonate (HCO_3^-) et aussi de l'hydroxyde (OH^-). Elle est mesurée en mg CaCO_3/L . L'alcalinité est essentielle pour que la réaction avec le coagulant, sulfate d'aluminium par exemple, se produise et permet au processus de coagulation. Au cours du processus de coagulation/floculation, l'alcalinité est consommée par les coagulants. Comme la plupart des coagulants chimiques sont de nature acide, l'alcalinité est consommée et le pH diminue pour deux raisons, la consommation de bicarbonate et la formation de l'acide carbonique comme le montre la réaction ci-dessous. Les eaux naturelles, municipales ou industrielles ont des alcalinités différentes; par conséquent, l'efficacité de la réaction chimique du produit qui a lieu peut varier en conséquence (Alshikh, 2007).



b- pH de l'eau

Le pH joue un rôle fondamental dans la cinétique de la réaction de coagulation ; la plupart des installations de traitement des eaux utilisant les coagulants chimiques ajustent le pH de

l'eau brute en ajoutant des solutions acides ou du CO₂. Des valeurs de pH inférieures, entre 5.5 et 7.5, peuvent être utilisées pour conserver l'hydroxyle positif -les espèces hydrolysées du coagulant chimique dans l'eau coagulée.

Des valeurs de pH plus élevées donneraient une chance aux sels hydroxydes de se former et de précipiter. De là, les valeurs de pH peuvent imposer le mécanisme de coagulation en question. Généralement, il n'est pas permis d'avoir un pH final de l'eau traitée bien inférieur à 6.5 pour éviter les problèmes causés par l'acidité de l'eau. En revanche, le pH de l'eau brute peut être ajusté avant procéder au traitement par le processus de coagulation/floculation, mais il ne peut pas être contrôlé pendant la réaction (Alshikh, 2007).

c- Turbidité

La turbidité est la mesure de la clarté relative de l'eau causée par les matières en suspension, comme l'argile, le silt et la matière organique et inorganique finement divisée. En plus, elle peut inclure les organismes biologiques comme les algues, le zooplancton, les cyanobactéries, et les filaments. Il est recommandé de réduire la turbidité et la rendre aussi faible que possible, selon le type de traitement, technologie utilisée et la destination de l'eau traitée. La turbidité n'est pas une mesure directe de la concentration de matières en suspension dans l'eau, mais elle est plutôt la mesure de l'impact de diffusion de lumière causé par ces particules. Puisque plusieurs paramètres affectent l'intensité de la diffusion de la lumière, tels que la taille, la distribution, la forme, indice de réfractaire et la capacité d'adsorption des particules, ils pourraient changer sa valeur de mesure (Alshikh, 2007).

La turbidité est un bon indicateur de la qualité de l'eau. Les espèces causant la turbidité pourraient avoir des différentes conséquences sur la qualité de l'eau brute ; particules inorganiques comme le silt, l'argile et les précipitants naturels, par exemple CaCO₃, MnO₂, Fe₂O₃, peuvent augmenter ou diminuer le pH et l'alcalinité de l'eau usée, et être des sources de micronutriments et influencer sur le Zeta potentiel. Bien que les espèces organiques ainsi que les débris d'animaux et les substances humiques, pourraient être des sources et de la nourriture pour les micro-organismes, donne un goût et une odeur, servir de précurseurs pour la formation du chlore ou composés ozonisés, peuvent former des complexes avec des éléments toxiques, affectent le pH et enfin pourrait protéger les matières colloïdales. La présence de matière organique dans l'eau peut entraîner une forte demande de désinfectant, une augmentation de plusieurs caractéristiques de l'eau comme

la demande chimique de l'oxygène (DCO) et la demande biochimique de l'oxygène (DBO), et comme résultat une dose élevée de coagulant sera nécessaire et une réduction du temps d'exécution du filtre aura lieu (Alshikh, 2007).

d- Distribution des particules et densité de charge

Les propriétés des solides, telles que la forme, la taille, la densité, la porosité et la densité de charge peuvent influencer leurs interactions avec les coagulants utilisés. Parmi ceux-ci, la taille pourrait être considérée un paramètre clé pour la stabilisation des matières colloïdales dans les eaux. L'efficacité de l'élimination des particules peut être contrôlée à l'aide de plusieurs techniques de mesure telles que la turbidité, la conductivité et le comptage de particules. Les instruments actuels peuvent analyser les particules de gamme nanométrique en indiquant la nature et distribution complètes des particules. Cela peut aider à élaborer le type de traitement et coagulant(s) à utiliser (Alshikh, 2007).

e- Température

Les rejets industriels ont des températures différentes selon la nature du procédé et la raison d'utilisation de l'eau. Ainsi que les eaux brutes des rivières et des lacs subissent des changements de température au cours de l'année selon la saison. Cela peut avoir un impact direct sur les différentes caractéristiques de l'eau en particulier la densité, la viscosité et le potentiel Zeta. Les gammes de température sont classées comme le suivant (Alshikh, 2007):

- Température inférieure à 4 °C (eau froide)
- Température entre 4 °C et 14 °C (eau tiède)
- Température supérieure à 15 °C (eau chaude)

B.5.2 Paramètres contrôlables

Contrairement, ces paramètres sont contrôlables soit avant ou pendant dl traitement et peuvent donc être manipulés pour contrôler tout changement dans les caractéristiques de l'eau usée.

a- Concentration du coagulant

Quel que soit le type ou la nature du coagulant utilisé, la concentration peut être augmentée ou diminuée selon le type et la valeur de turbidité et d'autres paramètres de l'effluents. La tendance commune est l'augmentation de la dose avec l'augmentation de la turbidité et la

diminution de la température. Mais une dose excessive de coagulant va engendrer diminution de l'élimination de la turbidité. De plus, une plus grande quantité de coagulants produit l'effet négatif de la production de boues supplémentaires devant être traitées ultérieurement (Alshikh, 2007).

b- Vitesse d'agitation de coagulation

L'importance de la vitesse d'agitation et de son effet sur le processus de coagulation-floculation est souvent dissimulée par le surdosage chimique dans les stations de traitement des eaux. Ce paramètre peut jouer un rôle important dans le processus de coagulation-floculation en raison que les opérateurs peuvent manipuler ou changer la vitesse et le temps de mixage, par conséquent l'énergie transmise à l'eau brute. La vitesse d'agitation rapide fournit l'énergie cinétique nécessaire pour les particules afin de surmonter la barrière énergétique et permettre la collision entre les particules colloïdales (Alshikh, 2007).

Plusieurs temps d'agitation peuvent être élaborés pendant le mixage rapide (coagulation), allant de 0.5 à 5.0 minutes. Pendant le mixage rapide, non seulement la dispersion de coagulant dans l'eau usée est effectuée, mais aussi le stade initial de collisions des particules aura lieu et par suite la formation des agrégats. Il convient d'illustrer que pour chaque ensemble de conditions opératoires, il existe une intensité de mixage rapide optimale. Une relation se développe entre le gradient de vitesse (valeur G) et la vitesse d'agitation comme indiqué dans l'équation suivante (Alshikh, 2007):

$$G = aS^b \quad (1.1)$$

Où G est le gradient de vitesse (sec^{-1}); S est la vitesse d'agitation en (tr/min); a et b sont des constantes et elles sont dépendantes de la température, et dépendent de la forme géométrique de la tige d'agitation. L'équation ci-dessus concerne une tige d'agitation à deux lames.

Une valeur de G comprise entre 300 et 1000 sec^{-1} est considérée comme valeur optimale en utilisant des polymères cationiques comme coagulants ; tandis que la valeur de 1000 sec^{-1} est recommandée quand le sulfate d'aluminium est utilisé en combinaison avec un polymère cationique.

c- Vitesse d'agitation de floculation

La floculation est souvent référée à la succession de collisions des colloïdes et/ou microflocs déstabilisés qui sont nécessaires pour la formation des macroflocs. Dans cette

étape, les mécanismes de balayage et pontage des floccs auront lieu ; pour cela, la vitesse d'agitation de floculation est différente et inférieure à celle de coagulation. Des valeurs de G entre 10 et 60 sec^{-1} sont considérées comme valeur typique dans ce stage de traitement. Cela implique une faible vitesse d'agitation, ce qui permet aux microflocs de se développer en macroflocs, le développement de pontage entre les macroflocs en maintenant les floccs à la plus grande taille possible. Le choix du régime de mixage approprié par les stations de traitement peut améliorer le processus de coagulation/floculation (Alshikh, 2007).

d- Type d'agitation

L'agitation dans le procédé de coagulation/floculation peut être modifiée soit en changeant le type de mixeur ou en changeant le mode d'agitation en termes de temps de et d'intensité. Les chercheurs ont découvert que la forme géométrique des hélices des agitateurs joue un rôle important dans le processus de floculation, tandis que d'autres ont prouvé que la cinétique de floculation dépend du type des mixeurs, qui peut s'expliquer par la relation entre la forme de l'agitateur et valeur G illustrée dans l'équation (1.1) (Alshikh, 2007).

e- Temps de séjour

Le temps de séjour ou rétention est défini par l'équation suivante (Alshikh, 2007):

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (1.2)$$

Où V est le volume du bassin, et Q est le débit volumétrique entrant dans le bassin. Dans un traitement par le processus de coagulation/floculation en mode continue soit à l'échelle pilote ou à grande échelle, la géométrie physique des bassins ne peut pas être modifiée. Donc, l'augmentation du temps de rétention ne peut être faite que par réduction des charges hydrauliques pour l'usine. La capacité de production sera affectée, mais parfois il est nécessaire de prendre une telle mesure afin de respecter les spécifications requises pour les eaux d'effluent et se conformer aux règlements. Dans un laboratoire, en utilisant un Jar test, le temps de séjour peut être contrôlé et optimisé afin d'améliorer l'efficacité de traitement (Alshikh, 2007).

Partie C : Coagulants et flocculants

C.1 Introduction

La compréhension de la chimie aqueuse après l'ajout des coagulants et flocculants à l'eau brute est considérée comme un paramètre clé pour l'évaluation de la performance des produits utilisés. Les sels métalliques, comme le sulfate d'aluminium et chlorure de fer, et les polymères anioniques sont des coagulants et flocculants traditionnels. Après l'ajout des coagulants chimiques au système, ils sont dissouts et injectés sous forme liquide. La majorité des stations de traitement des eaux utilise le sulfate d'aluminium comme coagulant synthétique et le polyélectrolyte comme flocculant en raison de leur disponibilité, de leur faible coût, et de leur rendement en termes d'élimination de la turbidité. Récemment, l'utilisation de quelques coagulants et/ou flocculants naturels a montré une meilleure performance surtout pour les eaux usées tièdes et froides (Alshikh, 2007).

C.2 Coagulants

Les différents coagulants utilisés pour le traitement des eaux usées industrielles ou municipales sont classés en deux catégories selon leur nature :

- Coagulants chimiques
- Coagulants naturels (biocoagulants)

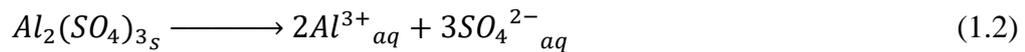
C.2.1 Coagulants chimiques

Les coagulants tels que le sulfate d'aluminium, le sulfate ferrique et le polyélectrolyte cationique agissent tous en diminuant le potentiel Zeta du système colloïdal à une valeur suffisamment faible pour que les particules colloïdales entrent en collision et se coalisent ensuite sous l'influence d'une lente agitation. Les polyélectrolytes anioniques et non-ioniques peuvent largement faciliter la construction de particules flocculées beaucoup plus grosses qui se déposeront plus rapidement et produiront un effluent moins turbide. De cette façon, les polyélectrolytes anioniques et non-ioniques sont appelés « aides-coagulants » ou « coagulants auxiliaires » (Ranade and Bhandari, 2014).

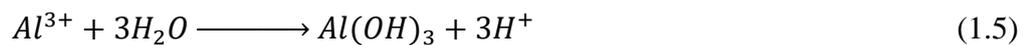
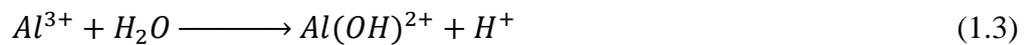
Lorsque le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) se dissout dans l'eau, une partie de l'aluminium passe en solution véritable comme ion d'aluminium trivalent, Al^{3+} . S'il y a

des particules colloïdales avec une charge de surface négative, les ions d'aluminium trivalent, ainsi que d'autres espèces d'aluminium comme $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$, seront attirés par ces surfaces chargées négativement et élimineront la charge de surface négative, ce qui veut dire qu'ils vont supprimer le potentiel Zeta. Les réactions de sulfate d'aluminium dans l'eau sont très complexes et difficiles à décrire ; mais, les réactions principales peuvent être résumées comme suit (Alshikh, 2007):

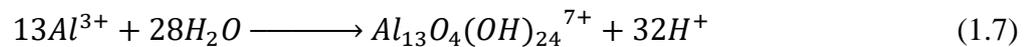
- Dissolution :



- Hydrolyse :



- Polymérisation :



D'autres sels métalliques qui se dissolvent pour produire des ions trivalents, tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate ferrique, et le chlorure ferrique, coagulent des suspensions colloïdales avec un rendement similaire à celui de sulfate d'aluminium.

Les sels produisant des ions divalents après dissolution, comme le sulfate de manganèse ou le chlorure de calcium, ont également un effet de réduction du potentiel Zeta et de la coagulation éventuelle, mais avec une efficacité bien inférieure à la différence de charge ionique pourrait indiquer.

D'autres coagulants chimiques sont largement utilisés pour le traitement des eaux usées, comme le polychlorure d'aluminium (PAC). Les espèces prédominantes dans le PAC commercial sont principalement $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ puis $Al(H_2O)_6^{3+}$ et sous forme colloïdale $Al(OH)_3$. Selon les espèces qui dominent ce coagulant, le PAC peut performer selon un des mécanismes de déstabilisation connus et cités dans les sections précédentes. Par exemple, si $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ est l'espèce dominante, alors la déstabilisation se fait par la

neutralisation de la charge, tandis que si $\text{Al}(\text{OH})_3$ domine, puis piégeage et précipitation des particules aura lieu. Même le pontage peut également être effectué si le poids moléculaire du PAC est élevé (Wang *et al.*, 2021).

Pour déterminer les concentrations optimales des coagulants, l'expérimentation en laboratoire est toujours nécessaire. Aucune caractéristique, substance ou propriété des eaux usées ne peut être mesurée et ensuite utilisée comme indicateur de la quantité de coagulant nécessaire. Il n'y a pas un autre moyen que le « Jar Test » (Woodard & Curran, Inc., 2006).

C.2.2 Coagulants naturels

Les coagulants naturels, ou dites biocoagulants, ont gagné une popularité dans domaine de traitement de l'eau et les eaux usées industrielles en raison de leur avantage sur les coagulants chimiques. Les coagulants naturels sont dérivés de végétaux (que ce soit plante ou non), d'animaux ou de microorganismes. Maintenant, plusieurs coagulants efficaces qui sont d'origine végétale sont identifiés. Les coagulants les plus communs comprennent *Moringa oleifera*, *Hibiscus sabdariffa* (graines de Roselle), *Dolichos lablab* (Haricot hyacinthe), semences *Nirmali*, graines de pastèque et des espèces de cactus. Les inconvénients des coagulants chimiques a conduit à la recherche des coagulants alternatifs d'une source naturelle écologique et durable dans leur utilisation et leur production. Les principaux avantages des coagulants naturels sont renouvelables, biodégradables, non-toxiques et rentables en termes de coût. Malgré beaucoup d'études ont prouvé l'efficacité des biocoagulants dans les applications de traitement des eaux usées. Cependant, leur utilisation à l'échelle industrielle est encore timide (Patel and Vashi, 2015).

Les biocoagulants contiennent des groupes fonctionnels qui contribuent à la charge de surface. Le poids moléculaire du coagulant naturel est très important pour le pontage des particules. Si le poids moléculaire du biocoagulant est plus élevé, il peut former des ponts solides avec les particules colloïdales et il conduit à la formation de floccs forts et éventuellement l'amélioration de la sédimentation (Ang *et al.*, 2020).

Les coagulants naturels sont composés de glucides (ou carbohydrates), de protéines et de lipides. Les principaux éléments constitutifs sont le polymère des polysaccharides et des acides aminés. Selon les recherches antérieures, les principaux mécanismes régissant l'activité de la coagulation sont la neutralisation de la charge et le pontage des polymères. Les coagulants naturels ont des mécanismes d'action différents, comme le montre tableau 1.1 (Wibowo and Nurcahyo, 2021).

D'après le tableau 1.1, la *chitine* est un biopolymère de type cellulose que l'on trouve dans les champignons, les invertébrés marins, les levures et les insectes. Le *chitosan* est formé par la désacidylation de la *chitine* (Abu Hassan, Tan and Zainon Noor, 2009; Saranya, Ramesh and Gandhimathi, 2014). Il est efficace dans les eaux froides à de faibles concentrations, produisant moins de boues et de boues dégradées par les microorganismes. La neutralisation de la charge (groupe aminé chargé positivement) et le pontage sont les deux mécanismes de coagulation identifiés. Le *chitosan* peut remplacer les sels métalliques et les polyélectrolytes synthétiques utilisés dans le traitement des eaux usées (Nechita, 2017). *Chitosan* a une forte teneur en groupes aminés. Il fournit une charge cationique aux pH acides, soutient la déstabilisation de la suspension colloïdale, et favorise un dépôt rapide, grand floc. Étant donné que le *chitosan* est un polymère de longue chaîne à charges positives, il peut également coaguler des particules et des matières colloïdales à charge négative par adsorption et floculation hydrophobe (Wibowo and Nurcahyo, 2021). Les extraits de graines de *Nirmali* (*Strychnos potatorum*) sont des polyélectrolytes anioniques. Il peut déstabiliser les particules dans l'eau via des ponts chimiques inter-particules.

Tableau 1.1 : Résumé des groupes fonctionnels et les mécanismes de coagulation pour les coagulants naturels

Biocoagulant	Source d'extraction	Mécanisme	Groupes fonctionnels	Références
<i>Moringa oleifera</i>	Feuilles, fleurs, graines, racines, écorce	Adsorption et neutralisation de charge	Amidon, protéine cationique, acides gras, composés amines phénoliques, glucose, composés alcooliques, et groupes carboxylates	(Kumar, Othman and Asharuddin, 2017; Kurniawan <i>et al.</i> , 2020)
<i>Nirmali (Strychnos potatorum)</i>	Graines	Pontage inter-particules	Galactane et galactomannan	(Vijayaraghavan, Sivakumar and Kumar, 2011)
<i>Cactus</i>	Coussinets de cactus	Adsorption et pontage	D-xylose, acide galacturonique, l-arabinose, l-rhamnose, et d-galactose.	(Yin, 2010; Vijayaraghavan, Sivakumar and Kumar, 2011)
<i>Chitosan</i>	Champignons, marins invertébrés, levures	Neutralisation de charge et pontage	N-acétyle-D-glucosamine (unité acétylée), β -(1-4)- D-glucosamine liée (unité désacétylée)	(Saranya, Ramesh and Gandhimathi, 2014)
<i>Tannins</i>	Castanea, Acacia, ou Schinopsis	Adsorption et neutralisation de charge	Composés de polyphénol	(Yin, 2010; Vijayaraghavan, Sivakumar and Kumar, 2011)

L'extrait de graines *Nirmali* contient des lipides, des glucides et des alcaloïdes. Les groupes hydroxyles trouvés dans la chaîne de polymères fournissent des sites d'adsorption pour former des ponts chimiques (Yin, 2010; Theodoro *et al.*, 2013) et $-\text{COOH}$ et les groupes de surface libres $-\text{OH}$ augmentent la capacité de coagulation (Yin, 2010). Les mélanges de polysaccharides de galactanii et de galactomannani extraits des graines de *Strychnos potatorum* peuvent réduire la turbidité jusqu'à 80 % (Kumar *et al.*, 2016). Selon l'étude réalisée par Nonfodji *et al.*, 2020, les extraits de *Moringa* sont constitués de protéines coagulantes cationiques solubles dans l'eau. L'activité de coagulation est réalisée par le mécanisme de neutralisation et d'adsorption de la charge (Theodoro *et al.*, 2013; Nonfodji *et al.*, 2020). Les *tanins* sont des métabolites secondaires des plantes, produits à partir des écorces, des feuilles, des fruits et des graines considérés comme un coagulant naturel potentiel pour le traitement de l'eau et des eaux usées (Grenda *et al.*, 2020). Ces composés polyphénols sont obtenus à partir de *Castanea*, *Acacia* ou *Schinopsis*. Les *tanins* contiennent des groupes phénoliques de nature anionique. Ces groupes phénoliques peuvent avoir une déprotonation et former une résonance stabilisée au phénoxyde, ce qui permet la coagulation (Yin, 2010). L'efficacité du *tanin* en tant que coagulant respectueux de l'environnement dépend de la structure chimique de leurs extraits et de leur degré de modification. Si davantage de groupes phénoliques sont disponibles dans une structure tannique, la capacité de coagulation augmentera (Yin, 2010). La capacité élevée de coagulation du *cactus* est due à la présence de mucilage. Il suppose que ce sont des glucides collants et complexes. Les coussinets de *cactus* de surface ont une capacité de rétention d'eau élevée. Le mucilage du *cactus* est constitué d'acide galacturonique, de galactose, d'arabinose, de xylose et d'irhamnose. Il est stocké dans les parties internes et externes du cactus (Theodoro *et al.*, 2013). Selon Miller *et al.*, 2008, la coagulation des mucilages du *cactus* se produit en formant des ponts chimiques par des liaisons hydrogène ou des interactions dipolaires. L'acide polygalacturonique présent dans les mucilages est responsable de la formation de ponts chimiques (Miller *et al.*, 2008). La structure de l'acide polygalacturonique se composait d'une chaîne anionique, la chimisorption est impliquée entre les particules chargées et les groupes $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$ en raison de leur déprotonation partielle dans des solutions aqueuses (Theodoro *et al.*, 2013).

C.3 Flocculants

La fonction principale d'un flocculant est de faire coller les particules en suspension très fortement après être entré en contact (après l'étape de coagulation). L'effet est obtenu par

l'utilisation de polymères de très grande masse, capables de former des ponts moléculaires entre les surfaces adjacentes. Les flocculants chimiques sont très efficaces et largement utilisés dans l'industrie. Des flocculants inorganiques ou des flocculants organiques polymériques peuvent aussi être utilisés. Pour une utilisation à grande échelle, un flocculant doit répondre à certaines exigences clés : il doit être efficace, relativement de faible coût, sans danger pour l'environnement et facilement disponible. Seuls certains flocculants inorganiques par exemple, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, en tant que coagulant et flocculant, répondent à tous ces critères. De nombreux autres flocculants organiques efficaces ont été mis au point, mais aucun n'est aussi moins cher que les sels inorganiques couramment utilisés (Chatsungnoen and Chisti, 2019).

C.3.1 Flocculants organiques

Les flocculants organiques sont principalement des polymères. Ils peuvent être des polyélectrolytes, c'est-à-dire des polymères porteurs d'une charge anionique ou cationique, ou de polymères non ioniques non chargés. Ils peuvent être synthétiques ou naturels. Les polyélectrolytes naturels comprennent l'amidon cationique polysaccharidique, le chitosan (polymère cationique) et l'acide poly- γ -glutamique polypeptide (polymère cationique). Parmi les polyélectrolytes synthétiques, les polyacrylamides (cationiques ou anioniques) sont largement utilisés. Les polyélectrolytes agissent en combinant la neutralisation de la charge de surface des cellules et le pontage des particules pour former des floccs (Ajao *et al.*, 2018).

L'efficacité des flocculants polyélectrolytes est influencée par les facteurs suivants : la masse moléculaire ou la longueur de chaîne du polymère ; la densité de charge sur la molécule ; la dose utilisée ; la concentration de biomasse ; la force ionique et le pH de solution ; et le mixage dans le fluide. Les polyélectrolytes de poids moléculaire élevé (polymères à chaîne plus longue) sont de meilleurs agents de pontage. Une densité de charge élevée tend à déplier la molécule de polymère, ce qui améliore sa capacité à neutraliser la charge de surface sur les particules en suspension et sa performance de pontage (Niaounakis and Halvadakis, 2006; Ajao *et al.*, 2018).

Les polyélectrolytes cationiques tels que le chitosane peuvent induire une flocculation efficace des particules colloïdales dans l'eau usée douces à de faibles doses. Une dose de chitosane de l'ordre de 1 à 10 mg/L peut être très efficace. L'efficacité de flocculation diminue dans les milieux plus salins, car dans ces milieux, la molécule du polymère a

tendance à se replier sur elle-même, ce qui nécessite un dosage plus élevé. L'efficacité de flocculation des polymères cationiques tels que le chitosane dépend fortement du pH, dont un pH de 7 étant optimal pour la flocculation dans des milieux à faible salinité. Yang et al. (2011) ont examinés plus en détail les flocculants à base de chitosane (Yang *et al.*, 2011).

C.3.2 Flocculants inorganiques

Les sels inorganiques des métaux multivalents sont des flocculants efficaces comme étant des coagulants performants. Les flocculants à base d'aluminium comprennent le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium, le chlorohydrate d'aluminium et le chlorure de polyaluminium. Les flocculants à base de fer comprennent le chlorure ferrique, le sulfate ferrique, le sulfate ferreux et le sulfate de chlorure ferrique. Une dose élevée du flocculant inorganique est généralement nécessaire pour la flocculation des particules en suspension dans un milieu de forte concentration ionique comparativement à la concentration nécessaire pour la flocculation dans un milieu d'eau douce. Les sels d'aluminium sont généralement des flocculants plus efficaces que les sels ferriques et de zinc en raison que le faible rayon ionique de l'aluminium entraîne une densité de charge de surface plus élevée. Les rayons ioniques (nm) de certains cations métalliques d'intérêt commun sont les suivants : 0.053 pour Al^{3+} , 0.100 pour Ca^{2+} , 0.077 pour Fe^{2+} , 0.069 pour Fe^{3+} , 0.072 pour Mg^{2+} , et 0.074 pour Zn^{2+} (Chatsungnoen and Chisti, 2019).

Une combinaison de flocculants est parfois plus efficace que l'utilisation d'un seul flocculant. Par exemple, dans la flocculation d'*Isochrysis galbana*, la combinaison d'un polyélectrolyte organique (chitosane) et d'un sel inorganique (chlorure ferrique) était plus efficace que l'utilisation d'un de ces flocculants (Chatsungnoen and Chisti, 2019). Le degré global de flocculation a été amélioré et le dosage du flocculant inorganique a été réduit en utilisant les deux flocculants ensemble. De même, Danquah et al. (2009) ont utilisé une combinaison d'un polyélectrolyte cationique synthétique de poids moléculaire élevé et d'un sel inorganique (sulfate d'aluminium). Certaines études d'évaluation du cycle de vie suggèrent que les flocculants inorganiques comme le chlorure ferrique peuvent avoir un impact environnemental global plus faible que les polyélectrolytes organiques (Danquah *et al.*, 2009).

*Partie D : Traitement et gestion des boues de coagulation***D.1 Introduction**

Le processus de traitement de l'eau et des eaux usées entraîne la formation de différents types de dépôts, dont l'utilisation pose un problème important. La quantité de boues est variable et dépend du volume d'eau ou d'eaux usées traitées, qualité de son contenu, intensité de la couleur, doses de coagulants et beaucoup d'autres paramètres. Une station classique de traitement de l'eau produit environ 100000 tonnes/an de boues. A l'échelle mondiale, une production quotidienne de boues de coagulation dépasse le 10000 tonnes (Łukasiewicz, 2016).

Les boues de coagulation sont considérées comme des déchets industriels et, à ce titre, ces rejets ne doivent pas être jetés directement dans l'environnement. L'élimination de la boue de coagulation est préoccupante dans diverses régions du monde, principalement en raison de sa toxicité pour les poissons, les eaux douces, les algues, les protozoaires et les bactéries marines. De plus, ces déchets présentent une grande variété de caractéristiques indésirables qui peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement lorsqu'ils sont utilisés comme amendements des sols dans les terres agricoles (Feria, Polo Corrales and Hernández Ramos, 2016).

De nombreux systèmes de traitement des boues sont utilisés et ont été très efficaces dans la gestion des boues. Les méthodes telles que : (1) stabilisation (qui comprend la digestion biologique (aérobie et/ou anaérobie), stabilisation chimique (par exemple, alcaline (chaux)). Cette méthode est utile pour réduire les problèmes associés à l'odeur et à la putrescence des boues et à la présence d'organismes pathogènes, (2) méthode d'épaississement et d'assèchement, ce qui peut impliquer des presses à courroie mécaniques, la centrifugation, les lits de séchage, roselières et lagunes. Ils peuvent être appliqués efficacement pour l'assèchement des boues, ce qui réduit le volume des boues et augmente la concentration de solides totaux. Également (3) Compostage, séchage à la chaleur et combustion qui peuvent aussi bien être utilisés pour l'assèchement des boues, la réduction du volume des boues et l'augmentation de la concentration de solides totaux (Ejimofor, Ezemagu and Menkiti, 2021).

D.2 Caractéristiques des boues de coagulation

D.2.1 Caractéristiques de l'eau dans la boue

Les composantes des boues sont très complexes et comprennent principalement de l'eau et divers types de solides (Mowla, Tran and Allen, 2013). En ce qui concerne l'eau existante, différentes formes ayant des propriétés différentes, telles que la pression de vapeur, l'enthalpie, l'entropie, la viscosité et la densité, existent généralement dans les boues en raison de la présence de divers solides. Une classification claire de l'humidité dans les boues est essentielle pour l'étude de l'assèchement. En général, l'eau des boues peut être classée selon le degré de difficulté d'élimination. La première classification est l'eau libre qui n'est pas affectée par les particules solides. Elle comprend l'eau dans le vide mais non affectée par la force capillaire et représente environ 70 % de l'eau totale. La deuxième classification est l'eau interstitielle qui est emprisonnée à l'intérieur des crevasses et des espaces interstitiels des floes et des organismes. La troisième classification est l'eau de surface qui est adsorbée ou adhère à la surface des particules. La dernière classification est l'eau d'hydratation (ou interne), qui est étroitement liée aux solides. La somme des trois dernières formes d'eau est habituellement appelée eau liée (Wei *et al.*, 2018). La teneur en eau liée est l'un des principaux facteurs qui limitent l'assèchement des boues (Mowla, Tran and Allen, 2013). Toutefois, Hua Wei et al. (2018) croyaient que l'eau libre pourrait mieux refléter la déshydratation des boues que l'eau liée en raison des caractéristiques de liaison élevées et de la faible proportion d'eau liée (Wei *et al.*, 2018).

Les différentes méthodes de détermination de la distribution de l'humidité dans les boues, y compris les technologies d'analyse thermique et les essais de déformation mécanique, sont élaborées pour examiner le conditionnement et l'assèchement des boues. Les quatre formes d'eau, à savoir l'eau libre, interstitielle, de surface et interne, peuvent être approximativement déterminées par les points de transition dans divers essais (Wei *et al.*, 2018).

D.2.2 Caractéristiques des solides dans la boue

Les principaux composants solides des différents types de boues sont généralement différents en raison des différents polluants présents dans les différentes eaux usées et parce que les boues produites dans différentes unités de traitement de l'eau présentent des caractéristiques différentes. La coagulation/floculation peut réduire efficacement les différents polluants organiques et inorganiques dans les eaux usées et cette technique est

largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles. Ainsi, les principaux constituants de ces rejets comprennent des débris organiques, des particules colloïdales inorganiques, matières dissoutes et des microorganismes (Christensen *et al.*, 2015).

Les floes de boues sont divisés en cinq fractions : surnageant, gluant, substances polymériques extracellulaires vaguement liées, substances polymériques extracellulaires étroitement liées, et pastille (Wei *et al.*, 2018).

D.3 Intérêts du traitement des boues de coagulation

La boue de coagulation/floculation est le principal déchet provenant de ce procédé de traitement de l'eau, tant pour l'eau potable que pour les eaux usées industrielles rejetées dans l'environnement. Ce rejet nécessite un traitement pour réduire (Bhat *et al.*, 2021):

- Son volume, et donc le coût du transport et de l'élimination ultérieurs,
- Le risque qu'il présente pour la santé publique, principalement en raison de la teneur en produits chimiques, matière organique et même des microorganismes pathogènes,
- Son couleur et odeur,
- Son putrescence (c.-à-d. la désintégration de la matière organique), et/ou son instabilité, comme la lixiviation de composants toxiques ou autrement nocifs.

D.4 Procédés de traitement des boues de coagulation

Il existe essentiellement deux méthodes pour réduire le volume de boues (Wei *et al.*, 2018):

- La consolidation, qui réduit le volume des boues en éliminant l'eau et les solides dissous associés ;
- La destruction ou stabilisation, dans laquelle la composante de carbone organique des boues est soit oxydée, en fin de compte, en dioxyde de carbone, ou réduite, principalement en méthane.

D.4.1 Méthode de consolidation

Les processus de consolidation des boues peuvent être classés en épaissement ou en assèchement, selon l'ampleur de l'enlèvement de l'eau. Les boues épaissies conservent les propriétés du liquide à écoulement libre. Les boues déshydratées (appelées gâteaux ou

cake) ont une concentration plus élevée de solides en suspension. Le cake ne coule pas comme un liquide et ne peut donc pas être pompé (Wei *et al.*, 2018).

D.4.2 Méthode de stabilisation

La stabilisation par dosage chimique (spécifiquement le dosage à la chaux) ne réduit pas le volume des boues. Toutes les autres méthodes appelées « stabilisation » réduisent considérablement la teneur en eau (séchage thermique) ou dégradent thermiquement ou biologiquement la matière organique (processus thermochimique et digestion, respectivement). Les deux traitements, biologique et thermochimique, peuvent être effectués en présence ou en l'absence d'oxygène et stabilisent efficacement les boues. Les deux types de traitement récupèrent également une ressource utile sous forme de gaz combustible ou d'énergie thermique directement (Wei *et al.*, 2018).

D.5 Boues de coagulation comme ressource

Bien que les boues soient essentiellement un déchet, de plus en plus les recherches se concentrent sur leur potentiel en tant que ressource (c.-à-d. valorisation des boues), en particulier en ce qui concerne (Wang, Liu and Wang, 2021):

- L'énergie latente (ou la teneur calorifique, qui peut être utilisée pour quantifier son potentiel de production de méthane et/ou d'hydrogène), et
- La teneur en nutriments (phosphate et nitrate).

Sa combinaison avec d'autres déchets a également de plus en plus eu un intérêt pour en faciliter son traitement et son efficacité globale (co-traitement ou co-élimination).

D.6 Conclusion

La gestion des boues peut être bénéfique si la bonne méthode de gestion est appliquée à une boue particulière (Ejimofor *et al.*, 2021). Après le traitement, la réutilisation des boues peut aider à réduire la pression de l'élimination des boues sur les décharges et les remblais disponibles. Il peut également aider à réduire les coûts d'élimination et peut être utile dans la production de certains produits économiques de base (biogaz, engrais, carbone activé à base de boues, etc.) qui peuvent améliorer la vie humaine.

Le choix d'une méthode de traitement adéquate pour l'enrichissement des boues dépend des caractéristiques des boues (Matheri *et al.*, 2020). Par conséquent, la caractérisation des boues est pertinente afin de déterminer la méthode de traitement ou de gestion appropriée pour une boue particulière.

Partie E : Processus d'adsorption

E.1 Introduction

L'adsorption est l'une de nombreuses techniques qui sont utilisées avec succès pour l'élimination de différents polluants (Zaharia and Suteu, 2016). Cette opération unitaire est importante dans de nombreux systèmes naturels et industriels, tels que les études biologiques fondamentales, les processus de séparation et de purification, la valorisation des composés chimiques, la catalyse et les processus de traitement des déchets (Jena, Basu and Sirshendu, 2004).

Elle peut remplacer d'autres processus de séparation et contribuer efficacement à l'élimination des polluants des solutions aqueuses (Jena, Basu and Sirshendu, 2004). Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans le phénomène d'adsorption, ces derniers peuvent agir séparément ou simultanément. La complexité et la diversité des mécanismes d'adsorption rendent l'étude de ce procédé plus difficile (Hu and Xu, 2019).

E.2 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de masse qui est un phénomène de sorption de gaz ou de solutés sur des surfaces solides comme il est indiqué dans la Figure 1.7. L'adsorption sur la surface solide est que les molécules ou les atomes sur la surface solide ont l'énergie résiduelle de surface en raison de forces déséquilibrées. Lorsque certaines substances entrent en collision avec la surface solide, elles sont attirées par ces forces déséquilibrées et restent sur la surface solide. Le terme « adsorption » qui vient du latin consiste en un phénomène de surface dont le préfixe « ad » indique que les molécules se disposent sur le matériau considéré pour mener à la fin à un phénomène d'accumulation ou d'élimination des molécules d'une phase "A" au voisinage de la zone de contact avec une phase "B" (Valérie Mouton-Chazel, 1994). Autrement dit, l'adsorption est une méthode de séparation qui dont des adsorbants naturels ou synthétiques sont utilisés, comme les précipités d'hydroxydes de fer ou d'aluminium, des échangeurs d'ions, des oxydes métalliques comme le fer, le manganèse et le titane, des latérites, des zéolites, du charbon actif et de l'argile rouge naturelle (Ćurko *et al.*, 2016). Une surface maximale dans un minimum de volume d'adosrbant sont les caractéristiques du matériau d'adsorption. Les qualités chimiques et physiques des substances solubles ainsi que la surface solide

déterminent l'efficacité des processus d'adsorption. Les matériaux d'adsorption couramment utilisés comprennent le charbon actif, les zéolithes, l'aluminium actif, les piègeurs, le coke de lignite et la bentonite (Raffaello Cossu, Hans-Jürgen Ehrig and Aldo Muntoni, 2013).

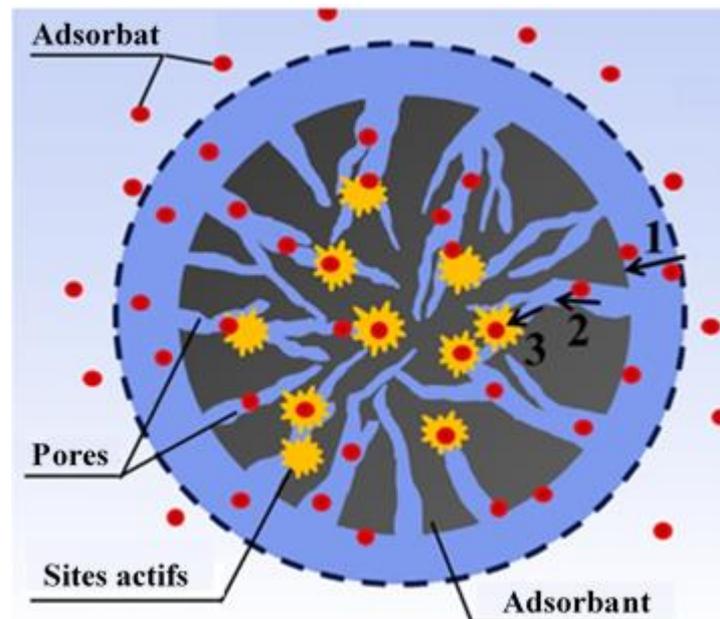


Figure 1.7 : Illustration de l'adsorbant, adsorbat et sites actifs (pores) (Inglezakis, Balsamo and Montagnaro, 2020).

E.3 Types d'adsorption

Selon les différentes forces d'adsorption, le processus d'adsorption peut être divisé en deux catégories : adsorption physique et adsorption chimique (Hu and Xu, 2019).

E.3.1 Adsorption physique

Autrement dit, la physisorption implique une attraction physique résultant des interactions électrostatiques et des forces de Van der Waals non spécifiques relativement faibles et d'une énergie d'adsorption n'excédant pas 80 kJ/mole, les énergies typiques étant considérablement inférieures. Les molécules adsorbées physiquement peuvent se diffuser le long de la surface de l'adsorbant et ne sont généralement pas liées à un emplacement spécifique sur la surface. Tandis que ces molécules sont faiblement liées, la physisorption est facilement réversible et exothermique (Webb, 2003 ; Kecili & Hussain, 2008).

Au contraire de l'adsorption chimique, l'adsorption physique, dans des conditions de température et de pression favorables, aura lieu sur toutes les surfaces. Elle peut même finir à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées comme le montre la Figure 1.8A (Webb, 2003).

E.3.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, sur des matériaux solides est obtenue par un partage élevé d'électrons entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbé afin de créer une liaison covalente ou ionique. De ce fait, l'adsorption chimique n'est pas totalement réversible et nécessite une énergie élevée pour être régénérée (Bell and Towler, 2011). L'adsorption chimique, cependant, est très sélective et ne se produit qu'entre certaines espèces adsorbantes et adsorbées et seulement si la surface de l'adsorbant est chimiquement active est nettoyée des molécules précédemment adsorbées (Webb, 2003).

En effet, dans le cas typique, ce mécanisme ne se déroule que si l'adsorbant peut entrer directement en contact avec la surface. Il s'agit donc d'un processus à une seule couche (Figure 1.8B). Des exceptions peuvent exister si l'adsorbant est hautement polaire comme l'ammoniac (NH_3) (Webb, 2003).

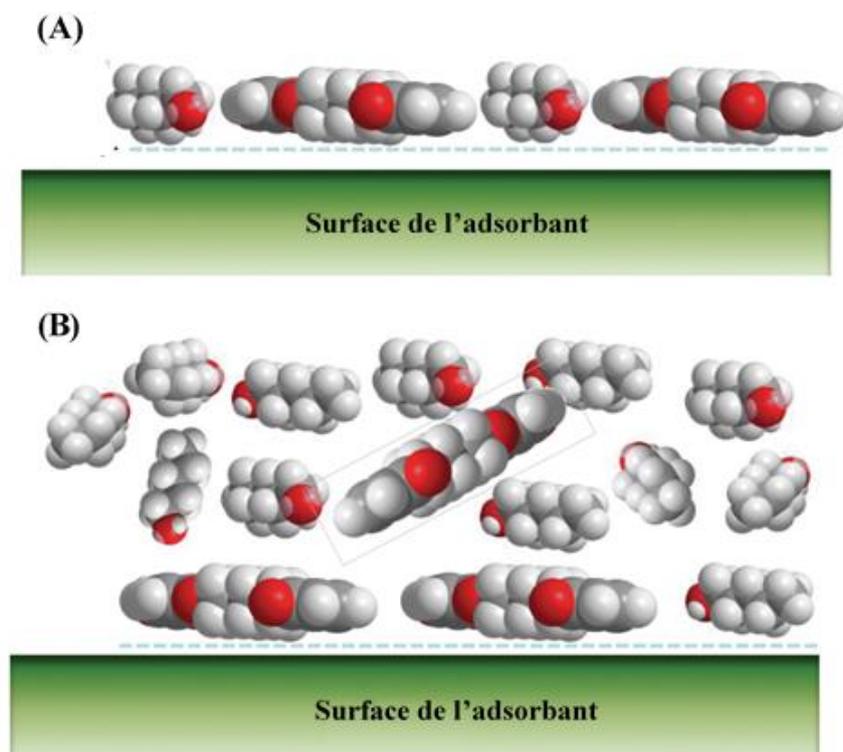


Figure 1.8 : Illustration de phénomènes (A) de chimisorption et (B) de physisorption (Amabilino, 2016).

L'adsorption physique et chimique peuvent se produire sur la même surface simultanément; une couche de molécules peut être physiquement adsorbée sur une couche chimiquement adsorbée inférieure, et parfois la même surface peut présenter une physisorption à une température donnée et une chimisorption à une température plus élevée (Webb, 2003). L'adsorption physique et l'adsorption chimique ne sont pas isolées et se produisent souvent ensemble. Dans la technologie de traitement des eaux usées, la majeure partie de l'adsorption est le résultat de plusieurs types de processus d'adsorption. En raison de l'influence des adsorbants, des adsorbats et d'autres facteurs, une certaine forme d'adsorption peut dominer sur l'autre (Hu and Xu, 2019). Tableau 1.2 montre une comparaison entre les deux catégories d'adsorption.

Tableau 1.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Hu and Xu, 2019).

	Catégories d'adsorption	
	Adsorption physique	Adsorption chimique
Force d'adsorption	Force de Van der Waals	Force de liaison chimique
Selectivité	Adsorption non selective	Adsorption selective
Couche d'adsorption	Mono ou multicouche	Monocouche
Température d'adsorption	Basse température	Température élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Stabilité	Instable	Stable

E.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules ou des ions d'une manière plus ou moins réversible. Les composés utilisés ont une structure poreuse leur donnant une grande surface spécifique. Les polluants sont donc liés de façon physique et/ou chimique aux sites actifs dans les pores de l'adsorbant. Une fois le charbon est saturé, il lui faudra une régénération, c'est-à-dire lui appliquer des traitements physiques et/ou chimiques et même par fois thermiques pour la rupture des liaisons formées entre les éléments adsorbés et l'adsorbant. En addition, la régénération est faite afin de remettre la totalité ou une partie de la capacité d'adsorption du charbon. La

régénération de l'adsorbant admet sa réutilisation et réduit de ce fait les coûts de fonctionnement (Graie, 2011).

E.5 Cinétique d'adsorption

Généralement, l'adsorption convient à un phénomène dynamique de partition d'un soluté contenant dans une phase liquide vers une phase solide composée de l'ensemble des constituants solides sous forme d'un charbon ou adsorbant. La désorption convient tout simplement au phénomène inverse (Wang and Guo, 2020).

Pour que l'adsorption aura lieu, un transfert d'une phase liquide (contenant des polluants ou contaminants à éliminer) vers une phase solide avec rétention des molécules en suspension et en solution dans la solution aqueuse sur la surface de contact de l'adsorbant est observé. L'adsorption se compose de quatre phases principales (Graie, 2011) :

- Transfert de molécules (très rapide).
- Déplacement des molécules du polluant dans la phase aqueuse jusqu'à ce qu'elle soit en contact avec l'adsorbant (rapide).
- Diffusion de l'eau à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Adsorption des polluants ou particules dans des micropores de l'adsorbant (très lente).

L'étude de la cinétique et de la thermodynamique de l'adsorption est cruciale afin d'estimer le mécanisme d'adsorption. Pour ces raisons, les modèles de cinétique d'adsorption comme le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre sont beaucoup appliqués aux systèmes d'adsorption (Kecili & Hussain, 2008).

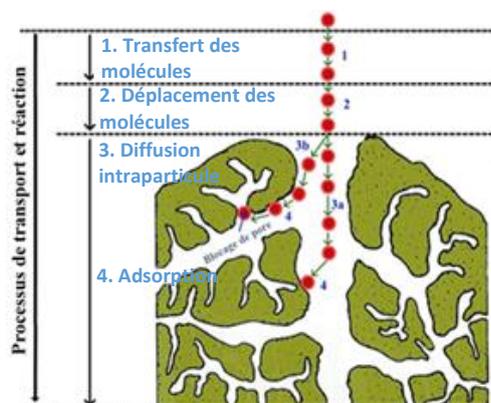


Figure 1.9 : Processus de transport pendant l'adsorption par un adsorbant poreux (Tran *et al.*, 2017).

E.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est représentée par une courbe de la quantité de polluants adsorbés sur la surface du charbon en fonction de la concentration de l'adsorbat ou de la pression partielle à une température constante. Ces isothermes sont employées afin d'obtenir des informations précises sur les interactions entre les molécules à adsorber et la surface des adsorbants (Kecili & Hussain, 2008).

E.6.1 Isotherme de Langmuir

En 1932, Irving Langmuir a présenté le modèle d'adsorption qui porte son nom "**Isotherme de Langmuir**". Cette isotherme est basée sur les approches principales suivantes (Kecili & Hussain, 2008):

- L'adsorption se produit sur des sites de liaison spécifiques qui sont localisées sur la surface du charbon.
- Tous les sites d'adsorption sur la surface de charbon sont identiques.
- L'adsorption aura lieu sur une seule couche ou dite monocouche de molécules adsorbées.
- Il n'y a pas d'interaction entre les polluants adsorbés sur la surface de l'adsorbant.

E.6.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich, toutefois, est utilisé pour la description d'une autre hypothèse d'adsorption sur plusieurs couches (ou multicouches) de molécules hétérogènes sur la surface du charbon (Kecili & Hussain, 2008).

E.7 Paramètres influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption en fonction de divers facteurs qui peuvent influencer la cinétique de rétention et la capacité d'un adsorbat sur un adsorbant. Pour une meilleure adsorption, les paramètres suivants doivent être optimisés :

E.7.1 Effet de pH

Le pH d'une solution est un des paramètres clés influençant la capacité de l'adsorption des différents polluants. Les polluants ont des divers comportements dans les milieux aqueux et, par conséquent, leur efficacité à éliminer les différents contaminants se diffère. Une variation de pH d'une solution impacte non seulement le degré de protonation mais aussi les propriétés de surface (charge et groupes fonctionnels) des charbons (Olatunji *et al.*, 2015).

E.7.2 Effet de température

La température est aussi considéré comme un paramètre important pour l'étude de l'adsorption comme ce facteur est impliqué directement sur le mécanisme de processus d'adsorption. Principalement, il y a deux effets majeurs de la température sur le processus d'adsorption. Avec l'augmentation de la température, il est engendré l'augmentation de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et dans les pores internes de la particule adsorbante. Pour la même raison, le changement de la température du système d'adsorption emporte une modification de la capacité d'équilibre du charbon pour un polluant particulier. Par conséquent, si le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, le mécanisme contrôlant le processus est endothermique. Au cas contraire, le processus d'adsorption est exothermique (Olatunji *et al.*, 2015).

E.7.3 Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption d'un polluant sur un support solide en solution implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Le temps de contact affecte considérablement le processus d'adsorption. En outre, le temps de contact peut influencer l'efficacité économique du processus ainsi que la cinétique d'adsorption. Par conséquent, le temps de contact est un autre facteur de performance régissant le processus d'adsorption (Iftekhhar *et al.*, 2018). La variation du temps de contact engendre un changement de l'efficacité optimale de l'adsorption des polluants (Olatunji *et al.*, 2015).

E.7.4 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

Il s'agit d'un autre paramètre important qui détermine la quantité de l'adsorbat à fixer sur un adsorbant particulier. L'efficacité d'élimination d'un polluant et la capacité d'adsorption de chaque adsorbant dépendent fermement de la relation existante entre le polluant et le charbon. Cette dernière, à son tour, est en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat en solution et des pores ou des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant (Olatunji *et al.*, 2015).

*Partie F : Utilisation des graines de Moringa oleifera dans le traitement des eaux***F.1 Source et origine de *Moringa oleifera***

L'origine de *Moringa oleifera* n'est pas vraiment inconnue, étant cultivée depuis l'Antiquité ; elle aurait son origine en Inde, au sud de l'Himalaya. Il fait partie de la famille des Moringaceae, du seul genre, étant l'une des 13 espèces connues. Il peut être cultivé dans des zones arides, semi-arides et chaudes, dans des températures comprises entre 25 et 35 °C, mais peut tolérer temporairement jusqu'à 48 °C ainsi que de faibles conditions de givre dans les zones subtropicales ce qui lui permet d'être cultivé dans plusieurs régions dans le monde entier y compris dans le sud algérien. Il est tolérant à la sécheresse et pousse avec des précipitations annuelles comprises entre 250 et 3000 mm et à des altitudes inférieures à 600 m. Le moringa peut être cultivé dans des sols dont le pH se situe entre 5.0 et 9.0, mais se développe mieux dans des sols neutres et bien drainés. Il s'adapte également mieux aux sols sablonneux-argileux, bien drainés, mais il peut pousser dans des sols argileux sans eau stagnante. Le sol n'a pas nécessairement besoin d'être fertile, la culture se développant également dans un sol pauvre, commençant à fleurir 8 mois après avoir été planté et à produire des fruits dans les 15 mois (Pereira *et al.*, 2015).

F.2 Caractéristiques de *Moringa oleifera*

Les graines de *Moringa oleifera* ont suscité l'intérêt des scientifiques, car les amandes des graines de *M. oleifera* contiennent une teneur importante d'huile avec une composition en acides gras de haute qualité (acide oléique plus de 70%) et après raffinage cette huile présente une résistance remarquable à la dégradation oxydative (Leone *et al.*, 2016). Alors, les graines de *M. oleifera* ont été stockées dans des conditions et durées différentes : récipient fermé et récipient ouvert à température ambiante (28 °C) et dans une chambre froide ou dans un réfrigérateur (4 °C) pour des durées allant de 1 à 5 mois (Katayon *et al.*, 2006). La composition approximative des graines de *Moringa oleifera* est présentée au tableau 1.3 (Ijarotimi, Adeoti and Ariyo, 2013).

Tableau 1.3 : Composition des graines de *Moringa oleifera* (Anwar and Rashid, 2007)

Constituant	Teneur (%)
Huiles	34-40
Humidité	5-9
Fibre	7-8
Cendre	6-7
Protéines	29-35

F.3 Utilisations de *Moringa oleifera*

Cette plante a plusieurs applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et de nutrition alimentaire en raison de ses propriétés. Cependant, depuis de nombreuses années, plusieurs études s'intéressent au potentiel de ses graines et de ses cosses dans le traitement des eaux (Ueda Yamaguchi *et al.*, 2021).

F.3.1. Domaine de nutrition

En Asie et en Afrique, les feuilles, les gousses fraîches (fruits) et les graines de *M. oleifera* sont consommées et les racines sont utilisées comme épice (Velázquez-Zavala *et al.*, 2016). Les protéines, les fibres, les glucides, les acides aminés, les vitamines, les carotènes, les tocophérols et les minéraux ont été identifiés dans la plante dont l'élément le plus abondant est le potassium (Velázquez-Zavala *et al.*, 2016). L'huile obtenue à partir des graines a une valeur nutritive et convient à la friture en raison de sa stabilité et de sa haute teneur en acide oléique. Dans la feuille, l'acide linoléique est l'acide le plus dominant, tandis que dans le reste de la plante, c'est l'acide palmitique (Agoyi *et al.*, 2014) et même les acides oméga 3 et 6 (Ayerza *et al.*, 2012). Le *M. oleifera* a été recommandé par les Nations Unies (ONU) pour compléter le régime alimentaire humain (Velázquez-Zavala *et al.*, 2016).

F.3.2. Domaine pharmaceutique

Moringa oleifera est utilisé comme étant un complément alimentaire. Il est traditionnellement utilisé pour le traitement d'un certain nombre de maladies, y compris la fomentation pour soulager les convulsions, la diarrhée, comme diurétique et stimulant dans les affections paralytiques, l'épilepsie et l'hystérie. Plusieurs études ont montré que, depuis

des siècles, les gens dans de nombreux pays ont utilisé les feuilles de *M. oleifera* comme médecine traditionnelle pour les maladies courantes (Uphadek *et al.*, 2018).

Dans d'autres études, le *M. oleifera* a montré d'être un composé principal dans des médicaments de plusieurs maladies en présentant des propriétés parmi eux : anti-inflammatoire, antifibrotique, propriétés antioxydantes, antimicrobien, anti-hyperglycémie, anti-tumeur, anti-clastogène, anticancer (Razis, Ibrahim and Kntayya, 2014). Même les feuilles de *M. oleifera* ont été utilisées comme poudre dans la prévention de la malnutrition chez les enfants (Hamdad and Rahem, 2015).

F.3.3. Domaine d'énergie

L'huile de *M. oleifera* peut être utilisée comme une source d'énergie de remplacement accessible, techniquement faisable, rentable sur le plan économique et acceptable sur le plan environnemental. Les biocarburants issus de cette plante ont réduit les émissions de monoxyde de carbone ainsi que les émissions d'hydrocarbures (Mofijur *et al.*, 2014).

F.3.4. Domaine cosmétique

Huile de *M. oleifera* a été présentée comme un excellent émoullient et avec une stabilité oxydative élevée. En tant que produit naturel, les huiles de graines de *M. oleifera* ont été couramment utilisées pour l'application cutanée topique depuis les anciens temps jusqu'à nos jours. Maintenant, il est d'une tendance croissante pour remplacer les produits synthétiques et revenir à l'utilisation des huiles naturelles dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques (Kleiman, Ashley and Brown, 2008).

F.3.5. Application dans le traitement des eaux

Dans le domaine de traitement des eaux, les graines de *Moringa oleifera* sont utilisées pour diminuer les concentrations des eaux en métaux comme : le cuivre, le fer, le zinc, l'aluminium, le magnésium et le plomb. L'avantage lié à l'utilisation du *M. oleifera* est que ce traitement n'altère pas le pH, l'oxygène dissous et la dureté de l'eau traitée ; mais, fait augmenter légèrement le titre alcalimétrique complet (TAC) et par conséquent la teneur en ions calcium des eaux traitées (Fatombi *et al.*, 2007).

Autant, parmi les constituants des graines de *M. oleifera*, il peut être cité le polypeptide basique, qui est plus précisément un ensemble de polyélectrolyte cationique actif de masse moléculaire de 12-14 kDa. Un tel polyélectrolyte de charge positive neutralise les colloïdes des eaux troubles puisque la majorité de ces matières colloïdales sont chargées

négativement. Une seule graine de *M. Oleifera* peut être suffisante pour purifier 1 L d'eau légèrement contaminée, et de deux graines pour 1 L d'eau très polluée (Foidl *et al.*, 2001).

F.4 Potentiel des graines de *Moringa oleifera* dans le domaine de traitement des eaux

Comme indiqué auparavant, les graines de *M. oleifera* ont été largement utilisées dans la purification de l'eau. Mais leur utilisation a été employée dans différents procédés.

F.4.1. *Moringa oleifera* comme biocoagulant

La coagulation/floculation est le procédé le plus étudié impliquant l'utilisation de graines de *M. oleifera*, car les résultats ont montré qu'il s'agit d'un coagulant naturel à haute efficacité, à faible coût et respectueux de l'environnement. Cependant, au cours des dernières années, les études ont été de plus en plus intensifiées pour comprendre principalement comment le mécanisme de coagulation se produit, identifier les protéines qui coagulent les agents, et les techniques d'isolement (Baptista *et al.*, 2015; Boulaadjoul *et al.*, 2018; Ueda Yamaguchi *et al.*, 2021).

F.4.2. *Moringa oleifera* comme biofloculant

Les graines de moringa oleifera ont été utilisées comme un biofloculant potentiel dans plusieurs études. Le composant actif dérivé des graines concassées (en poudre) et dégraissées (extraites de l'huile) de *M. oleifera* est une protéine soluble qui contient un polyélectrolyte cationique naturel qui provoque la floculation. Des méthodes conventionnelles et développées ont été utilisées pour dépouiller les graines de *M. oleifera*. L'extraction en utilisant un solvant (SE) se fait à l'aide de n-hexane ou l'éthanol par exemple ou bien un liquide supercritique (SFE) comme technique d'extraction avancée (Yusoff, Lee and Bong, 2019).

F.4.3. *Moringa oleifera* comme bioadsorbant

En raison de l'application étendue de graines de *M. oleifera* pour les processus ci-dessus, les autres parties de cette plante peuvent être considérées comme des déchets jetés dans des décharges. En ce sens, certaines études font état de l'utilisation de ces matériaux pour d'autres types de traitements de l'eau, tels que l'adsorption, qui font état de leur utilisation comme des substances naturelles et chimiquement ou thermiquement modifiées pour éliminer des différents polluants émergents, notamment les métaux lourds, les colorants, les pesticides, les médicaments. Ces études ont présenté une bonne élimination de ces

polluants, faisant du *M. oleifera* un précurseur intéressant pour le développement d'une technologie prometteuse (Quesada *et al.*, 2019; Cusioli *et al.*, 2021).

F.4.4. *Moringa oleifera* dans divers processus

Des études ont été impliquées sur d'autres techniques de traitement de l'eau font état de l'utilisation de *M. oleifera*, comme, par exemple, la modification de la surface des membranes commerciales, afin d'améliorer le matériau de la membrane (Beluci *et al.*, 2020). Enfin, afin de rendre possible son application dans des systèmes réels, des traitements hybrides ont également été étudiés, utilisant différentes opérations et tirer le potentiel de *M. oleifera* pour accroître l'efficacité du processus et la durée de vie utile de l'équipement utilisé (Ueda Yamaguchi *et al.*, 2021).

*Partie G : Biodigestion anaérobie et production du biohydrogène***G.1 Introduction**

L'hydrogène est un gaz non toxique qui ne se trouve pas naturellement et possède des propriétés énergétiques très intéressantes dont il correspond à une famille de biocarburants dite "la troisième génération". Il est considéré ainsi une énergie renouvelable prometteuse de future alternative aux carburants fossiles puisque c'est une énergie propre respectueuse de l'environnement dont son combustion engendre l'émission de la vapeur d'eau au lieu des gaz à effets de serre (Aceves-Lara *et al.*, 2008; Barros *et al.*, 2010; Boran *et al.*, 2012).

Le biohydrogène est un carburant propre et sans carbone. Il est produit chimiquement par la combustion de l'eau. Il trouve un large éventail d'applications allant du transport à la production d'électricité. La production d'hydrogène à partir de fossiles nécessite plus d'énergie ainsi que la libération du CO₂ qui est le principal gaz à effet de serre. Dans ce contexte, la production d'hydrogène à partir d'une source renouvelable est un processus durable et écologique. Le biohydrogène est produit par fermentation. Les espèces bactériennes communes en cause sont les Clostridiiums et des bactéries d'une anaérobiose facultative de la famille des Enterobacteriaceae (Seol *et al.*, 2008). Les résidus agroalimentaires peuvent servir de source de production de biohydrogène (Axelsson *et al.*, 2012; Sindhu *et al.*, 2019). La plupart des biomasses existantes ont été utilisées pour la production de biohydrogène. Il existe plusieurs rapports sur la production de biohydrogène à partir des déchets industriels.

G.2 Mode de production de biohydrogène

L'hydrogène peut être produit par différentes méthodes en utilisant différents moyens comme l'électricité en tant que méthodes électriques, la chaleur pour les méthodes thermiques ou bien les microorganismes soit photosynthétiques ou bien fermentatifs pour les méthodes biologiques.

G.2.1 Méthodes électriques

Les méthodes électriques sont soit basées sur l'électrolyse ou bien sur la méthode dite décomposition (électrolyse de l'arc plasmatique).

G.2.1.1 Electrolyse

L'électrolyse est la méthode la plus connue dans les méthodes électriques. Elle est basée sur le fractionnement de l'eau par l'utilisation d'un système électrique contenant deux électrodes alimentées par un courant électrique en produisant un mouvement des électrons et en conséquence les molécules d'hydrogène se séparent de celles d'oxygène sous la réaction suivante (Shah, 2014):



G.2.1.2 Décomposition (électrolyse de l'arc plasmatique)

Cette méthode comprend la décomposition d'un gaz naturel principalement le méthane en hydrogène et carbone après une activité plasmatique en employant une haute tension (Shah, 2014).



G.2.2 Méthodes thermiques

Dans cette méthode de production d'hydrogène, on trouve principalement la thermolyse, le fractionnement thermochimique de l'eau et la gazéification.

G.2.2.1 Thermolyse

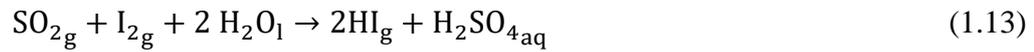
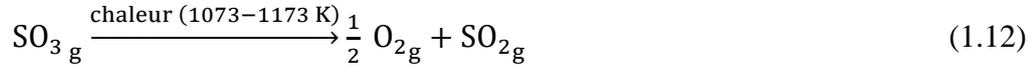
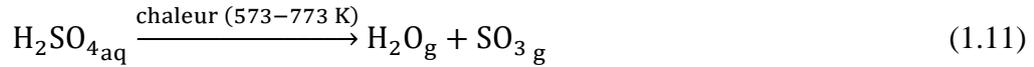
La thermolyse se base sur l'emploi d'une énergie thermique à des températures extrêmement élevées soit 2500 K pour fractionner la molécule d'eau en deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène, selon la réaction suivante (Çelik& Yıldız, 2017):



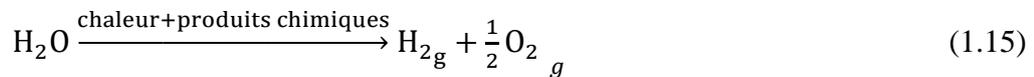
G.2.2.2 Fractionnement thermochimique

La méthode de séparation thermochimique de l'eau utilise des cycles chimiques sévères afin d'effectuer le craquage thermique de l'eau dans des plages de température plus raisonnables. Le plus commun et le mieux développé est appelé cycle Se-I. Bien que tous les produits chimiques du système à cycle Se-I soient recyclables, il utilise de l'acide sulfurique comme milieu. Les avantages de cette méthode sont les suivants : il n'y a pas besoin d'une membrane de séparation oxygène-hydrogène, la plage de température est 600

à 1200 K qui est inférieure à la thermolyse, et l'implication d'électricité est faible, jusqu'à zéro (Çelik and Yıldız, 2017).



Réaction globale :



G.2.2.3 Gazéification

Dans la gazéification, Les combustibles solides comme le charbon ou la biomasse peuvent être convertis en hydrogène par gazéification. Dans cette méthode de production d'hydrogène, le combustible réagit avec de l'oxygène et de la vapeur à haute température et haute pression. Le mécanisme de réaction est complexe et consiste en plus d'une étape qui produit du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO₂). L'étape de production d'hydrogène peut être écrite comme suit (Çelik and Yıldız, 2017):



Le monoxyde de carbone est produit à de nombreuses étapes de la réaction de gazéification. Ce produit secondaire peut subir une autre réaction appelée réaction de décalage eau-gaz pour produire du CO₂ et plus de H₂. Mais il faut noter que ces réactions sont en équilibre.

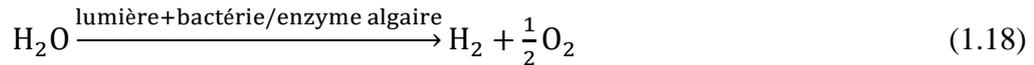


G.2.3 Méthodes biologiques

G.2.3.2 Bio-photolyse direct

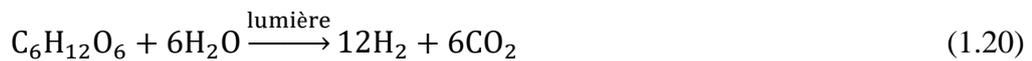
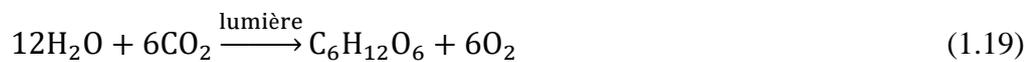
La bio-photolyse est une méthode de production d'hydrogène par décomposition de l'eau dans un environnement anaérobie avec l'énergie solaire à l'aide de cyanobactéries ou de microalgues comme le montre Fig. I-7.

Cette technique de production d'hydrogène satisfait un bon nombre des principes de chimie verte applicables, mais elle présente une voie biologique complexe. Puisque cette méthode est la décomposition de l'eau en molécules d'hydrogène et d'oxygène, il n'y a pas de production de déchets, et l'économie d'atome est satisfaite. La méthode de bio-photolyse fonctionne sous température et pression ambiantes, dont l'eau est la seule matière première et les catalyseurs biologiques utilisés dans cette réaction sont biodégradables (Çelik and Yıldız, 2017).



Cette méthode est appelée bio-photolyse direct. Parmi les contraintes de cette réaction, c'est la sensibilité de l'enzyme hydrogénase à l'oxygène et une faible efficacité de conversion de la lumière en énergie ce qui exige une haute densité lumineuse (Çelik and Yıldız, 2017).

La bio-photolyse peut être aussi sous forme indirecte. Cette méthode de production d'hydrogène se fait par le biais des cyanobactéries ou des algues bleus sous les formules suivantes :



Dans ce mode de production d'hydrogène, il peut être généré à la fois par les enzymes hydrogénases ou bien nitrogénases (Çelik and Yıldız, 2017). En plus, des contraintes observées dans le mode direct, aussi le taux de production d'hydrogène et l'efficacité de ce processus sont généralement faibles (Chezeau, 2018).

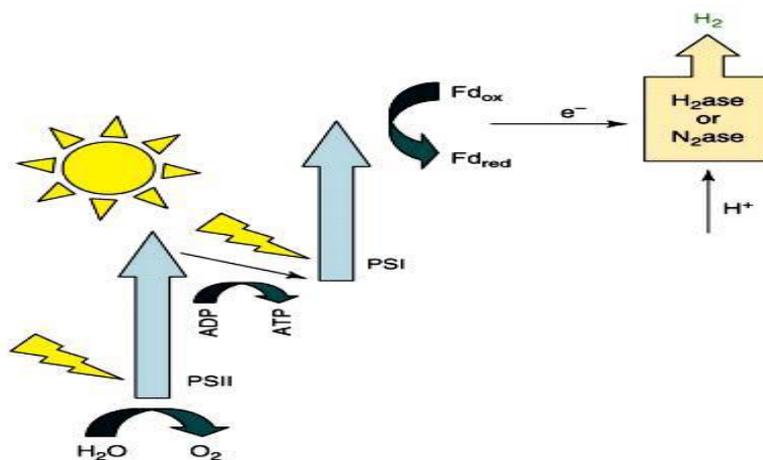
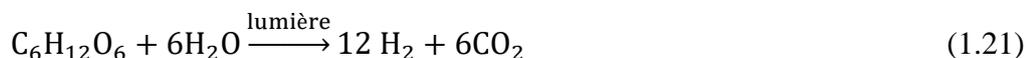


Figure 1.10 : Schéma représentatif du processus de bio-photolyse (Ghosh, 2013).

G.2.3.2 Photo-fermentation

La réaction de photo-fermentation est un processus de production biochimique d'hydrogène à partir de l'eau. En utilisant la méthode de photo-fermentation, l'hydrogène peut être produit dans un milieu aqueux, sous température et pression ambiantes, et en présence de microorganismes sensibles à la lumière (Çelik and Yıldız, 2017).



La biomasse est utilisée dans cette méthode de production d'hydrogène par photo-fermentation et le dioxyde de carbone produit sous forme de sous-produit est compté comme carboneutre. L'hydrogène gazeux peut être obtenu sans aucune perte des sources d'hydrogène à partir de différents types de déchets sous la réaction suivante (Çelik and Yıldız, 2017).

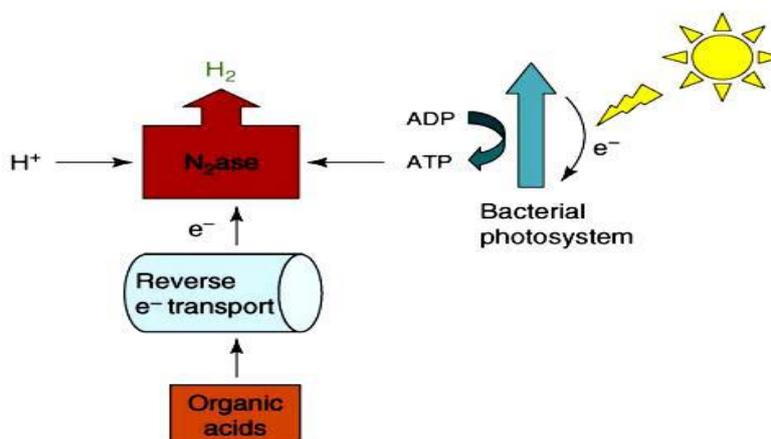
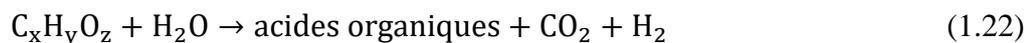


Figure 1.11 : Schéma représentatif de la photo-fermentation (Ghosh, 2013).

G.2.3.3 Fermentation sombre (digestion anaérobie)

Cette voie biologique est une méthode prometteuse pour l'avenir de la production d'hydrogène à partir de la biomasse. Brièvement, l'énergie biochimique de la biomasse (par exemple, glucose, déchets organiques, etc.) peut être convertie en d'autres formes d'énergie en produisant de l'hydrogène, des acides organiques et du dioxyde de carbone. La fermentation sombre bénéficie de bactéries anaérobies (*Entérobactéries*, *Clostridium* ou *bacillus*) dans des conditions sombres et anoxiques. La réaction déséquilibrée peut être écrite comme suit (Çelik and Yıldız, 2017):



La production de biohydrogène par fermentation sombre se fait sous des conditions anaérobiques en absence de la lumière en utilisant des substrats liquides comme les eaux usées industrielles agroalimentaires ou bien des déchets solides et dans différentes gammes de températures (25 °C à 40 °C mésophile ; 40 °C à 60 °C thermophile) tous dépend des souches bactériennes utilisées lors du processus (Çelik and Yıldız, 2017; Nikolaidis and Poullikkas, 2017; Varjani *et al.*, 2020). Penniston & Gueguim Kana (2018) ont étudié l'effet du pH sur la production de biohydrogène en utilisant le processus de fermentation sombre. Les paramètres de pH et de température sont ajustés afin de favoriser la production d'hydrogène sur la production de méthane qui est généralement le produit final de la digestion anaérobie. Ce bio-processus devient attirant de plus en plus, car il est considéré comme solution aux problèmes environnementaux. Aux conditions naturelles, ce processus prend une longue durée pour se réaliser, ce qui exige l'optimisation des conditions opératoires du processus. D'une façon générale, la biodigestion anaérobie peut résulter en différents biogaz : le méthane (CH₄), dioxyde de carbone (CO₂), des traces d'hydrogène (H₂), et de sulfure d'hydrogène (H₂S) et en plus la vapeur d'eau (Aminnejad, 2017).

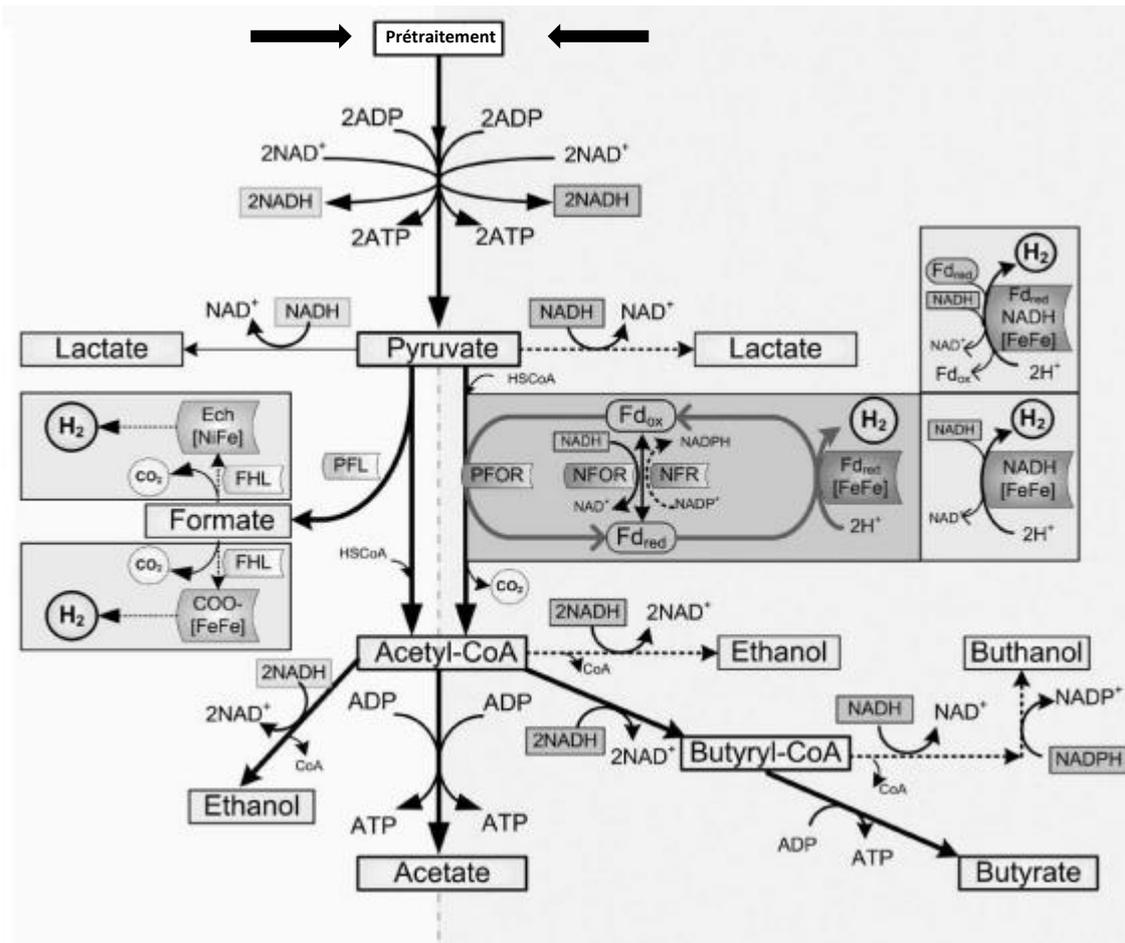


Figure 1.12 : Représentation schématique de la fermentation sombre (Ramírez-Morales *et al.*, 2015).

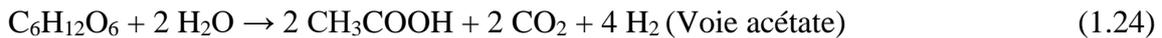
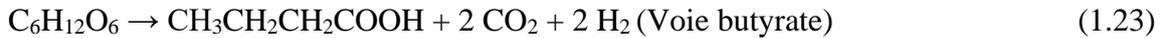
La production d'hydrogène est le résultat de l'activité d'enzymes capables de réduire les ions H^+ libres dans le milieu de culture en hydrogène sous forme de biogaz (H_2). Il existe deux phases biochimiques successives conduisant à la production de biohydrogène lors de la fermentation anaérobie : il s'agit de l'hydrolyse et de l'acidogénèse (Parthiba Karthikeyan *et al.*, 2018).

L'hydrolyse est la première phase du procédé de fermentation anaérobie qui assure une décomposition de la biomasse et une solubilisation des macromolécules complexes (polysaccharides, protéines et lipides) en monomères plus simples (monosaccharides, acides aminés et acides gras) sous l'action d'enzymes extracellulaires sécrétées par des bactéries anaérobies strictes ou anaérobies facultatifs.

L'acidogénèse correspond à la transformation et la métabolisation des produits issus de la phase d'hydrolyse en sous-produits métaboliques tels que des acides organiques

(propionate, butyrate, lactate, etc.), des alcools (éthanol, méthanol, etc.) et le biogaz (CO₂, H₂ et impuretés) par les bactéries (Detman *et al.*, 2021).

Parmi les voies métaboliques éventuelles, il existe deux principaux chemins produisant de l'hydrogène à partir de substrats carbonés. Il s'agit de la voie "butyrate" et la voie "acétate" selon les deux réactions suivantes (Bundhoo and Mohee, 2016) :



Dans la phase d'acétogénèse, il aura lieu la transformation des acides issus de la phase d'acidogénèse, en acétate et en dioxyde de carbone, par l'action des bactéries acétogènes. Cette opération est réalisée par deux types de bactéries (Li and Yang, 2016):

- Les bactéries acétogènes productrices d'hydrogène : Ce sont des bactéries anaérobies strictes, également appelées OHPA "Obligate Hydrogen Producing Acetogens". Ces bactéries sont capables de produire de l'acétate, et de l'hydrogène (H₂) à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse comme : le propionate et le butyrate.

- Les bactéries acétogènes non syntrophes : Le métabolisme de ce type de bactéries est majoritairement orienté vers la production d'acétate à partir de molécules organiques. Elles se développent dans les milieux riches en dioxyde de carbone. Les bactéries "homo-acétogènes" font partie de ce groupe. Elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour avoir de l'acétate. Elles ne paraissent pas entrer en compétition pour l'hydrogène avec les archaea méthanogènes hydrogénotrophes et sont présentes en quantité beaucoup plus faible dans les biotopes anaérobies.

G.3 Problématiques associés à la production de biohydrogène

Comme indiqué dans la section précédente, le procédé de la fermentation anaérobie ne s'intéresse qu'à la production de biohydrogène. Une grande partie de l'énergie de la matière première se retrouvera dans le digestat liquide formé au cours du procédé sous forme d'acides organiques et d'alcools. Donc, une valorisation du digestat sous forme d'hydrogène est possible en utilisant les procédés : (photo-fermentation, électrolyse microbienne), en méthane (méthanisation), en molécules à hautes valeurs ajoutées par transformation biologique (bio-lipides, éthanol, bioplastiques, PHA/PHB), ou par extraction des acides organiques (Parthiba Karthikeyan et al, 2018).

G.3.1 Facteurs qui influencent la production de l'hydrogène

La composition du milieu de culture est le paramètre clé à considérer dans la production de biohydrogène. Néanmoins, la performance de ce procédé de biodigestion varie aussi des conditions physico-chimiques de température et de pH du milieu de la fermentation obscure.

G.3.1.1 Température

La température est l'un des paramètres clés du processus de fermentation obscure. La température favorise la croissance des microorganismes contenant l'inoculum et assure la conversion des substrats organiques en biohydrogène. Le processus à moyenne température est utilisé pour la plupart des projets de production de biohydrogène, puisque ces températures admettent de distinguer des procédés moins consommateurs d'énergie et de ce fait économiquement réalisables. Par conséquent, Lin et Chang (2004) ont rapporté d'avoir utilisé le procédé de fermentation sombre à une température ambiante ; cependant, les volumes de biohydrogène produit ont été assez faibles (46.3 mmol H₂/L/D entre 24 et 28 °C). Contrairement, les procédés thermophiles et hyper thermophiles limitent la prolifération des bactéries consommatrices d'hydrogène et peuvent aboutir des performances plus élevées que les procédés mésophiles. Le seul inconvénient est l'énergie énorme nécessaire pour chauffer et maintenir la température dans le bioréacteur. Le choix de la méthode (mésophiles, thermophiles ou hyper thermophiles) dépend du substrat organique à dégrader (Mahmudul *et al.*, 2021). En conséquence, lors de l'utilisation de substrats complexes comme les déchets forestiers et agricoles, ces substrats sont bénéfiques pour les processus à haute température (Pan *et al.*, 2021). En effet, la température engendre l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du substrat, ce qui peut être la phase limitante du procédé. Au contraire, le procédé mésophile est préféré lorsque le composé est facilement biodégradable. Bien que l'effet de la température sur les populations microbiennes est bien connu, il n'est pas possible de donner la meilleure température pour une fermentation obscure, vu la complexité des substrats organiques possibles et des différentes conditions opératoires intervenants dans le procédé (Kosourov *et al.*, 2007).

G.3.1.2 pH

Comme la température, le pH est autant un des paramètres importants pour étudier et optimiser le processus de fermentation à l'obscurité. Certainement, le pH du milieu a un

impact important sur le mécanisme enzymatique des microorganismes, puisque les enzymes sont actifs dans une gamme de pH particulière, dans laquelle ces enzymes exercent leur activité maximale. Notamment, l'hydrogénase se situe entre un pH de 6.0 à 6.5 (Julien, Güeroux, and Mazet, 1994). Selon les résultats expérimentaux reportés dans la littérature, la gamme de pH optimal pour la production du biohydrogène varie considérablement selon la nature du substrat et inoculum utilisés. Pour le saccharose comme substrat organique, la valeur optimale du pH peut varier entre 4 et 9 (Ghimire et al, 2015). Ces dissimilitudes peuvent s'expliquer par des différences dans la source d'inoculum, le substrat, la méthode d'enrichissement de l'inoculum et la charge organique utilisée.

Une valeur de pH inférieure à 6.0 peut limiter ou inhiber la croissance d'organismes méthanogènes en culture mixte, ce qui est un avantage pour les bactéries productrices d'hydrogène dans des conditions de température thermophiles (Cossu, Morello and Stegmann, 2018). En effet, les archées hydrotrophiques se développent en préférence dans des conditions de pH neutre ou légèrement alcalin. Par suite, le contrôle des deux paramètres ensemble de pH et de la température dans le processus de fermentation noire a un rôle important dans la performance de la production de biohydrogène en minimisant ou limitant l'activité des bactéries consommatrices du biohydrogène. Cependant, un pH acide ajustera l'activité de l'hydrogénase, un compromis doit donc être déterminé (Chezeau, 2018).

G.3.1.3 Pression partielle d'hydrogène

La pression partielle d'hydrogène (P_G) dans le bioréacteur influence le processus de fermentation et donc le volume de biohydrogène produit. De façon générale, la pression partielle maximale du gaz produit est déterminée par la loi de Henry correspondant à l'équilibre thermodynamique gaz-liquide. La phase gazeuse (ou la pression partielle est présente) et la concentration de sa forme dissoute (C_i) définissent la solubilité de l'hydrogène dans la phase liquide en utilisant la constante de Henry (H_e), qui n'est pas en fonction de la constante de température :

$$C_i = H_e \times P_G \quad (1.3)$$

Si la pression partielle d'hydrogène P_G dépasse 60 Pa, l'hydrogène dissous à l'équilibre influence négativement sur la réaction biologique de conversion de l'hydrogène (Parthiba Karthikeyan et al, 2018).

G.3.1.4 Inhibition de la production par les substances produites

Au-delà de certaines concentrations d'acétate, de propionate d'acides gras volatils (AGV) et de butyrate dans le milieu de culture, ces substances deviennent toxiques ou inhibiteur pour le métabolisme des microorganismes producteurs d'hydrogène. Par exemple, la concentration inhibitrice d'AGV est en fonction des types de bactéries trouvées et l'état de dissociation de l'acide organique (Noblecourt et al, 2018). Ce dernier varie en fonction du pH du milieu. Pour éliminer ou réduire l'effet négatif des AGV, il est recommandé recirculation de l'azote nitreux (NO_3^- -N) dans le digesteur anaérobie (Park *et al.*, 2018). Cependant, la croissance cellulaire et la production de biohydrogène peuvent être limitées par la production de butanol et d'éthanol (Ciranna et al, 2014). La production de l'acide lactique formé lors de la réaction peut ainsi inhiber la production de biohydrogène (Van Niel et al, 2002).

G.3.2 Microorganismes producteurs de biohydrogène

Le biohydrogène peut être produit par fermentation anaérobie de trois types d'inoculum (Dauplain *et al.*, 2021):

- Une culture pure qui consiste à une seule espèce bactérienne, dont certaines peuvent être modifiées.
- Coculture artificielle ou consortium avec au moins deux espèces bactériennes.
- Une culture mixte de communautés microbiennes naturelles qui nécessite généralement un prétraitement physique, chimique ou thermique pour éliminer les microorganismes consommateurs d'hydrogène.

G.3.2.1 Cultures pures

La production de biohydrogène à partir des cultures pures implique l'utilisation d'une seule espèce microbienne. La culture pure a la capacité de dégrader et consommer les substrats organiques afin de produire l'hydrogène biologique par différentes voies de fermentation (voies acétate, butyrate, formiate, lactate, etc.) (Oh *et al.*, 2013). Les microorganismes impliqués dans la production de biohydrogène peuvent être des bactéries anaérobies strictes (*Clostridium*, *Rumenococcus*) ou des bactéries anaérobies facultatives (*E. coli*, *Entérobactérie*, *Citrobactérie*), des bactéries mésophiles (25 à 40 °C), des bactéries thermophiles (40 à 80 °C) ou des bactéries hyperthermophiles (températures supérieures à 80 °C), en fonction de leur gamme de température de développement optimale (Sinha and Pandey, 2011).

La productivité et le rendement du biohydrogène par culture pure varient considérablement. La performance de production dépend majoritairement du substrat utilisé, des conditions opératoires et des souches bactériennes utilisées. Bien que l'utilisation de souches strictement anaérobies sollicite une absence totale d'oxygène dans le milieu de culture pour but que ce procédé procède convenablement. Enfin, l'inconvénient principal de la fermentation sombre en culture pure est la condition de maintenir le milieu stérile afin d'éviter toute contamination par d'autres microorganismes lors de l'inoculation et de la culture (Pachapur *et al.*, 2019).

G.3.2.2 Cocultures

La production de biohydrogène par coculture consiste à l'utilisation de deux espèces microbiennes au minimum pour contrôler l'association métabolique d'intérêt, afin d'établir un mécanisme de symbiose entre espèces pour améliorer la production du biohydrogène. Par conséquent, Islam *et al.* (2017) ont démontré que l'utilisation d'une coculture de *Clostridium thermocellum* et de *Clostridium thermosaccharolyticum* pour la production du biohydrogène à partir des tiges de sorgho a eu de meilleures performances que l'utilisation de ses souches seules. L'interférence entre nombreuse espèces microbiennes peut autant dégrader une gamme plus large de substrats organiques. Pour la même raison, Zhang *et al.* (2016) ont étudié un mélange de deux souches *Clostridium cellulolyticum* et *Citrobacteramalonaticus*. La souche *Clostridium cellulolyticum* a contribué dans l'hydrolyse de la cellulose de la tige de maïs en glucose et xylose et la souche Citrobactérie a participé dans la fermentation des monosaccharides afin d'améliorer la production de biohydrogène. Finalement, les espèces bactériennes sont capables de consommer des éléments indésirables ou toxiques d'une de ces bactéries, tels que l'oxygène résiduel et les acides gras volatils (AGV) (Cabrol *et al.*, 2017). L'utilisation de cocultures en fermentation sombre est importante comme elle est plus facile à manipuler et à contrôler le processus de biodigestion que les cultures mixtes. En fait, la gestion du métabolisme bactérien peut être résolue en connaissant les types de bactéries qui dégradent l'inoculum. Toutefois, tout comme les cultures pures, la mise en œuvre de cette méthode nécessite que le milieu soit stérile par une autre souche (Pachapur *et al.*, 2019).

G.3.2.3 Cultures mixtes

Les cultures mixtes sont beaucoup plus utilisées, dont la plupart proviennent d'un procédé anaérobie, de boues anaérobies de stations d'épuration, déchets municipaux, ainsi que des eaux usées d'élevage, de sédiments marins, de sol ou de toute forme de lixiviat (Parthiba

Karthikeyan et al, 2018). Par conséquent, la culture mixte comprend des teneurs élevées d'organismes méthanogènes, de bactéries acétogènes et de bactéries sulfato-réductrices élevées. En conséquence, il est indispensable d'accomplir un prétraitement avant d'utiliser le consortium afin d'éliminer les souches consommatrices d'hydrogène et distinguer des souches productrices d'hydrogène. Différents prétraitements peuvent être élaborés sont généralement basés sur l'amélioration des capacités de *Clostridium* et formation de spores (Chezeau, 2018). Deux types principaux de prétraitements possibles :

- Prétraitement physique : ultrasons (Elbeshbishy, Hafez, and Nakhla, 2010), chaleur (Yang and Wang, 2018), aération (Song et al, 2012) et ultraviolet (Ge *et al.*, 2012).

- Prétraitement chimique : alcali, acide ou utilisation de réactifs ayant des effets spécifiques sur les bactéries méthanogènes, tels que la 2,4-ptéridinedione et le 2-bromoéthanesulfonate (Yang et Wang 2018).

Néanmoins, malgré l'utilisation du prétraitement, il est nécessaire de maintenir des conditions de température, de pH ou d'alimentation moyenne durant le procédé, ce qui est convenable à la croissance de bactéries productrices d'hydrogène, mais pas de bactéries consommatrices d'hydrogène. Inversement aux cultures pures et aux cocultures, les cultures mixtes ont le privilège d'être insensibles à la contamination et peuvent dégrader une large variété de substrats organiques.

Pourtant, la présence d'un tant de nombre d'espèces bactériennes rend difficile de comprendre la réaction métabolique dans le processus de culture. La plupart des rapports scientifiques sur la culture mixte ont présenté des rendements inférieurs en biohydrogène à ceux de la culture pure (Ghimire et al, 2015).

Dans le processus de fermentation sombre, le choix de l'inoculum est d'une grande importance, étant donné qu'il peut améliorer l'efficacité du processus de fermentation à l'obscurité. Toutefois, le choix de l'inoculum doit prendre en considération le type de substrat organique à dégrader pour la production du biohydrogène propre respectueuse de l'environnement dont sa combustion résulte la vapeur d'eau au lieu des gaz à effet de serre (Sood *et al.*, 2011).

G.4 Substrats utilisés pour la production de biohydrogène

Les substrats de source naturelle ont un rôle important dans l'efficacité et la production biohydrogène, et jouent aussi un rôle important dans l'économie des processus de

fermentation sombre. Ceci est principalement en fonction de la quantité des glucides du substrat, du taux de biodégradation et de la biodisponibilité des matières organiques. Généralement, les substrats utilisés sont des simples substrats, comme des monosaccharides et des disaccharides, ou bien des substrats complexes, comme les déchets alimentaires et agricoles (Show, Yan and Lee, 2019).

G.4.1 Substrats simples

Les deux substrats monomériques et dimères les plus ordinairement utilisés dans les revues scientifiques sont le saccharose et le glucose. Nombreux d'autres sucres ou carbohydrates ont autant été étudiés, tels que le xylose, le maltose et le lactose (Ghimire et al, 2015; Elbeshbishy et al, 2017). Les recherches, dont quelles des substrats simples ont été utilisés, visent particulièrement à déterminer rapidement les performances des processus de la digestion obscure. Cependant, pour des raisons environnementales et énergétiques, la production d'hydrogène biologique par fermentation noire nécessite l'utilisation de substrats issus de ressources renouvelables (Litti *et al.*, 2021).

G.4.2 Substrats complexes

Les substrats complexes sont principalement composés de déchets biologiques. Du coup, ce sont des substrats d'un intérêt très intéressant pour la continuité des procédés de fermentation anaérobie étant donné qu'ils engendrent de grands volumes à fort potentiel énergétique. Les déchets biologiques utilisés incluant (Chezeau, 2018) :

- Déchets forestiers et agricoles : sous-produits de la transformation du bois et cultures (plantes ligneuses et herbacées).
- Déchets alimentaires et ménagers.
- Partie organique des déchets municipaux : huiles alimentaires, déchets verts, eaux usées, etc.
- Déchets d'élevage : boue et fumier.
- Déchets industriels agricoles : soupe désaromatisée, etc.

La majorité de ces substrats organiques ont besoin des étapes de prétraitement en amont du procédé pour agrandir la biodisponibilité du substrat (broyage, hydrolyse, prétraitement chimique, de champignons et utilisation d'enzymes, etc.). Certainement, les microorganismes dans le milieu ne peuvent dégrader le substrat sauf s'ils possèdent suffisamment de complexes enzymatiques. En revanche, pour dégrader l'amidon contenu dans divers déchets agricoles (blé, maïs, sorgho, etc.), il est nécessaire d'avoir des

amylases produites par certaines souches de *Clostridium butyricum* et *Clostridium acetobutylicum* (Zagrodnik and Łaniecki, 2017). Dans la même mesure, les souches *Clostridium cellulolyticum* et *Clostridium cellulovorans* produisent des enzymes cellulases qui ont la capacité de dégrader les composés lignocellulosiques (Sunyoto et al, 2016). Pourtant, la température joue un rôle important pour la bonne dégradation de ces substrats en maximisant l'activité des enzymes impliquées (Sunyoto et al, 2016).

Cependant, la température optimale pour la production de biohydrogène ne coïncide pas toujours avec la température optimale pour les enzymes. Dans tel cas, une étape d'hydrolyse enzymatique sera envisagée avant la biodigestion anaérobie (Wang et al, 2011).

G.5 Composition de milieu de culture

Pour la croissance des bactéries et la production de biohydrogène, les microorganismes ont besoin de sources de carbone provenant des substrats organiques en présence d'autres composés.

G.5.1 Macroéléments

La présence d'azote est nécessaire dans le milieu de culture pour permettre la réplication cellulaire, le maintien, le métabolisme et la production d'enzymes dans les bactéries productrices d'hydrogène. Il peut être sous forme organique (protéines, peptides et acides aminés libres) ou sous forme d'ammoniac inorganique. Les teneurs de carbone et d'azote sont profondément liées, ce qui est appelé le rapport carbone/azote (C/N). Le phosphore est également un macroélément nécessaire puisqu'il est le centre du métabolisme énergétique de toutes les bactéries. Pareillement pour l'azote, le phosphore est utilisé dans le rapport carbone/phosphore (C/P) afin de définir la valeur optimale à utiliser dans le milieu. De plus, la nécessité de la source de phosphore et d'azote dans le milieu, de faibles teneurs d'oligo-éléments comme des éléments métalliques sont également essentiels en jouant un rôle de cofacteur enzymatique (Elbeshbishy et al, 2017).

G.5.2 Microéléments

L'importance du fer est résumée dans son nécessité pour le site actif de l'hydrogénase et de la ferrédoxine. L'absence de cet oligo-élément peut inhiber l'activation enzymatique, ce qui provoque la production d'hydrogène biologique. Au contraire, une concentration excessive de fer dans le milieu inhibera la production de biomasse. Une teneur élevée en fer peut également engendrer indirectement à de mauvaises performances du processus de

biodigestion en modifiant les voies métaboliques. La dégradation des substrats organiques produit de l'éthanol, du lactate ou du propionate ($C_3H_5O_2$) (Elbeshbishy et al, 2017).

D'autres oligo-éléments présentent également un rôle primordial dans les formes traces, notamment dans le processus de transfert d'électrons (cobalt, nickel, calcium, magnésium, zinc, sodium, etc.).

G.6 Utilisation des nanoparticules dans la fermentation anaérobie

Les nanoparticules (NPs) ont largement contribué dans fermentation anaérobie dû à leurs propriétés physicochimiques. Les NPs ont la capacité d'améliorer la performance de production du biogaz et la productivité des microorganismes. Les nanoparticules ou nanocomposites inorganiques sont des nanomatériaux métalliques synthétisés par des méthodes chimiques, physiques et thermiques (Ajay et al, 2020).

Partie H : Problématique et objectifs de l'étude

L'idée générale de cette thèse est de créer un système complet de traitement des eaux en utilisant des matériaux issus de graines de *Moringa oleifera* comme matière première. Le deuxième objectif est de valoriser les déchets générés par le processus de traitement. Le déchet a été utilisé pour la production d'un biogaz comme étant une source d'énergie propre. L'eau traitée peut être recyclée et utilisée dans les installations industrielles afin de préserver l'eau de robinet pour l'utilisation domestique tout en économisant la consommation globale de l'eau. Le schéma ci-après présente le procédé proposé et développé dans cette étude dans les sections suivantes.

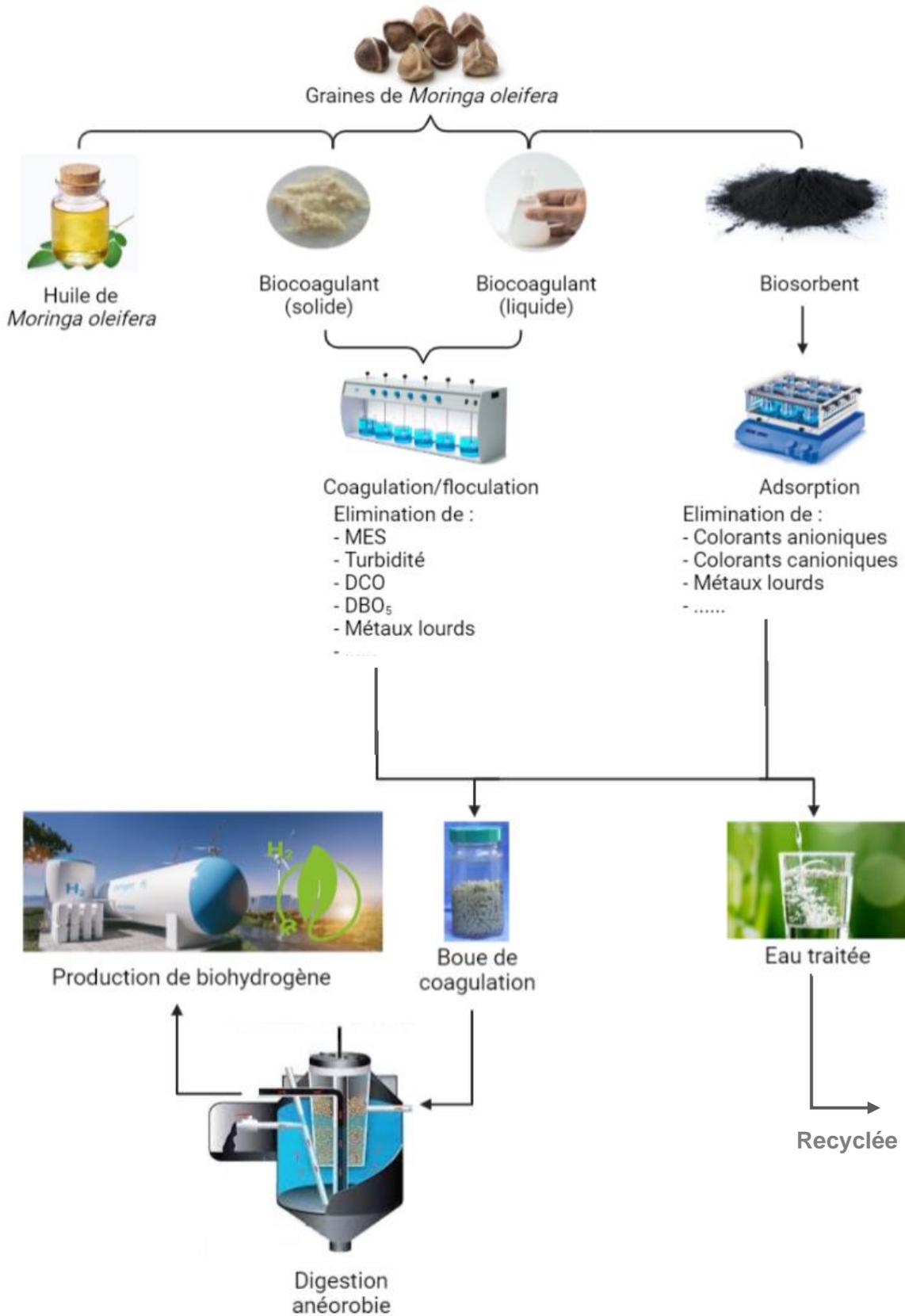


Figure 1.13 : Schéma du procédé proposé pour le développement de l'utilisation des graines de *Moringa oleifera* dans divers procédés de traitement des eaux.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit les différents matériaux et les différentes méthodes utilisés au cours de cette recherche, y compris les méthodes d'essai de coagulation/floculation, adsorption et biodigestion et les de préparation des différents coagulants, adsorbants et nanoparticules.

II.2 Coagulation/floculation**II.2.1 Graines de *Moringa oleifera***

Les graines de moringa proviennent des gousses de la plante *Moringa* (ou *M. oleifera*). Les graines de moringa fraîches et crues sont très tendres, mais dès qu'elles sont séchées, elles deviennent dures et commencent à ressembler à des haricots. Les graines de *M. oleifera* utilisées dans cette recherche ont été obtenues directement d'un fournisseur de la capitale de Niger, Niamey. Les graines sans cosse montrées dans la figure 2.1C ont été utilisées comme le matériau de base de tous les biocoagulants utilisés dans cette étude. Par contre, les différents charbons actifs utilisés dans l'étude d'adsorption ont été préparés à partir des cosse de *M. oleifera* représentées par la figure 2.1D.

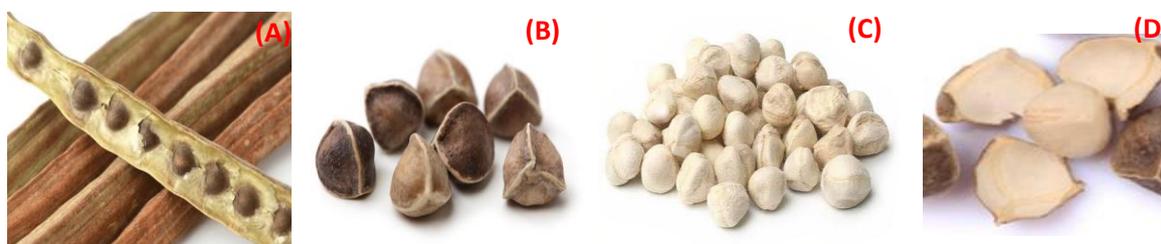


Figure 2.1 (A) Gousses de *M. oleifera* ; (B) Graines de *M. oleifera* et (C) Graines de *M. oleifera* sans épluchures (cosses).

II.2.2 Préparation des coagulants**II.2.2.1 Poudre de graines de *Moringa oleifera***

Les différentes étapes de préparation de la poudre des graines de *M. oleifera* ont été effectuées dans le laboratoire de recherche de Nadir DIZGE (Mersin, Turquie) et elles sont représentées dans la figure 2.2. Les graines de *M. oleifera* ont été soigneusement choisies

et décortiquées manuellement. Les graines décortiquées ont été mises au four pendant environ 5 h à 37 ± 1 °C pour éliminer toute forme d'humidité. Les graines sèches ont été broyées en poudre fine avec un mortier de laboratoire (Chu *et al.*, 2017). Ensuite, la poudre a été tamisée à l'aide d'un tamis d'essai de laboratoire (Retsch ISO 3310-1 Body/Mesh S-Steel, 250 μ m). La poudre uniforme obtenue et notée comme PMOSP a été utilisée pour les expériences suivantes dans cette étude de recherche.

La poudre PMOSP a été utilisée comme biocoagulant pour le traitement d'une usée industrielle et par la suite plusieurs coagulants naturels ont été préparés à partir de cette dernière en utilisant plusieurs solvants et plusieurs techniques afin d'étudier l'amélioration du procédé de coagulation/floculation pour chaque biocoagulant préparé.

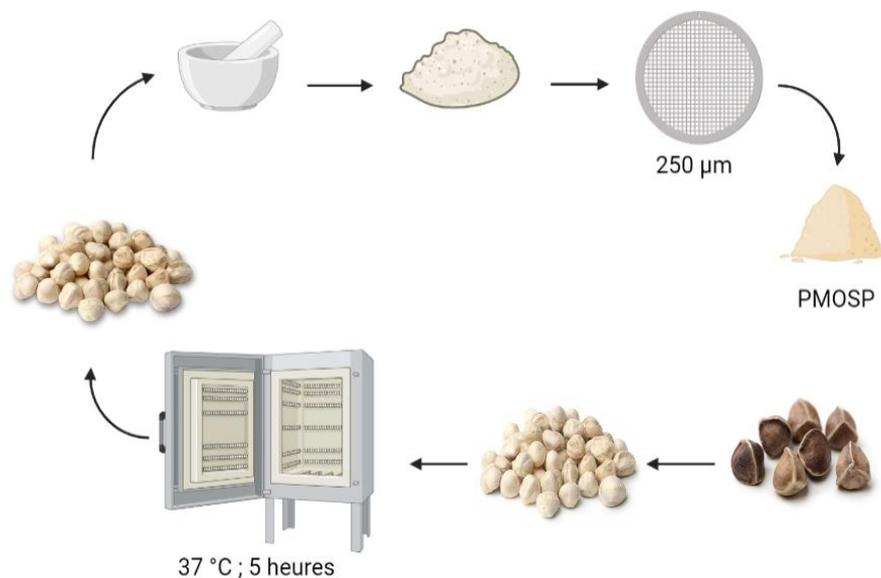


Figure 2.2 Etapes de préparation de la poudre des graines de *M. oleifera* PMOSP.

II.2.2.2 Poudre de graines de *Moringa oleifera* libre de l'huile

Comme les graines de *M. oleifera* contiennent entre 35 et 40 % d'huile et cette huile n'a pas de capacité de coagulation ou de floculation, un biocoagulant a été préparé à partir de la poudre PMOSP. L'huile a été extraite en utilisant l'éthanol, dont 100 mL d'éthanol 95% a été ajouté à 10 g de PMOSP (figure 2.3). Le mélange a été agité 10 min et filtré par la suite à l'aide d'un filtre standard. Ensuite, la poudre retenue a été séchée à une température ambiante pendant 24 h (Abidin *et al.*, 2013). Le biocoagulant obtenu est référencé comme

MOSP-EO. Cette étape d'étude a été effectuée dans le laboratoire de génie des procédés de l'école nationale polytechnique de Constantine.

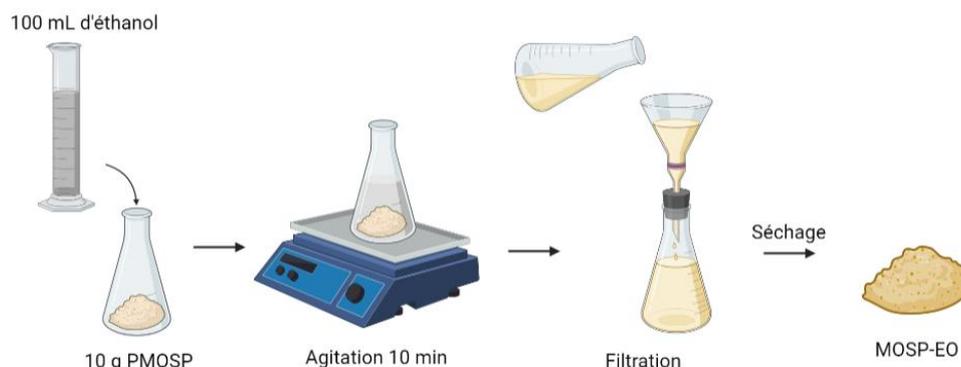


Figure 2.3 Etapes de préparation de la poudre des graines de *M. oleifera* libre de l'huile MOSP-EO.

II.2.2.3 Biocoagulants sous forme liquide

La poudre MOSP-EO préparée précédemment a été mélangée avec différents solvant (l'eau distillée et des solutions NaCl à plusieurs concentrations) à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 80 min (figure 2.4). Le mélange a été filtré en utilisant un papier filtre standard et la solution claire est conservée dans une chambre froide à 4 °C pour les utilisations suivantes. Les diverses biocoagulants obtenus sont notés comme MOSP-EODW pour l'eau distillée comme solvant et MOSP-EOSC pour les extraits dans des solutions NaCl.

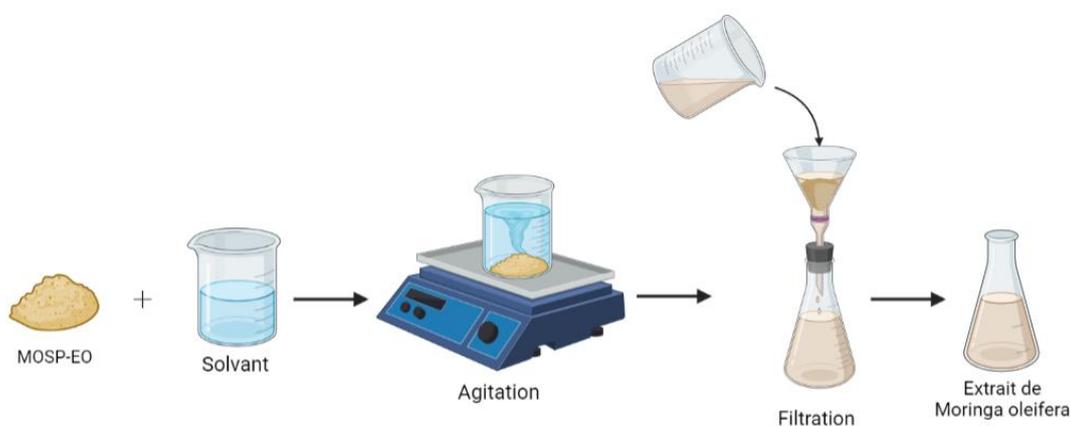


Figure 2.4 Etapes de préparation de l'extrait de la poudre des graines de *M. oleifera* dans différents solvants MOSP-EODW et MOSP-EOSC.

II.2.2.4 Coagulants chimiques

Dans cette recherche, trois coagulants chimiques : le chlorure de fer(III) (FeCl_3), le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et le chlorure de polyaluminium (PAC) ont été utilisés comme coagulants synthétiques.

Tableau 2.1 Propriétés des différents coagulants chimiques.

	Masse molaire g/mol	Masse volumique g/cm ⁻³	Solubilité dans l'eau à 20 °C g/L	Apparence
$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	162.20	2.90	480	Cristaux noirs ou poudre cristalline
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$	342.15	2.67	364	Solide cristallin blanc Hygroscopique
$\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ (PAC)	174.45	1.15	140	Solide résineux incolore ou jaune

II.2.2.5 Préparation des solutions des métaux lourds

Dans l'étude de l'élimination des métaux lourds par processus de coagulation/floculation, les trois solutions synthétiques ont été préparées à partir des sels métalliques représentés dans le tableau 2.2. Des solutions de concentration de 5.0 g/L ont été préparées et par la suite des dilutions par l'eau distillée ont été effectuées selon la concentration souhaitée.

Tableau 2.2 Propriétés des différents sels métalliques.

Métal	Sel métallique	Forme ionique	Masse molaire du sel (g/mol)	Masse molaire du métal (g/mol)
Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}	482.18	55.845
Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	249.68	63.54
Zn	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zn^{2+}	287.56	65.38

II.2.3 Expériences de coagulation/floculation

Toutes les expériences de coagulation/floculation ont été mises en œuvre à l'aide d'un Jar-test à six agitateurs JP SELECTA ou bien quatre agitateurs VelpScientifica, avec une commande numérique de rotation des tiges de mélange. Chaque dose de coagulant a été ajoutée à un échantillon de 500 mL d'eaux usées, puis agitée à une vitesse de mélange rapide de 150 tr/min pendant 3 min, puis à une vitesse de mélange lente à 50 tr/min pendant 24 min. Ensuite, les béchers ont été laissés pendant 30 min pour une décantation (processus illustré dans la figure 2.5). Ensuite, des échantillons du surnageant de chaque bécher sont caractérisés. Après la détermination de la dose optimale du coagulant étudié, une gamme de pH est testée pour une dose fixe de coagulant. Le pH est ajusté en utilisant NaOH 0.1 N et HCl 0.1 N. A l'issue de ces expériences, les conditions optimales de dose de coagulant et pH de coagulation sont déterminés.

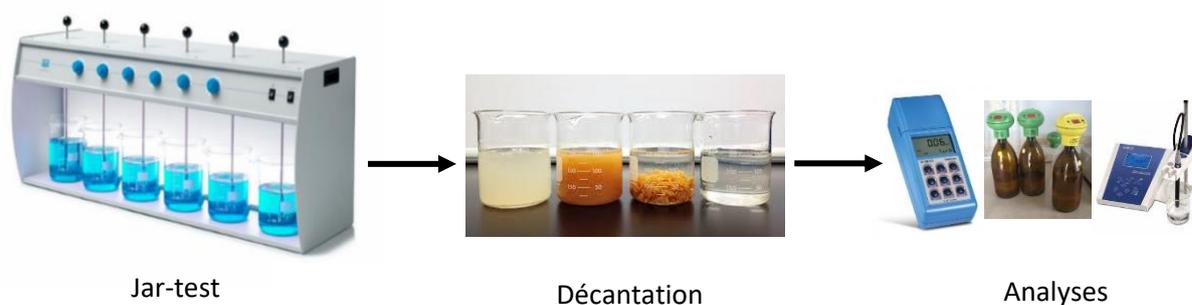


Figure 2.5 Procédé de coagulation/floculation et décantation par le Jar-test.

II.2.4 Méthodes analytiques

Le rendement du procédé de coagulation/floculation a été assuré en examinant l'élimination des paramètres clés suivants : la DCO, DBO₅ et la turbidité. Les mesures de DCO ont été effectuées à l'aide d'un réacteur HI 839800 COD de HANNA Instruments. La DBO₅ a été déterminée en utilisant des bouteilles de DBO sombre dotées par des WTW OxiTop dans une enceinte thermique à 20±1 °C pendant 05 jours. La turbidité des différents échantillons a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre AQUA LYTIC PCH 57650. Un pH-mètre numérique (HQ40D) a été utilisé pour la mesure du pH. L'alcalinité partielle (TA) et l'alcalinité totale (TAC) ont été effectuées conformément aux méthodes normalisées d'examen de l'eau et des eaux usées. Les solides totaux (TS) et les solides volatils totaux (TVS) ont été déterminés à l'aide du four à mouffles Nabertherm 3000 °C.

Les différents paramètres ont été déterminés par les méthodes décrites dans les normes ISO 5667/3 (Hamdani *et al.*, 2004).

Le rendement ou le taux d'élimination (R) a été calculée à l'aide de l'équation (2.1).

$$\text{Taux d'élimination} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Où C_i était la concentration du polluant avant traitement et C_f la concentration finale du polluant (après le traitement).

II.3 Design composite central (CCD)

Un Central Composite Design ou CCD sera utilisé pour modéliser l'action de l'élimination des différents métaux lourds par processus de coagulation/floculation en traitant des eaux synthétiques et analyser l'effet des principales variables indépendantes ou d'opération sur les variables dépendantes ou performances du procédé. Les résultats expérimentaux seront analysés au moyen de logiciels Minitab.

II.3.1 Principe de la méthodologie

L'optimisation du traitement des eaux synthétiques contenant des métaux lourds Zn, Cu et Fe séparément par le procédé de coagulation/floculation a été réalisée à l'aide du RSM (méthode de surface de réponse). Cette méthodologie est basée sur un plan composite central rotatif, où il y a des points axiaux, des points factoriels et des points centraux. De plus, la variance entre la réponse prévue en tout point ne dépend que de la distance entre ce point et le point central de la conception (Sakhi *et al.*, 2020). Ce plan a été utilisé pour étudier les relations empiriques entre une réponse pour chaque métal (efficacité d'élimination du métal) et deux facteurs : dose du coagulant et la concentration initiale du métal.

Le choix de l'étendue d'intérêt des conditions opératoires ou des variables indépendantes sélectionnées a été réalisé de façon à être le plus réaliste possible des conditions rencontrées dans la littérature ou dans le domaine industriel. Le tableau 2.3 montre les niveaux attribués à chaque variable (Driouich *et al.*, 2020). Le choix des intervalles de chaque variance a été basé sur la littérature (El Samrani, Lartiges and Villieras, 2008; Hargreaves *et al.*, 2018b, 2018a). L'analyse de la méthode de variance et de la valeur p inférieure à 0,05 a été jugée importante dans les données de l'analyse de la réponse en surface. Les valeurs optimales des paramètres de fonctionnement ont été déterminées par la

réponse de surface tridimensionnelle et les courbes de contour (Driouich *et al.*, 2020; Sakhi *et al.*, 2020). Un modèle CCD de 2^2 a été généré. Ce modèle comprend 14 points factoriels, 8 points axiaux et 6 répétitions au centre. Le nombre d'expériences a été déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$N_{exp} = 2^k + 2k + N_0 \quad (2.2)$$

Où N_{exp} est le nombre d'expérience nécessaire, k est le nombre de variables indépendantes et N_0 est le nombre de répétitions des points centraux.

Tableau 2.3 Variables codées et réelles utilisées dans le plan composite central.

Variables codées : X1 et X2					
Variables naturelle (Xi)	- α	-1	0	+1	+ α
X1=Dose du coagulant (mg/L)	753.125	5	1002.5	2000	1251.875
X2=Concentration initiale du métal (ppm)	376.25	2	501	1000	625.75

$\alpha = -0.25$ (distance des points axiaux)

II.3.2 Analyse de la variance

L'analyse de variance nous permet de voir si les variables sélectionnées pour la modélisation ont un effet significatif sur la réponse (Sakhi *et al.*, 2020). Une grande valeur de F indique que la variation de la réponse peut être expliquée par l'équation de régression. La valeur P (p value) associée confirme l'interprétation déterminée par le test de Fisher. Une valeur de P inférieure à 0.05 indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif (Sarrai *et al.*, 2016; Sakhi *et al.*, 2020).

II.4 Processus Adsorption

II.4.1 Préparation des adsorbants

Les cosse des graines de *M. oleifera* ont été broyées à l'aide d'un mixeur électrique domestique. La poudre obtenue a été tamisée par la suite (250 μm) afin d'avoir une poudre

fine et homogène. Le support a subi une activation chimique suivi par une activation thermique. Pendant la première étape, le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) a été utilisé comme agent d'activation afin de créer les pores et empêcher la formation de goudron. Le $ZnCl_2$ a été utilisé à un taux 2:1 ($ZnCl_2$: poudre de support). Le mélange a subi ensuite à une activation thermique (physique) dans un four à moufle Nabertherm aux températures : 200, 300, 400 et 500 °C pendant 05 heures. L'activation physique sert intervient dans la surface interne du support tout en éliminant le carbone des parois des pores au cours de la réaction, et par conséquent des canaux et des pores plus dilatés se forment (Hock and Zaini, 2018). Après refroidissement à une température ambiante, les différents supports ont été lavés afin d'enlever toute trace de $ZnCl_2$ restante dans un papier filtre 0.45 μm avec l'acide hydrochlorique HCl 1 N jusqu'à la disparition de toute coloration dans la phase aqueuse. Enfin, les poudres obtenues ont été lavées avec de l'eau déminéralisée pour enlever l'acide de la surface. Les adsorbants ont été mis dans une étuve à environ 50 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant et les différents adsorbants sont prêts à être utilisés dans les expériences d'adsorption. La figure 2.6 illustre l'ensemble des séquences d'activation des cosses de graines de *M. oleifera* et la préparation des différents charbons actifs utilisés dans cette recherche.

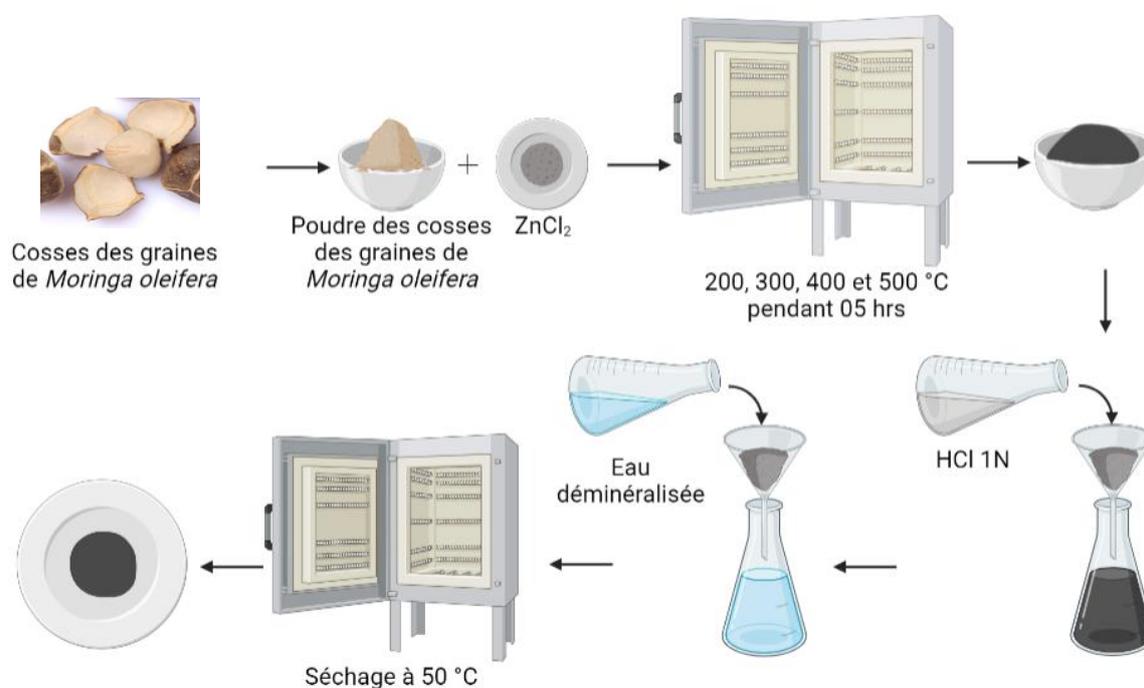


Figure 2.6 Schéma du processus d'activation des cosses (ou coquilles) des graines de *M. oleifera*.

II.4.2 Préparation des colorants toxiques

Les deux colorants toxiques étudiés ont été la rhodamine B (RhB) et le rouge de méthyle (RM). RhB étant soluble dans l'eau, 1 g de colorant a été agitée dans 1 L de l'eau distillée pour avoir une solution de 1 g/L de concentration qui a été utilisée comme solution mère dans toutes les expériences d'adsorption. En revanche, la solution du deuxième colorant a été préparée comme suit : 1 g de RM ajouté à 100 mL d'éthanol (95 %) et 2 mL de NaOH 0.1 M. Le mélange a été agité sur une plaque chauffante à une température de 180 °C jusqu'à la dissolution totale de la poudre du colorant. Ensuite, le volume de la solution a été ajusté à 1 L pour avoir une solution de 1 g/L de concentration. Les courbes d'étalonnage et les concentrations des différents colorants ont été déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-1800) à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=510$ nm pour la RhB et $\lambda_{\max}=522$ nm et 412 nm pour le RM dans un milieu acide et un milieu basique, respectivement.

II.4.3 Expériences d'adsorption

L'étude d'élimination des deux colorants par adsorption sur les différents charbons préparés depuis les cosses de graines de *M. oleifera* sous l'effet de plusieurs facteurs : temps de contact, concentration initiale du colorant, pH et température, a été effectuée en batch. Le concept repose sur la mise en contact une dose d'adsorbant avec un volume de solution de 100 mL sous une agitation de 500 tr/min (Figure 2.7). Ensuite, un échantillon de la solution est récupéré à un temps d'agitation donné. L'échantillon est filtré par un papier filtre 0.45 μm et centrifugé si essentiel. La concentration du colorant résiduelle est déterminée par la suite comme décrit dans la section précédente. Le taux d'élimination du colorant est calculé en utilisant l'équation 2.1.

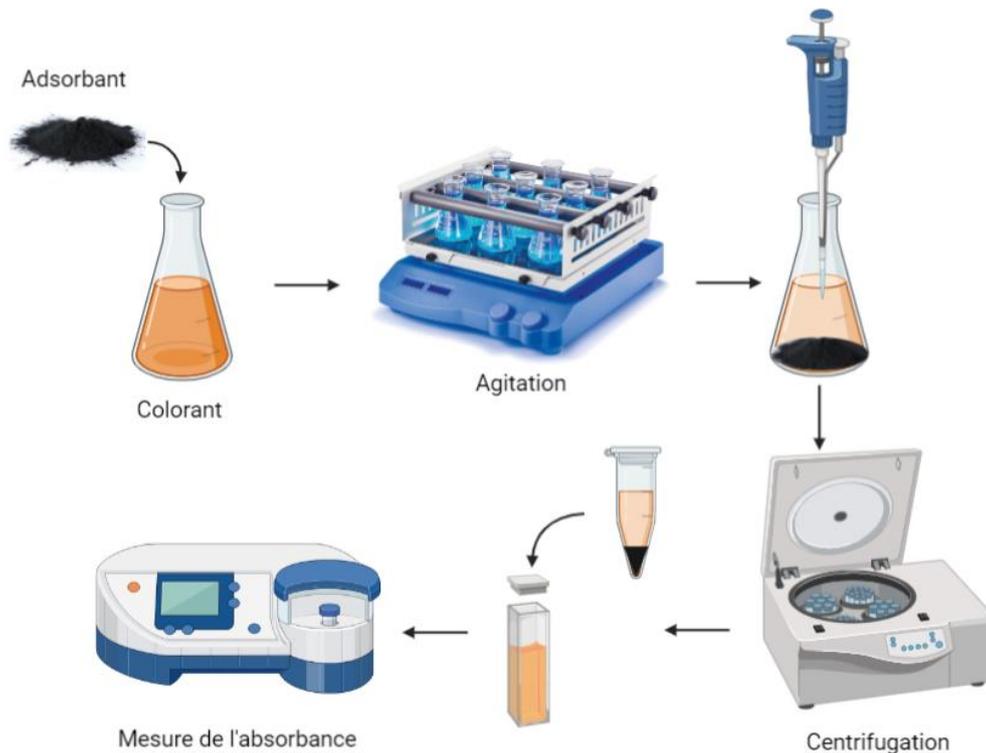


Figure 2.7 Schéma représentant le processus d'adsorption en batch des différents colorants sur les charbons préparés à partir des cosses de graines de *M. oleifera*.

II.4.4 Expériences de désorption

La désorption est le processus inverse d'adsorption. La désorption est un phénomène physique par lequel une substance préalablement adsorbée est détachée d'une surface. La désorption est une étape nécessaire pour la régénération des adsorbants. Les adsorbants non régénérés seront destinés à l'incinération.

Une quantité de 1 g d'adsorbant utilisé dans une première étape d'adsorption soit le charbon chargé de polluant (colorant toxique) a été ajoutée à 100 mL du solvant (eau distillée, HCl 0.1 N ou NaOH 0.1 N). Les prélèvements de chaque bécher sont effectués après une agitation de 24 heures. Les échantillons sont analysés par l'UV-visible et par la suite la concentration de colorant désorbée est déterminée.

II.5 Synthèse des nanoparticules

La synthèse des trois nanoparticules utilisées dans cette recherche a été effectuée avec la méthode hydrothermique. La préparation des NPs a été élaborée selon le protocole

suivant : ajout de 2.9 g de la matière première à base de nickel pour chaque nanoparticule désirée (tableau 2.4) dans 30 mL d'eau déionisée. Ensuite, 5.5 g de D-Glucose sous agitation magnétique de 30 min à 400 tr/min. Le pH est ajusté à 9 en ajoutant NaOH 2 M. Le mélange est mis à 180 °C dans une étuve pendant 06 heures. Après refroidissement à une température ambiante, une filtration et lavage avec de l'eau distillée et l'éthanol sont effectués. La poudre humide est séchée à 70 °C pendant 03 heures. Enfin, une calcination est effectuée dans un four à moufle à 550 °C à une vitesse de 5 °C/min pendant 03 heures. Le produit final est lavé et broyé pour avoir une poudre fine et homogène.

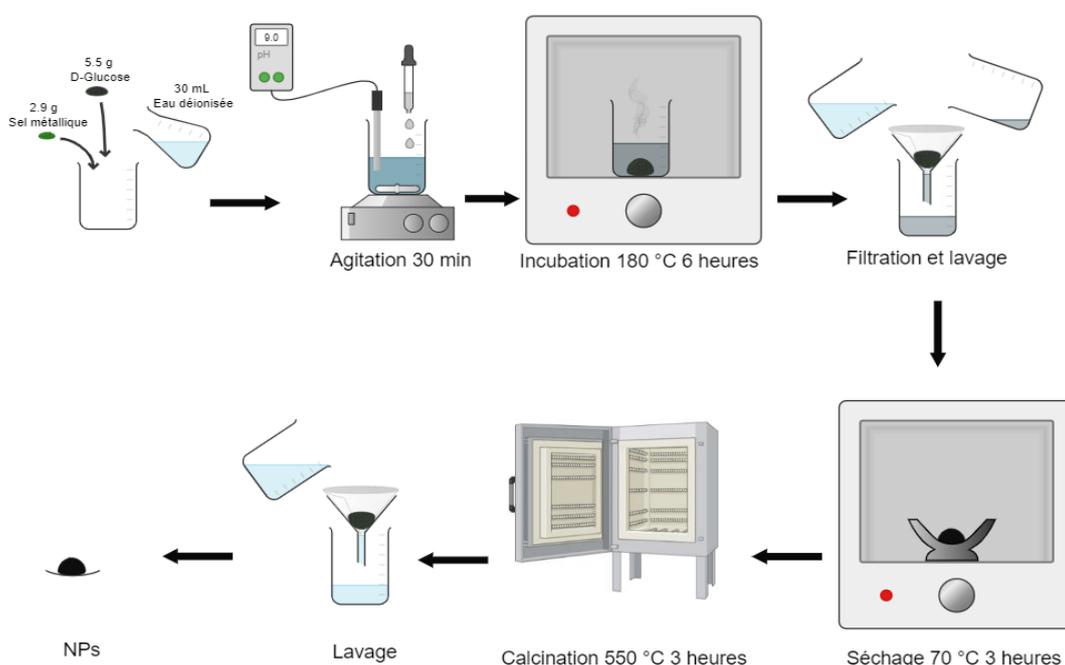


Figure 2.8 Etapes de synthèse des nanoparticules par la méthode hydrothermique.

Tableau 2.4 Propriétés des différentes matières premières pour la préparation des nanoparticules.

Matériau de base	Masse molaire (g/mol)	Nanoparticule
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241.86	Fe_2O_3
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.56	CuO
$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	195.88	TiO_2

II.6 Potentiel biochimique hydrogène (BHP test)

Le BHP test est une technique très connue pour déterminer le potentiel hydrogène et la biodégradabilité de l'eau usée et de la biomasse. L'hydrogène et le dioxyde de carbone sont produits durant la dégradation des matières organiques du substrat.

II.6.1 Installation expérimental

Les essais de BHP ont été effectués dans des flacons de sérum de 100 mL avec un volume de travail de 67 mL (figure 2.9). Le réacteur a été rempli par 5 mL d'inoculum, 5 mL de solution tampon phosphate et 5 mL de solution nutritive, dont sa composition est détaillée dans le tableau 2.5, et un volume de substrat selon le rapport I/S calculé à la base de TVS. Le pH initial a été ajusté à 5.5 avec de l'acide chlorhydrique (1 N) pour inhiber le méthanogène Archea (Pyzik *et al.*, 2018); ensuite, de l'eau a été ajoutée pour atteindre le volume de travail. Avant fermeture des bioréacteurs, l'azote a été barboter à l'intérieur des bouteilles pour chasser l'air et assurer l'anaérobiose. L'étanchéité des bouteilles a été assurée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et celées avec des bouchons en aluminium. Enfin, toutes les bouteilles sont mises dans une étuve à une température thermophile de 55 °C. Chaque essai de BHP a été effectué en doublet. Des échantillons blancs contenant de l'inoculum et ne contenant pas de substrat ont également été préparés afin de soustraire le biogaz produit.

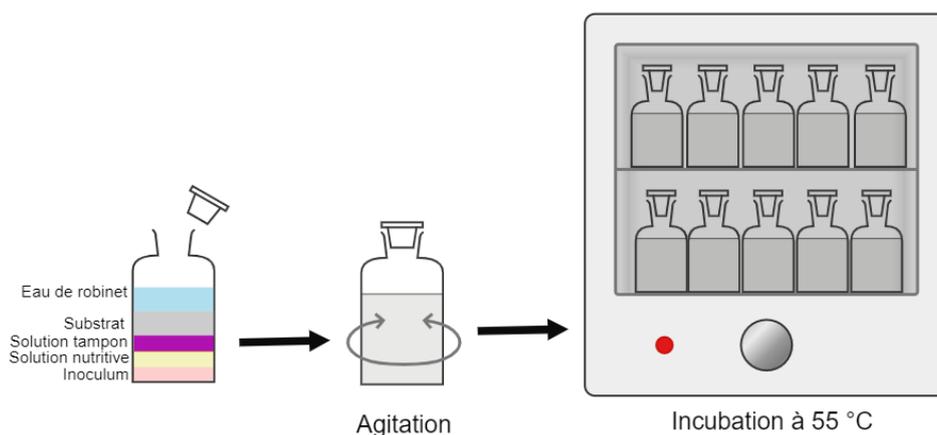


Figure 2.9 Etapes de préparation et incubation des bioréacteurs pour le BHP test.

Tableau 2.5 Composition de la solution nutritive (Anderson and Yang, 2013).

Constituant	Formule chimique	Concentration g/L
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	5.0
Extrait de levure	-	0.5
Chlorure de calcium	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.075
Phosphate de dihydrogène	H_2PO_4	0.27
Phosphate d'hydrogène dipotassique	K_2HPO_4	1.12
Chlorure de magnésium	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.1
Chlorure de fer(III)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.02
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	0.53

II.6.2 Mesure du volume du biohydrogène

La mesure du volume de biohydrogène a été assurée par la technique de déplacement de liquide comme le montre le montage illustré dans la figure 2.10. Le gaz de l'espace de tête du réacteur a été recueilli pour quantifier le biogaz produit. Une fois le volume de biogaz est noté, le gaz est plongé dans une solution KOH saturée pour déduire le volume de CO_2 produit et prendre le volume de biohydrogène pure. La qualité du gaz restant est confirmée par un analyseur de gaz (Geotech GA5000).

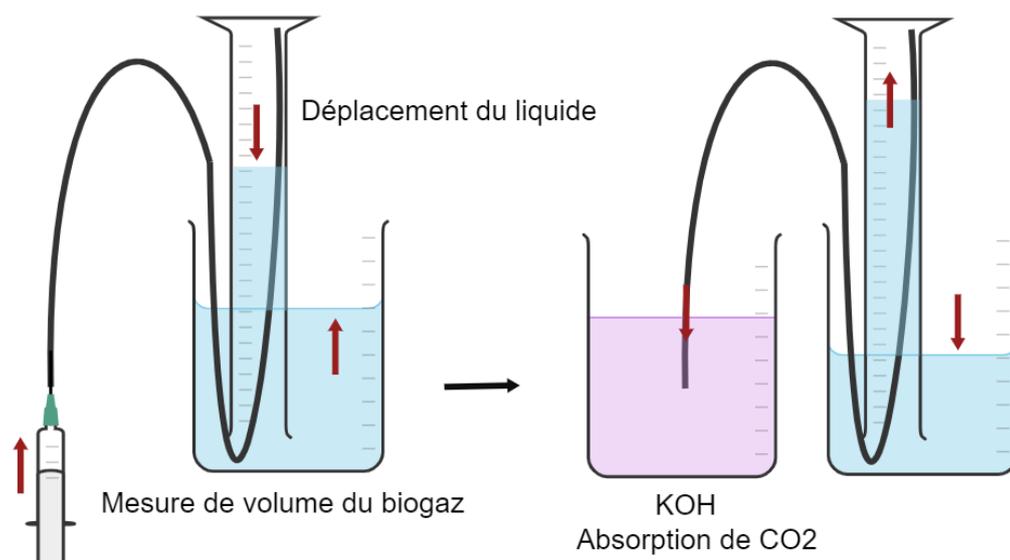


Figure 2.10 Montage de mesure de biogaz (H_2 et CO_2) par déplacement du liquide.

II.7 Caractérisation des matériaux

II.7.1 Diffractomètre de rayons X (DRX)

Cette méthode consiste à mettre un échantillon en quantité suffisante sur une porte d'échantillon adéquat. Cet échantillon est soumis à un faisceau de rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par la loi de Bragg.

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta \quad (2.3)$$

Où λ est la longueur d'onde en Å, d est la distance réticulaire en Å et θ est l'angle de diffraction ou de réflexion en degrés.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Une base donnée sur HighScore Plus est aussi utilisée pour identifier les différents pics et les différentes correspondances.

Quant à l'analyse quantitative, celle-ci est effectuée par la méthode *Rietveld*, basée sur un affinement mathématique des paramètres cristallographiques des minéraux présents dans l'échantillon. L'incertitude de mesure varie de plus au moins 1 à 5%, selon le degré de

crystallinité ou la dégradation de la structure notamment celles des minéraux argileux et des séries isomorphes l'erreur peut augmenter.

Le diffractomètre utilisé est de la marque PANalytical (figure 2.11), Type : Empyrean qui est caractérisé par : un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV. Le logiciel pour l'acquisition et traitement des données est HighScore Plus de PANalytical Version 3.0. Les conditions de mesure ont été les suivantes :

- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1.5418
- Angle de départ [$^{\circ}2\theta$]: 3.0000
- Angle final [$^{\circ}2\theta$]: 90.0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\theta$]: 0.0131
- Temps du pas [s]: 248.370



Figure 2.11 Diffractomètre de rayons X (Malvern Panalytical ; EMPYREAN).

II.7.2 Spectrophotomètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est idéal pour les analyses de haute précision visant à identifier les groupes fonctionnels, les matières étrangères et les contaminants dans les matériaux brutes, les produits médicaux, les

produits cosmétiques, les emballages et les revêtements. Le spectrophotomètre FTIR est un instrument de travail idéal pour l'enseignement, les analyses de routine QA/QC et la recherche. Cette technique consiste à l'absorption par un échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm .

Le principe fondamental de la technologie spectroscopique infrarouge est basé sur les vibrations atomiques d'une molécule qui n'absorbe que des fréquences et des énergies spécifiques du rayonnement infrarouge. Les molécules pourraient être détectées et classées par FTIR parce que différentes molécules auront un spectre infrarouge différent. Le spectromètre FTIR utilise essentiellement un interféromètre pour mesurer l'énergie qui est transmise à l'échantillon. Le rayonnement infrarouge émis par le corps noir atteint l'interféromètre où l'encodage spectral des signaux se produit. Le signal de l'interférogramme qui en résulte est transmis ou rebondit à partir de la surface de l'échantillon, où des longueurs d'onde d'énergie spécifiques sont absorbées. Le faisceau passe finalement par le détecteur et est ensuite transmis à l'ordinateur de traitement pour la transformation des signaux d'énergie de Fourier.

Dans cette recherche, les analyses ont été effectuées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu (Type : IRAFFINITY-1S) représenté dans la figure 2.12. Les acquisitions ont été accomplies en effectuant un scan entre les longueurs d'onde de 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .



Figure 2.12 Spectrophotomètre FT-IR (Shimadzu; IRAFFINITY-1S).

II.7.3 Microscope électronique à balayage et rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage avec spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDX) est la plus connue et la plus utilisée des techniques d'analyse de surface. Des images à haute résolution de la topographie de surface, avec une excellente profondeur de champ, sont produites en utilisant un faisceau d'électrons (primaire) à balayage hautement focalisé.

L'équipement utilisé dans cette étude est le MEB-EDX Thermoscientific ; Eucentric goniometer stage Quatro ESEM (figure 2.13). Plusieurs acquisitions d'images à haute résolution ont été effectuées pour les différents échantillons dans plusieurs zones et à différents agrandissements.



Figure 2.13 Microscope électronique à balayage couplé avec rayons X à dispersion d'énergie (Thermoscientific ; Eucentric goniometer stage Quatro ESEM).

II.7.4 Zêta-mètre (Zetasizer)

Le potentiel zêta est utilisé pour étudier les interactions colloïdes-électrolytes. Le principe sous-jacent est que les particules avec la surface de charge opposée (contre-ions) sont attirées, tandis que les particules de charge similaire (co-ions) sont repoussées. Le potentiel zêta est mesuré par l'instrument Zetasizer. Dans cette étude un zêta-mètre de marque

Horiba (type : Nanopartica Series Instruments SZ-100) a été utilisé pour la mesure du potentiel zêta des différents adsorbants (figure 2.14).



Figure 2.14 Zêta-mètre (Horiba ; Nanopartica Series Instruments SZ-100).

II.7.5 Analyse texturale

L'analyse de surface de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est la mesure multipoint de la surface spécifique d'un analyte (m^2/g) par une analyse d'adsorption de gaz, où un gaz inerte (l'azote) est continuellement acheminé sur un échantillon solide à 77 K, ou l'échantillon solide est en suspension dans un volume gazeux défini. Un analyseur de surface de marque Micromeritics et type ASAP 2020 Plus a été utilisé pour déterminer la surface spécifique, volume poreux, taille et distribution des pores des différents adsorbants utilisés dans cette étude.



Figure 2.15 Analyseur de surface BET (Micromeritics ; ASAP 2020 Plus).

II.7.6 Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA)

L'instrument SAA standard se compose de quatre composants : la zone d'introduction de l'échantillon, la source de lumière (rayonnement), le monochromateur ou polychromateur, et le détecteur. La SAA est une technique analytique utilisée pour déterminer la quantité de certains éléments (métaux lourds) dans un échantillon liquide. Elle utilise le principe que les atomes (et les ions) peuvent absorber la lumière à une longueur d'onde spécifique et unique. Lorsque cette longueur d'onde spécifique de la lumière est fournie, l'énergie (lumière) est absorbée par l'atome. Dans cette recherche, la technique SAA a été utilisée pour déterminer les différentes teneurs en métaux lourds (Cu, Fe et le Zn) dans l'eau avant et après traitement. Un spectromètre de marque Shimadzu et type AA-7000 a été utilisé (figure 2.16).



Figure 2.16 Spectromètre d'absorption atomique (Shimadzu ; AA-7000) doté par un auto-sampler.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX UTILISES

III.1 Introduction

La caractérisation d'un matériau est le processus de définition des propriétés physico-chimiques d'un ou de plusieurs composants d'une substance ou d'un dispositif. Les techniques de caractérisation sont utilisées pour diverses raisons, comme l'identification des matériaux du produit et la détection de la présence d'impuretés, ou connaître la morphologie ou la structure externe ou interne d'un produit. La caractérisation peut également être une première étape utile avant d'effectuer une étude plus intensive d'identification des impuretés en éliminant certaines variables de l'investigation.

Diverses techniques physiques et analytiques (DRX, MEB, EDX, FTIR et BET) ont été utilisées pour étudier les effets de la modification chimique et/ou physique des différents matériaux utilisés dans cette étude comme étant coagulants, adsorbants ou même catalyseurs (nanoparticules).

III.2 Caractérisation des coagulants

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Le profil DRX du sulfate d'aluminium utilisé comme coagulant chimique est illustré dans la figure 3.1. Le résultat de DRX montre que l'échantillon correspond au profil DRC de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ présentant un pic caractéristique autour d'une valeur de 2θ de 20° (Sangita, Nayak and Panda, 2017). La réorientation ou la ségrégation des cristaux peut se produire, ce qui peut provoquer la présence d'autres pics de différentes intensités à la même position obtenue pour cet échantillon. Cependant, en raison de la présence d'impuretés en concentration mineure, des pics autres que $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ sont également observés.

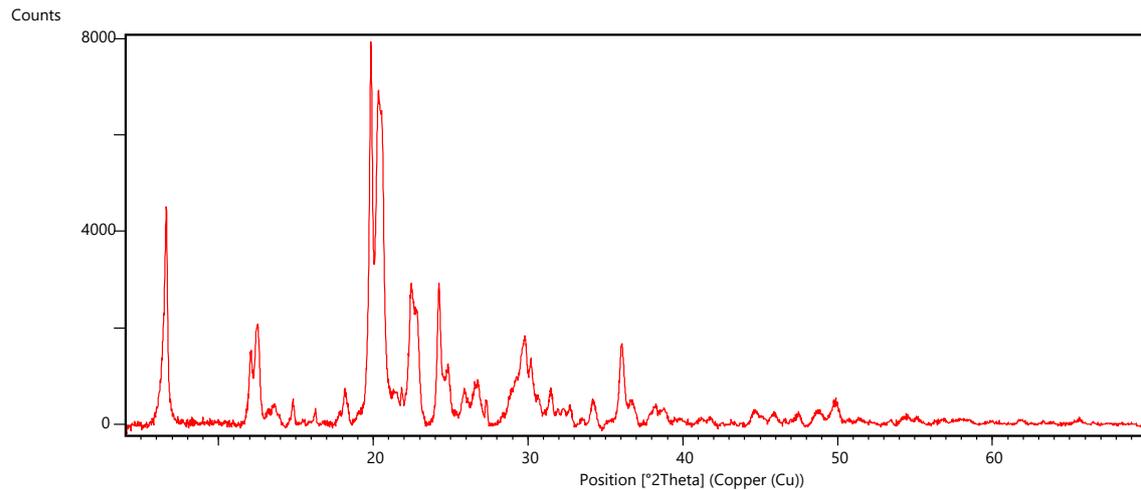


Figure 3.1 Diffractogramme des rayons X aux grands angles de sulfate d'aluminium.

La figure 3.2 montre les résultats de diffraction des rayons X des différents coagulants naturels sous forme de poudre qui ont été utilisés dans cette étude : PMOSP, EOSW et MOSP-EO. Comme les graines de *M. oleifera* contiennent une grande quantité d'huiles et de protéines, soit environ 69 % en poids (Araújo *et al.*, 2010; Katata-Seru *et al.*, 2018), l'analyse montre un pic mal résolu qui indique une prédominance de matière amorphe. Par conséquent, une matrice hétérogène et complexe avec de nombreuses substances, y compris les protéines, les lipides, et à une plus petite quantité de glucides et de cendres ont été observées. Il est remarqué que les deux profils de PMOSP et EOSW sont presque identiques avec des intensités différentes. Il est possible de séparer deux larges pics de 2θ égale à 21° et 24° pour les échantillons de PMOSP et EOSW (Figures 3.2A et 3.2B). La présence de ces pics est probablement associée à la diffraction des huiles constitutives entourant les autres composants qui ont une nature plus amorphe. Ces pics ont disparu dans MOSP-EO comme le montre la figure 3.2C.

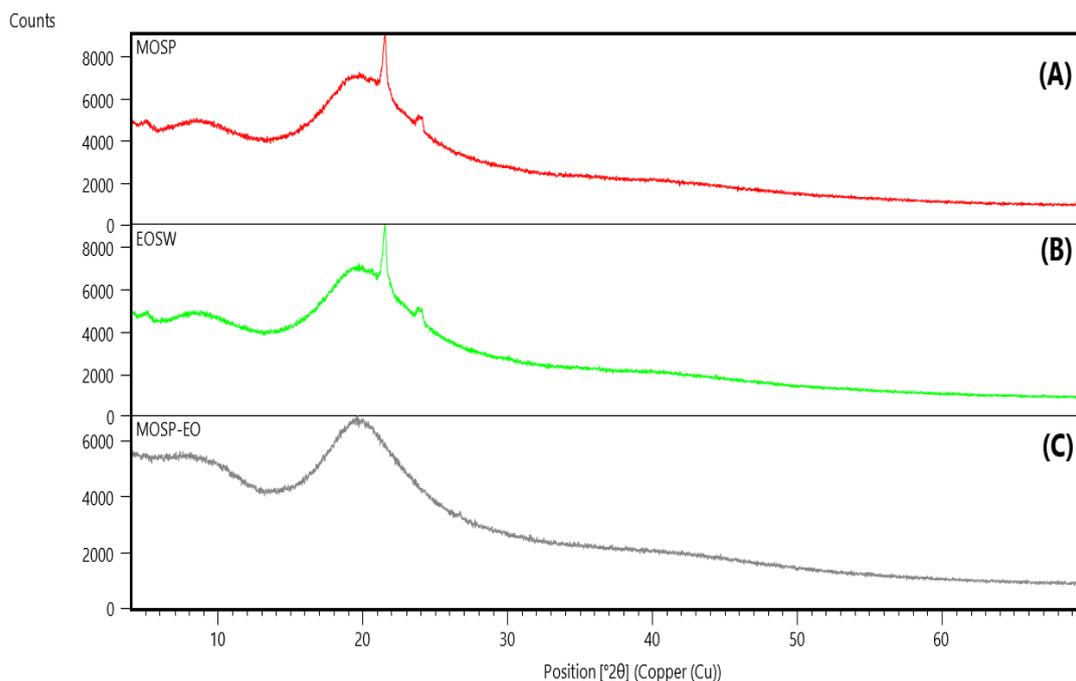


Figure 3.2 Diffractogrammes des rayons X aux grands angles : (A) Poudre de *M. oleifera* à l'état brute PMOSP ; (B) Déchet solide après l'extraction d'huile EOSW ; (C) Poudre de *M. oleifera* libre de l'huile MOSP-EO.

III.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique FT-IR a été utilisée pour déterminer les principaux groupes fonctionnels présents dans les graines de *M. Oleifera*, déchet solide de l'extraction de l'huile essentielle EOSW et de la poudre graines de *M. Oleifera* libre de l'huile MOSP-EO. Cette technique permet d'identifier certains groupes fonctionnels importants, capables de coaguler les polluants des eaux usées. La figure 3.3 présente les spectres FTIR correspondants aux trois biocoagulants sous forme solide utilisés dans cette thèse. Les spectres des trois substances ont montré des bandes identiques avec différentes bandes d'intensité révélant l'huile extraite des graines de *M. Oleifera*. La figure présente un riche ensemble de larges bandes d'absorption infrarouge situées dans les intervalles de régions spectrales suivantes : 3039–3645 cm^{-1} , 2792–3024 cm^{-1} , 906–1770 cm^{-1} et 401–763 cm^{-1} . Une large bande centrée à 3290 cm^{-1} est assignée à l'étirement O-H. Ce groupe fonctionnel apparaît principalement dans les structures d'acides gras et de protéines présentes dans les différents échantillons en notant une très faible intensité du spectre correspondant pour le déchet solide EOSW. En raison de la teneur élevée en protéines présente dans les graines de *M. Oleifera*, il y a

aussi une implication dans cette région de l'étirement N-H des groupes amides. Les pics à 2920 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} sont affectés à l'étirement symétrique et asymétrique des groupes C-H de CH_2 présents dans les acides gras. Dans la région entre 1485 et 1770 cm^{-1} , il y a trois bandes intenses assignées à l'étirement de la liaison C=O. Le groupe carbonyle est présent dans les structures des acides gras et des protéines. Dans ce cas, les spectres montrent deux bandes à 1650 et 1736 cm^{-1} associées aux acides gras et une bande à 1536 cm^{-1} associée au groupe amide dans la protéine. La présence d'un pic à 1478 cm^{-1} peut être attribuée à l'étirement C-N et/ou à la déformation N-H. La présence de cette bande confirme la structure protéique des graines de Moringa. Les vibrations d'étirement situées à environ $401\text{--}763\text{ cm}^{-1}$ représentent les groupes fonctionnels C-H, C=C et N-H (Karthickeyan, 2019).

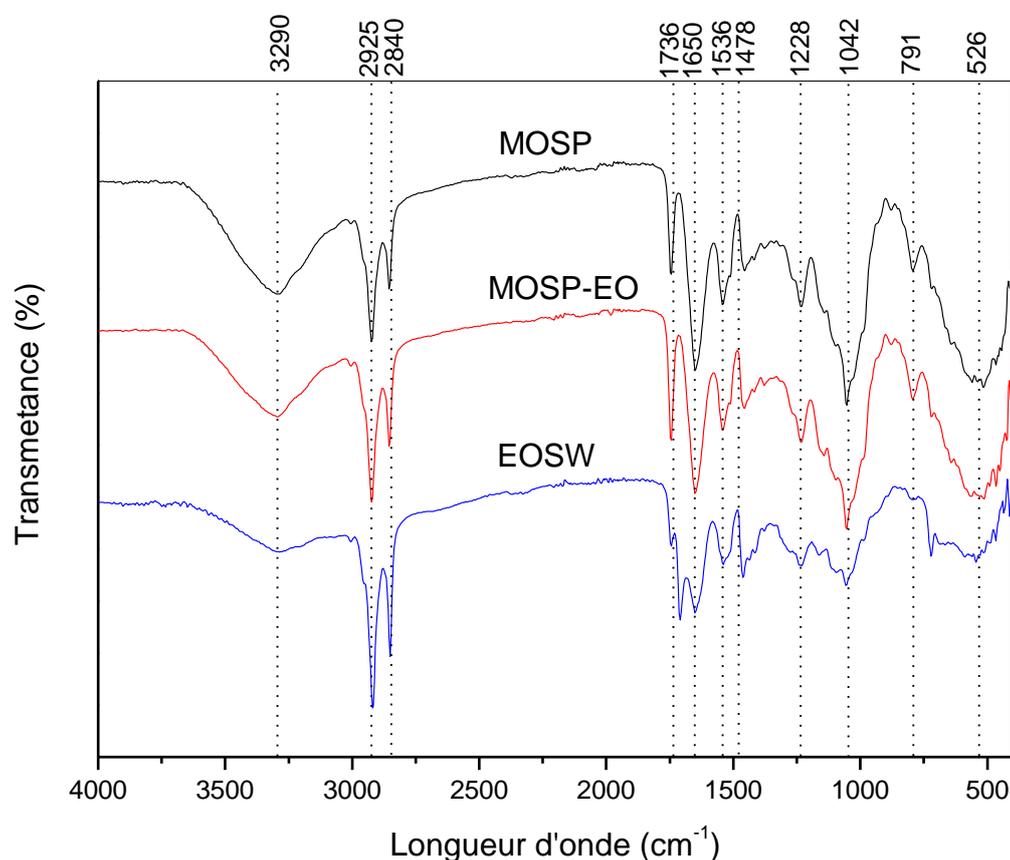


Figure 3.3 Spectres infrarouge PMOSP, MOSP-EO et EOSW.

III.2.3 MEB-EDX

La figure 3.4 montre les micrographies électroniques à balayage de la poudre des graines de *Moringa*. La morphologie de ce matériau présente une matrice hétérogène et

relativement poreuse. Cette structure de la surface extérieure ajoute une caractéristique d'adsorption au biocoagulant utilisé en améliorant le processus de traitement des différents échantillons d'eaux, en raison des interstices et, plus important encore, de la présence de la composante protéique de la graine. Ainsi, sur la base de ces caractéristiques, on peut conclure que ce matériau a un profil morphologique adéquat pour retenir divers polluants.

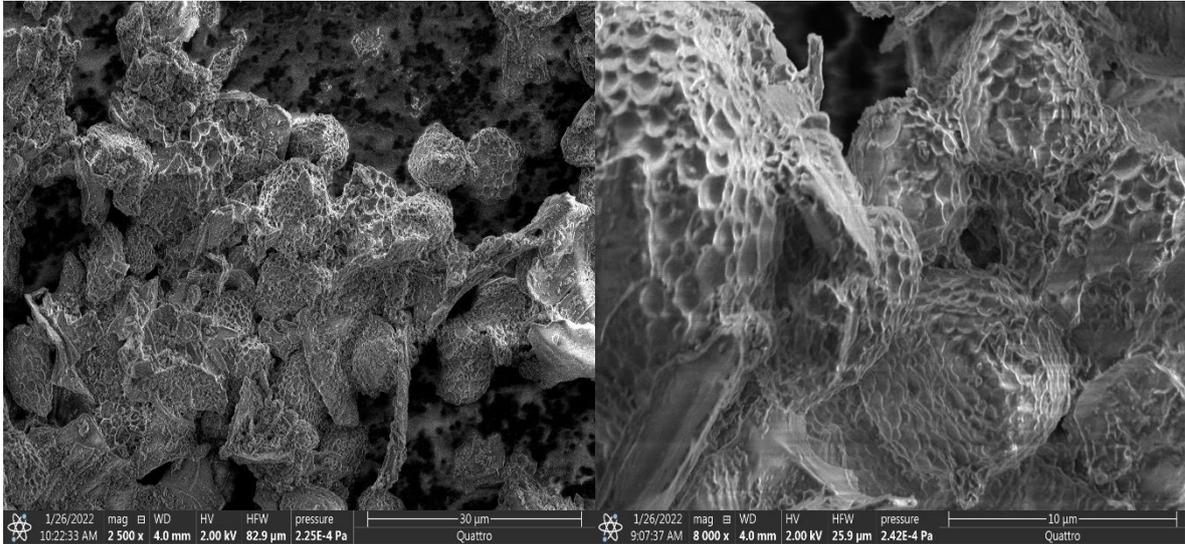


Figure 3.4 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 µm et 10 µm de la poudre de *M. oleifera* à l'état brute PMOSP.

La figure 3.5 représente les micrographies électroniques à balayage du déchet solide de l'extraction de l'huile essentielle EOSW. D'après cette figure, il est conclu que le procédé d'extraction de l'huile essentielle des graines de *M. oleifera* 'Clevenger' n'a pas modifié ou changé la structure et la morphologie extérieure des graines de *M. oleifera*.

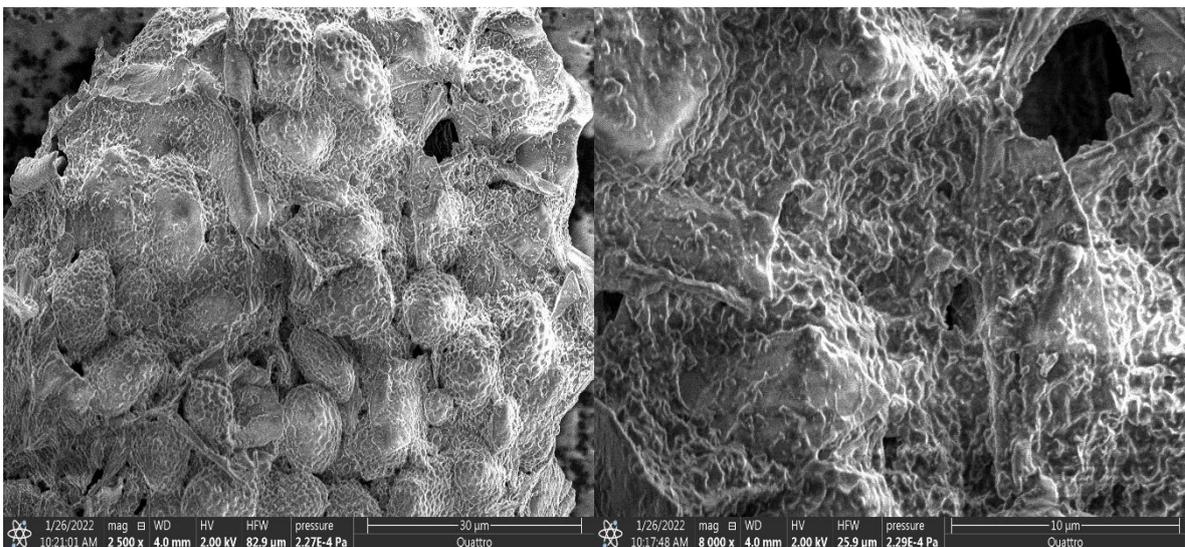


Figure 3.5 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 μm et 10 μm du déchet solide après l'extraction d'huile EOSW.

En revanche, le procédé d'extraction de l'huile de *M. oleifera* par l'éthanol a donné un aspect différent de la texture et la morphologie extérieure de la poudre de graines *M. oleifera* comme illustré dans la figure 3.6. Ce processus a permis l'apparition des micropores qui permettent l'adsorption et l'élimination des polluants de plus petite taille.

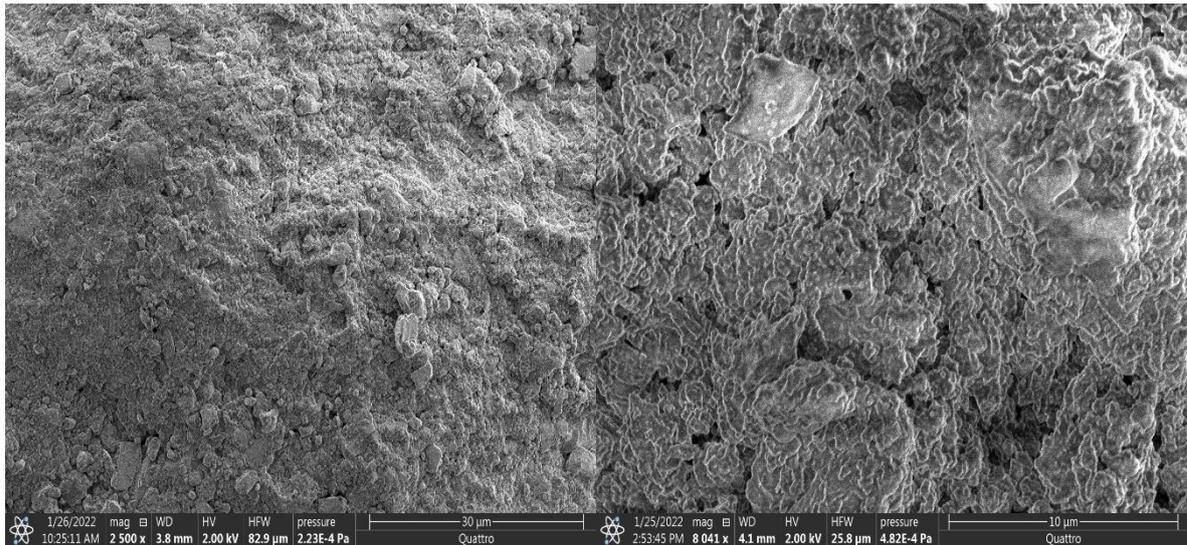


Figure 3.6 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes 30 μm et 10 μm de la poudre de *M. oleifera* libre de l'huile MOSP-EO.

Le MEB a été couplé à un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) afin de déterminer la composition élémentaire des trois coagulants naturels sous forme de poudre (figure 3.7). Le résultat montre que le carbone et l'oxygène ont les pourcentages les plus élevés pour les trois matériaux. Le potassium, phosphore, soufre et le magnésium sont les macroéléments et les microéléments présents dans la composition des graines de *M. oleifera* (Liang *et al.*, 2019), et même dans le déchet solide EOSW. La diminution du pourcentage de phosphore, soufre et le magnésium et la disparition du potassium dans l'échantillon de MOSP-EO pourrait être attribuée à l'utilisation de l'éthanol pour l'extraction de l'huile qui est un solvant pouvant réduire ou éliminer ces éléments (Baj *et al.*, 2020).

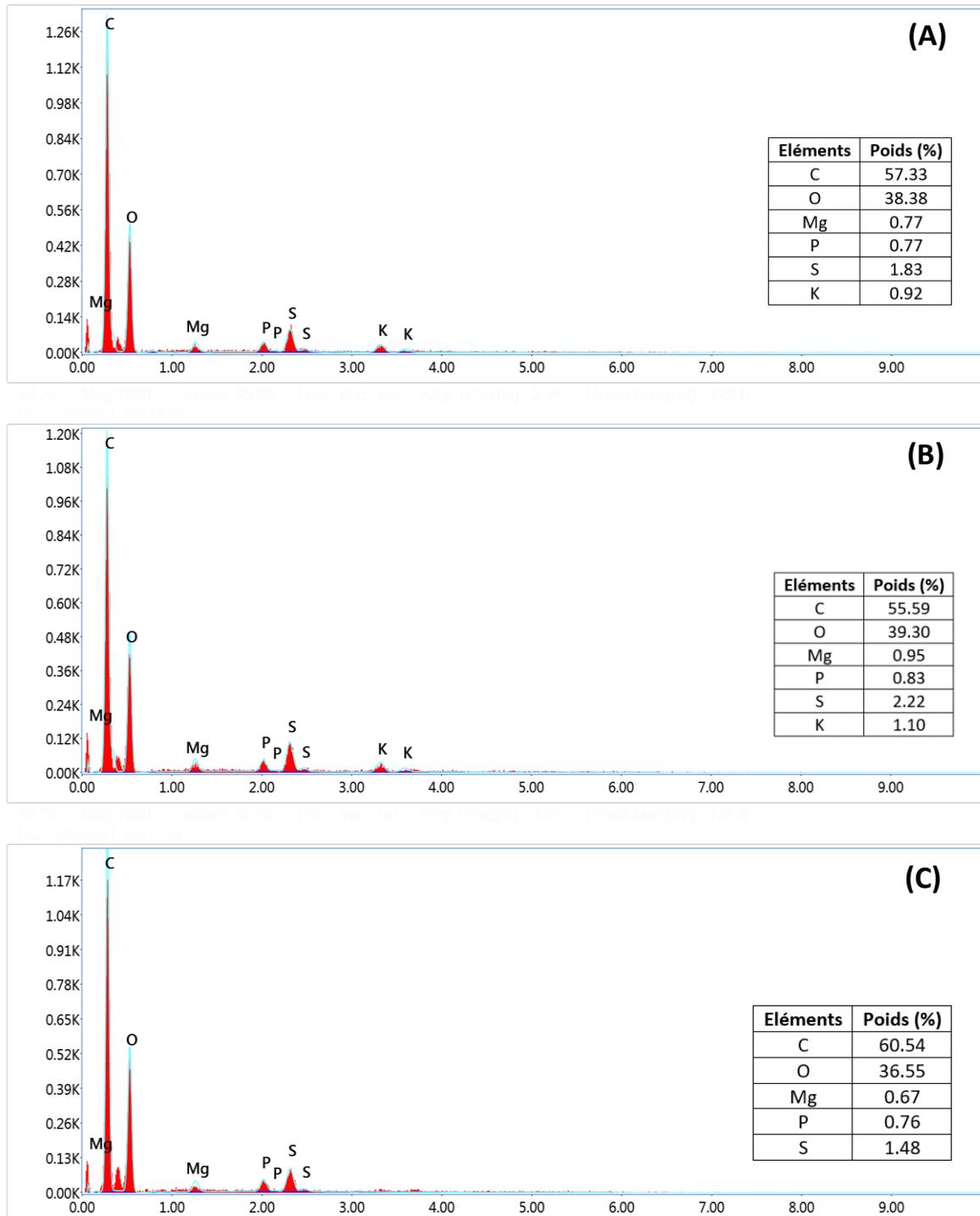


Figure 3.7 Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) : (A) Poudre de *M. oleifera* à l'état brute PMOSP ; (B) Déchet solide après l'extraction d'huile EOSW ; (C) Poudre de *M. oleifera* libre de l'huile MOSP-EO.

III.2.4 Potentiel Zeta

Le potentiel zêta est un paramètre mesurable, lié à la charge et à la double couche électrique des surfaces en solutions aqueuses. La classification de la stabilité de dispersion des particules des graines de *M. oleifera* peut être évaluée à partir de la figure 3.8. Généralement, lorsque le potentiel Zêta est supérieur à 30 mV ou inférieur à -30 mV, la dispersion se comporte comme stable (Večeř and Pospíšil, 2012). Cette région a été identifiée pour tous les échantillons testés. Avec l'augmentation du pH, une diminution significative du potentiel Zêta a été observée. Les dispersions testées se comportent comme non stable pour toutes les valeurs de pH testées. Une information intéressante qui peut être déterminée à partir de la figure 3.8 est le point isoélectrique (PIE) qui correspond à la valeur du pH où le potentiel Zêta est égal à zéro. Pour les graines de *M. oleifera* le PIE est à pH=6.5.

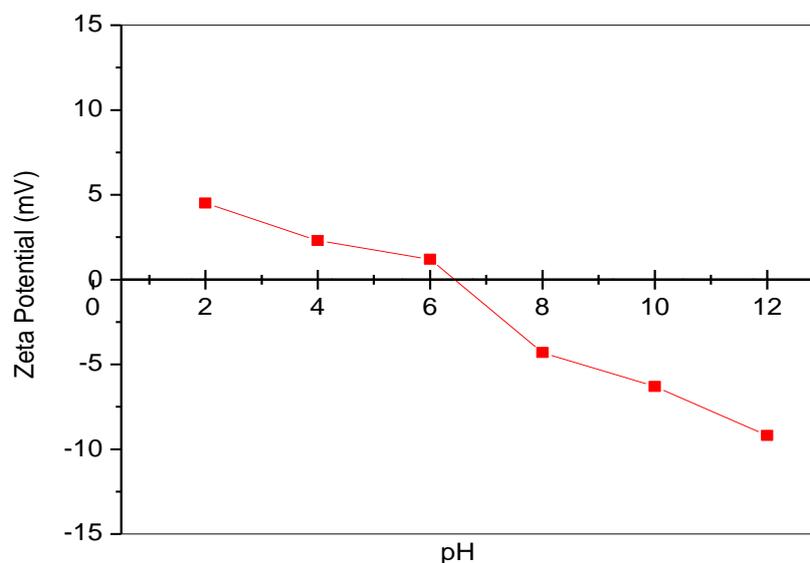


Figure 3.8 Potentiel Zêta en fonction de pH de la poudre de *M. oleifera* PMOSP.

III.3 Caractérisation des nanoparticules

III.3.1 Diffraction des rayons X

Le DRX pour la poudre d'hématite (Fe_2O_3) indiquant seulement une seule phase d'hématite, en accord avec ICSD no. 201096 (Zainuri, 2017), est montré dans la figure 3.9. Le spectre est caractérisé par des pics nets et claires correspondant aux 2θ égaux à 33.2° [104], 35.6° [110], 49.4° [024], 54.1° [116], 62.4° [214] et 64.4° [300]. L'absence de toute autre phase d'impureté confirme que l'hématite a été synthétisée avec succès par le

procédé hydrothermique. D'autres recherches similaires ont également trouvé des spectres identiques caractérisant les particules de Fe_2O_3 préparées par différentes méthodes de synthèses (Niederberger *et al.*, 2001; Zainuri, 2017). La taille de la forme cristalline des NPs d'hématite a été entre 18 et 35 nm.

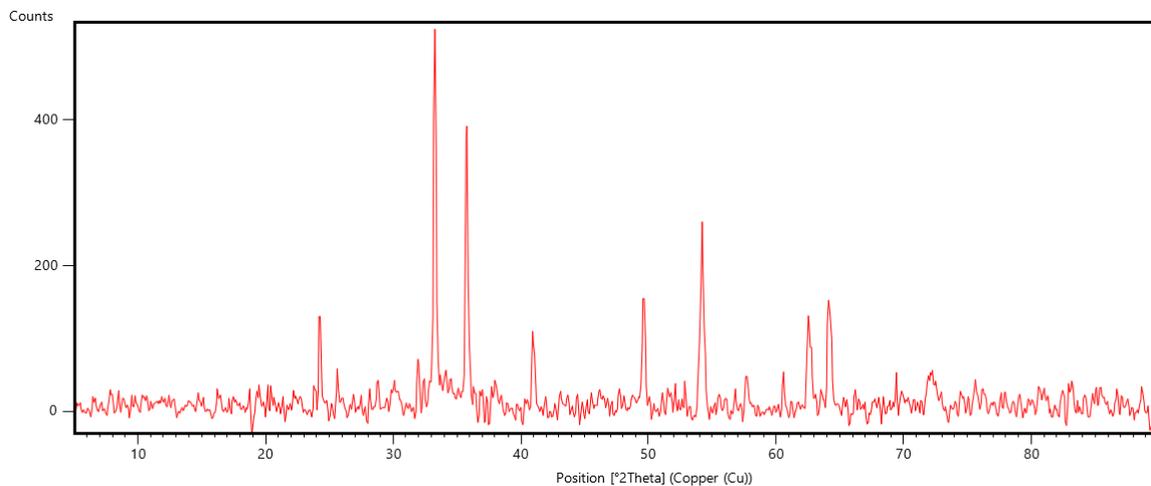


Figure 3.9 Diffractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules Fe_2O_3 .

La figure 3.10 montre le spectre DRX des nanoparticules de CuO . Selon la littérature (Pike *et al.*, 2006; Etefagh, Azhir and Shahtahmasebi, 2013), deux réflexions à $2\theta = 35.6$ [002] et $2\theta = 38.8$ [111] ont été observées dans le spectre de diffraction, et sont attribuées à la formation de la phase monoclinique à cristaux CuO . En utilisant le logiciel Highscore Plus, la taille des particules de forme cristalline variait de 17 à 28 nm.

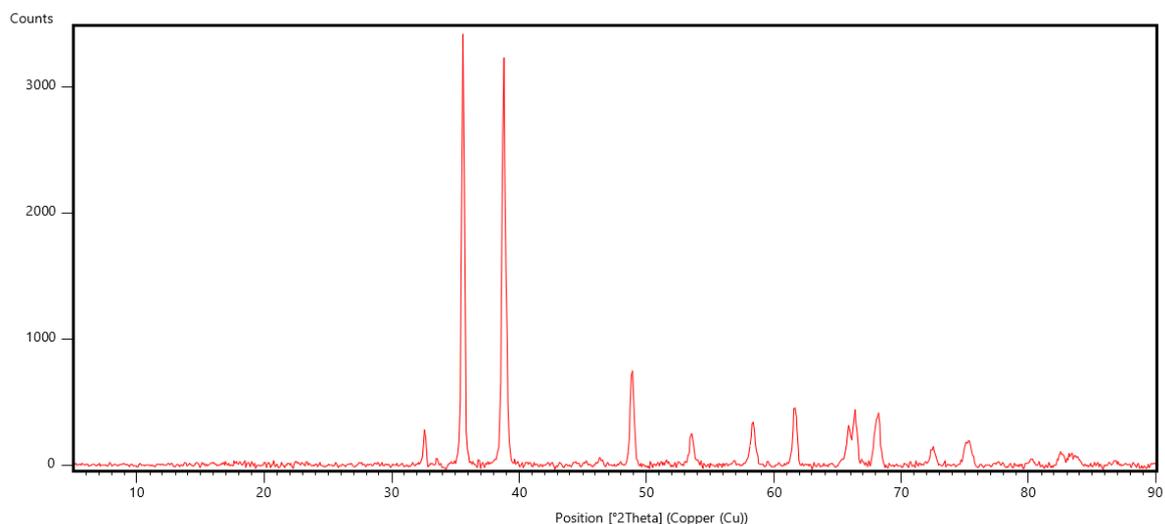


Figure 3.10 Diffractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules CuO.

La figure 3.11 montre le spectre DRX des nanoparticules TiO₂. Tous les pics de diffraction ont été bien indexés en phase purement anatase selon la carte JCPDS standard n° 21-1272 (Al-Taweel and Saud, 2016). Aucun pic caractéristique n'a été détecté pour toute impureté. La taille cristalline des particules de TiO₂ a été estimée à partir de la largeur des pics de diffraction à $2\theta = 25.3^\circ$ [101], 37.8° [004], 48.1° [200], 53.9° [105], 55.1° [211] et 62.7° [204] entre 15 et 33 nm en utilisant Highscore Plus.

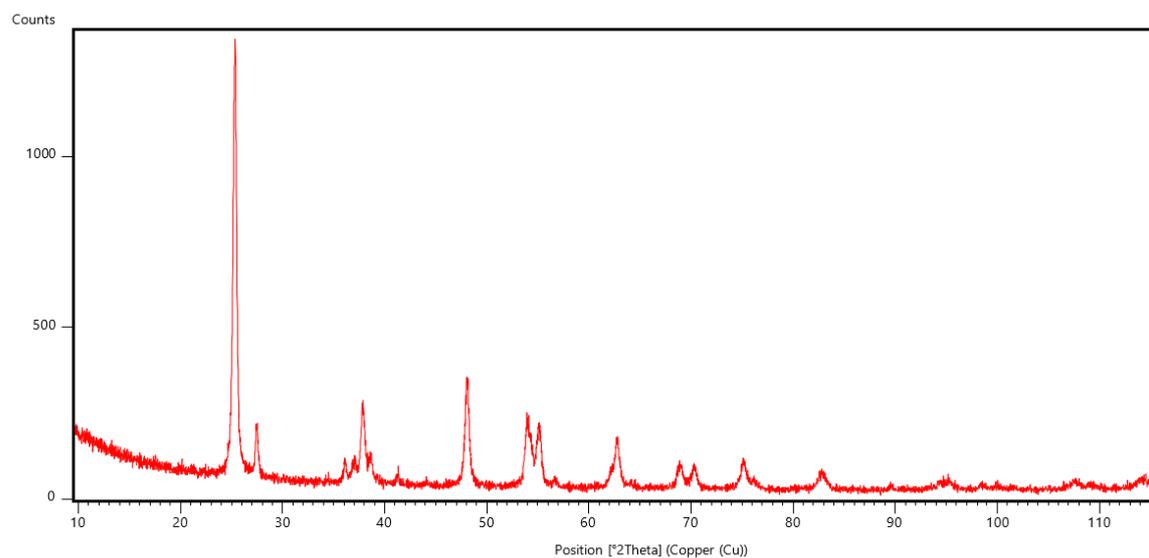


Figure 3.11 Diffractogramme des rayons X aux grands angles des nanoparticules TiO₂.

II.3.2 MEB-EDX

Les morphologies de surface des échantillons préparés de nanoparticule Fe_2O_3 ont été étudiées au microscope électronique à balayage (MEB) illustrés dans la figure 3.12. Ces images montrent une structure sphérique de la surface extérieure avec des agglomérations dans la profondeur. La raison est probablement qu'après la création des noyaux de l'hématite, la teneur en Fe dans cette agrégation limite la taille des particules d'hématite (Lassoued *et al.*, 2017). Alors le résultat de l'analyse EDX montre des particules pures d'hématite.

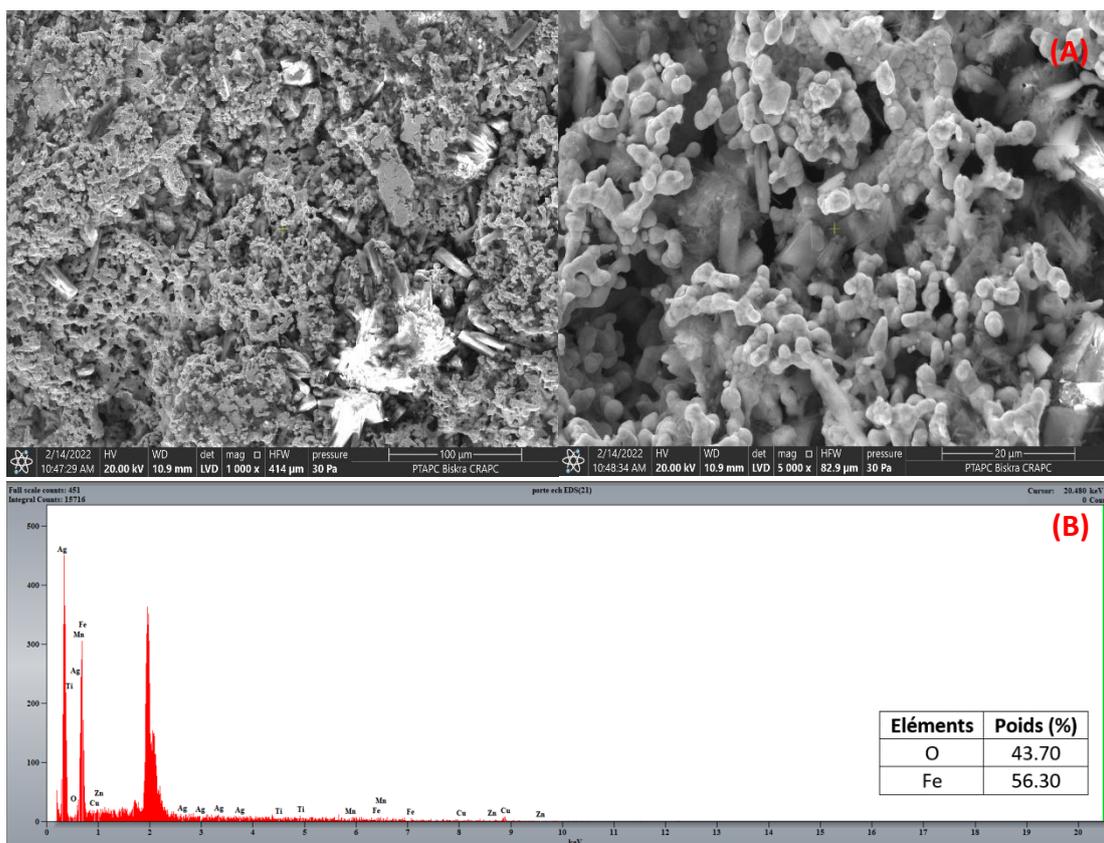


Figure 3.12 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules Fe_2O_3 .

Les images MEB et le résultat d'analyse EDX des nanoparticules CuO sont illustrés dans la figure 3.13. Les images de MEB montrent que les nanoparticules CuO ont été agglomérées et montrant des fleurs comme structure. Cette agglomération s'est produit en raison du chauffage rapide de la solution au moment de la synthèse. D'après la composition représentée dans la figure 3.13B, les particules obtenues montrent un degré de pureté très élevé avec des traces de manganèse et de fer de moins de 0.2% du poids.

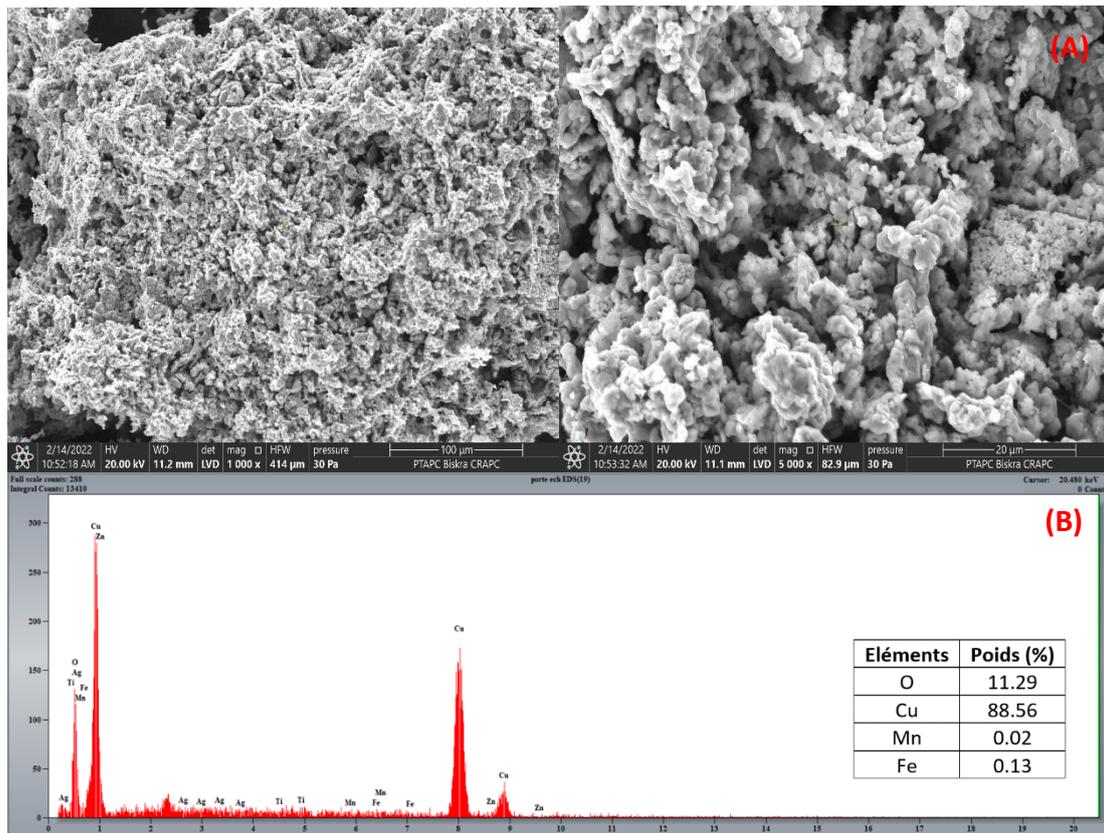


Figure 3.13 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules CuO.

La morphologie de surface et la composition des particules de TiO_2 a été effectuée par l'analyse de MEB-EDX comme indiqué dans la figure 3.14. Les particules synthétisées ont une forme sphérique très fine et homogène avec une bonne dispersion. D'après le spectre obtenu par EDX (figure 3.14B), les particules sont composées majoritairement de l'oxygène et de titane avec présence de traces d'aluminium et de soufre liée à l'impureté des produits chimiques utilisés dans la synthèse.

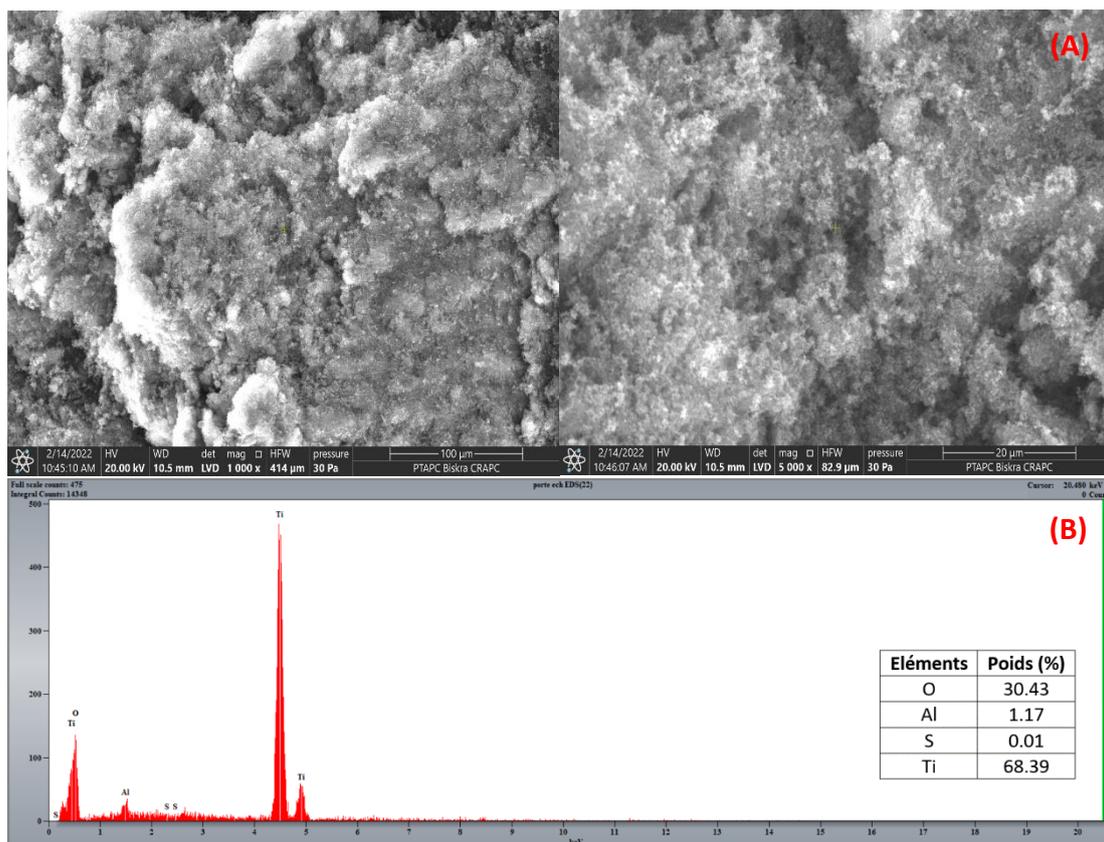


Figure 3.14 (A) Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes et (B) Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nanoparticules TiO_2 .

III.4 Caractérisation des adsorbants

III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 3.15 montre les différents spectres DRX des cosses des graines de *M. oleifera* à l'état naturelle et les différents adsorbants issus du même matériau à différentes température de calcination. Les cosses des graines de *M. oleifera* à l'état brute sont représentées par le graphique DRX de la figure 3.15A. Le graphique montre que la plante est amorphe. Cela peut s'expliquer par l'existence des groupes et de fonctions en surface conformément à ce qui a été déterminé aux résultats de FTIR. Le spectre montre deux larges pics à $2\theta = 24^\circ$ et 45° . La propriété notable pour des substances bien définies telles que les matières organiques est l'absence de pics aigus qui indiquent qu'il s'agit d'une structure largement amorphe (Hidayatul, 2018). La structure de chaque adsorbant se diffère tout en changeant la température de calcination (figure 3.15B-D) à cause de la rupture des liaisons chimiques et la perte de masse et quelques groupements, ce qui a été montré dans

les résultats de FTIR. La différence entre chaque graphique de diffraction est reliée à la fonction perdue et à la liaison chimique rompue.

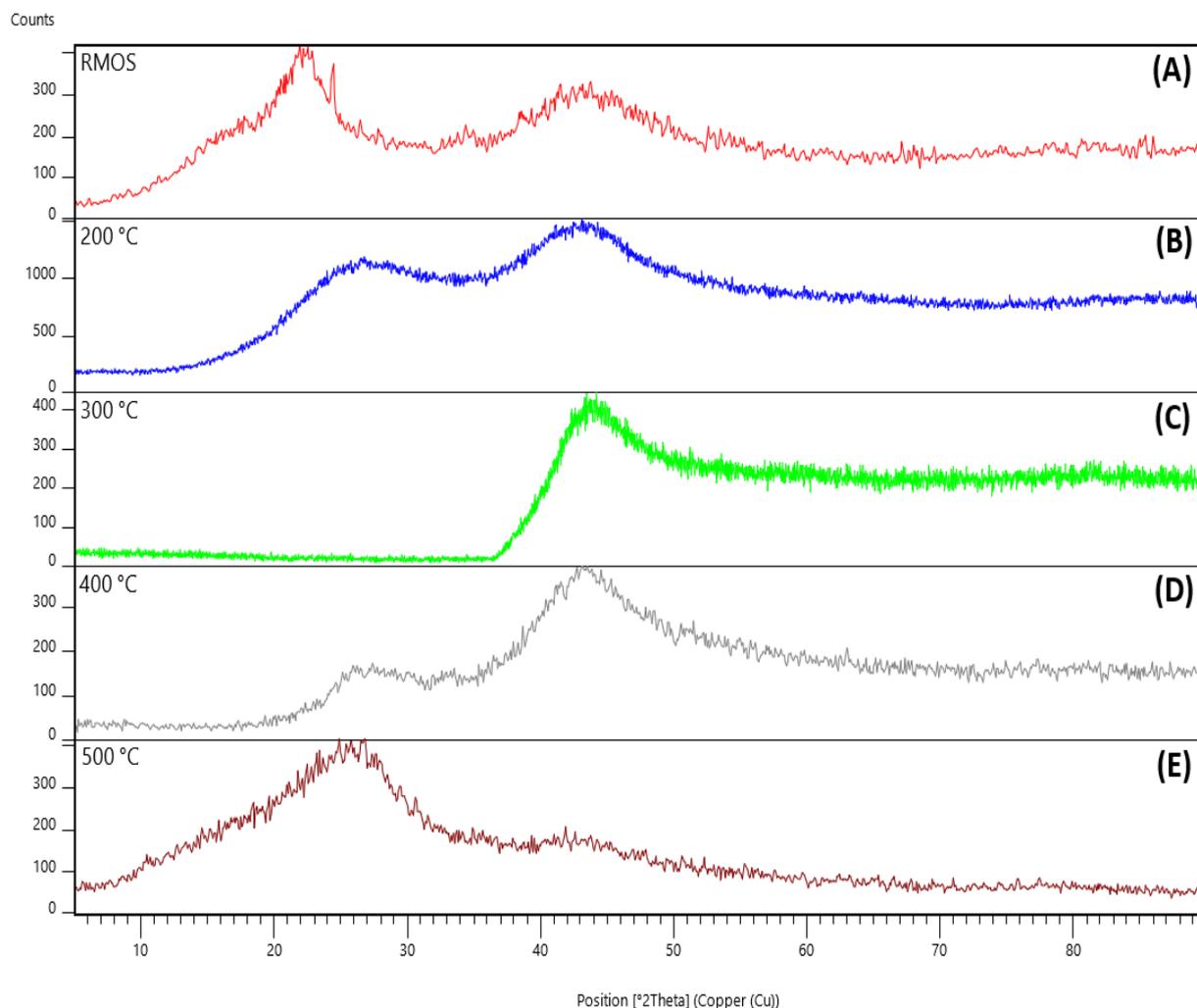


Figure 3.15 Diffractogramme des rayons X aux grands angles de (A) Poudre des cosses de *M. oleifera* à l'état brute RMOS ; et calcinée à (B) 200 °C ; (C) 300 °C ; (D) 400 °C et (E) à 500 °C.

III.4.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Le premier échantillon analysé a été les cosses de *M. oleifera* à l'état brute (RMOS) qui est une matière lignocellulosique. Le spectre de FT-IR est caractérisé par l'empreinte comprise entre 400 et 1500 cm^{-1} . Les pics d'absorption situés dans l'intervalle 900 à 1300 cm^{-1} peuvent être attribuée aux vibrations d'étirement C-O, dont la bande la plus intense à 1025 cm^{-1} peut être attribuée à des groupes d'alcool (R-OH). Ainsi que les autres bandes entre 1050 et 1300 cm^{-1} sont attribuées à des éthers (R-O-R), des esters (R-CO-O-R par

exemple), ou à des groupes phénoliques (Yang and Lua, 2003). Alors que les bandes entre 1400 et 1450 cm^{-1} concordent avec les étirements dans les groupes carboxylates (Yang and Lua, 2003).

Les absorptions entre 1500 et 1650 cm^{-1} , y compris les bandes aux environs 1510, 1550, 1580 et 1650 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations dans les cycles aromatiques des alcènes $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Yang and Lua, 2003; Mameri, 2017). La bande à 1744 cm^{-1} est attribuée un groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) sous forme de cétone ou aldéhyde. Les groupes méthyles et méthylènes apparaissent à 2855 et 2920 cm^{-1} (Yang and Lua, 2003). La plage d'absorption entre 3200 et 3650 cm^{-1} est généralement attribuée pour les alcools et les phénols (Yang and Lua, 2003). La bande à 3320 cm^{-1} est donc attribuée aux vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$ des groupements hydroxyles.

D'une façon globale, la poudre des cosses des graines de *M. oleifera* à l'état brute, sans subir à des traitements chimiques ou thermiques, est principalement composée des carbohydrates, éthers, esters, alcools, phénols, méthyles et des groupements carbonyles.

La spectroscopie IR de la poudre des cosses des graines de *M. oleifera* calcinée à 200 °C montre que tous les groupes fonctionnels sont maintenus avec une diminution des intensités des pics d'absorption ce qui signifie que la température de 200 °C a légèrement affecté la structure et a causé par conséquence une légère diminution d'aliphaticité (Yang and Lua, 2003).

En revanche, le spectre du bioadsorbant préparé à 300 °C expose une perte quasi-totale des groupes fonctionnels suivants : carbonyles, carboxylates alcools et des vibrations des groupements méthyles et méthylènes. Il reste encore quelques pics beaucoup moins intenses entre 1050 et 1300 cm^{-1} dont ils sont attribués à des éthers et des esters ou encore à des groupes phénoliques. Il est conclu que l'exposition étendue (05 heures) à la chaleur (température de 300 °C) a largement affecté la structure et l'aliphaticité du matériau.

Les spectres IR des deux charbons actifs préparés à 400 °C et à 500 °C sont presque identique dont celui du bioadsorbant de 400 °C est caractérisé par l'apparition d'une large bande entre 2300 et 3000 cm^{-1} correspondante aux vibrations dans les groupements méthyles, méthylènes, et des groupements hydroxyles. Ces groupes fonctionnels sont apparu probablement à cause de la rupture des liaisons et par conséquent la libération des groupements mentionnés précédemment qui ne seront plus isolés. Le spectre infrarouge du charbon préparé à 500°C présente des intensités d'absorption relativement plus élevées que

celles du charbon préparé à 400 °C, ce qui implique une libération des groupements présents suite à la rupture des liaisons chimiques à cause de la chaleur appliquée sur le bioadsorbant et une augmentation de la combustion du carbone due à la réaction carbone-CO₂ (Yang and Lua, 2003).

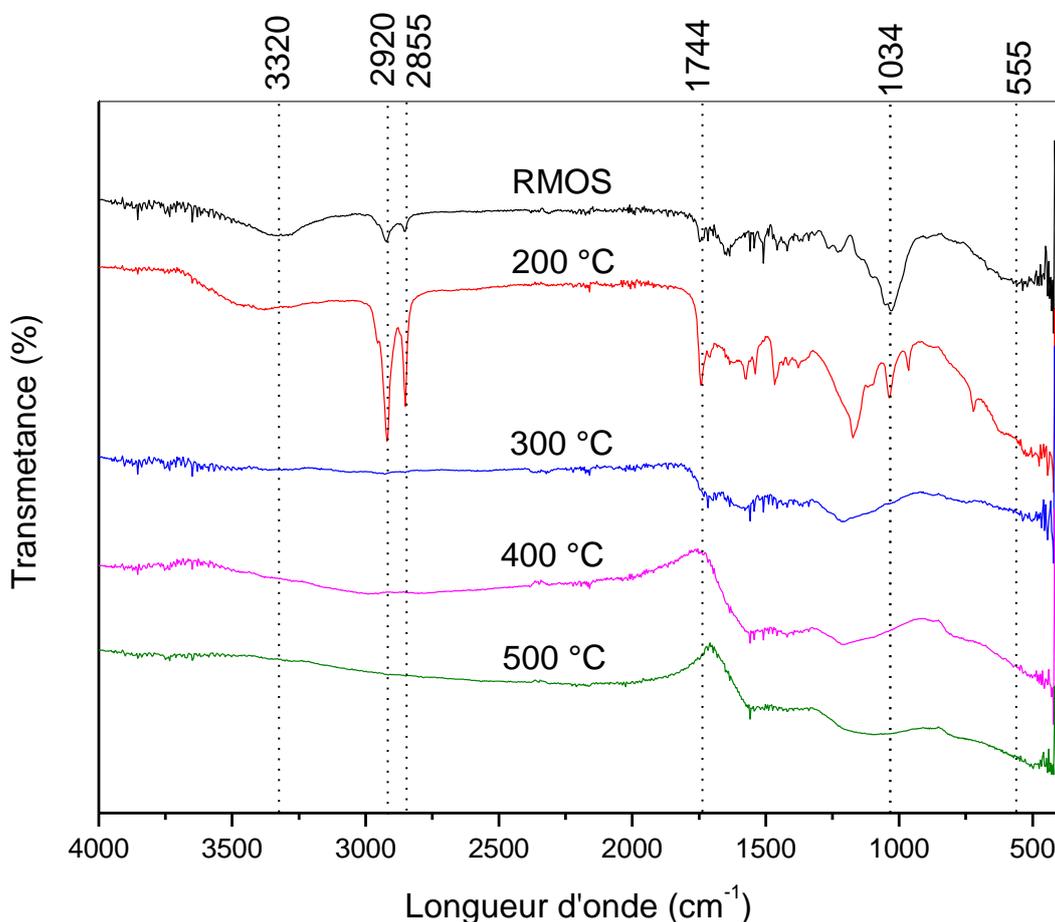


Figure 3.16 Spectres infrarouge de la poudre des cosses de graines *M. oleifera* à l'état brute "RMOS" et calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C.

II.4.3 MEB-EDX

L'analyse MEB des échantillons de la poudre des cosses de *M. oleifera* à l'état brute 'RMOS', représentée par la figure 3.17, a révélé que le matériau à l'état naturel a une surface fibreuse avec des zones spongieuses et une structure irrégulière et hétérogène. La morphologie extérieure ne présente aucune forme de macro ou micropore.

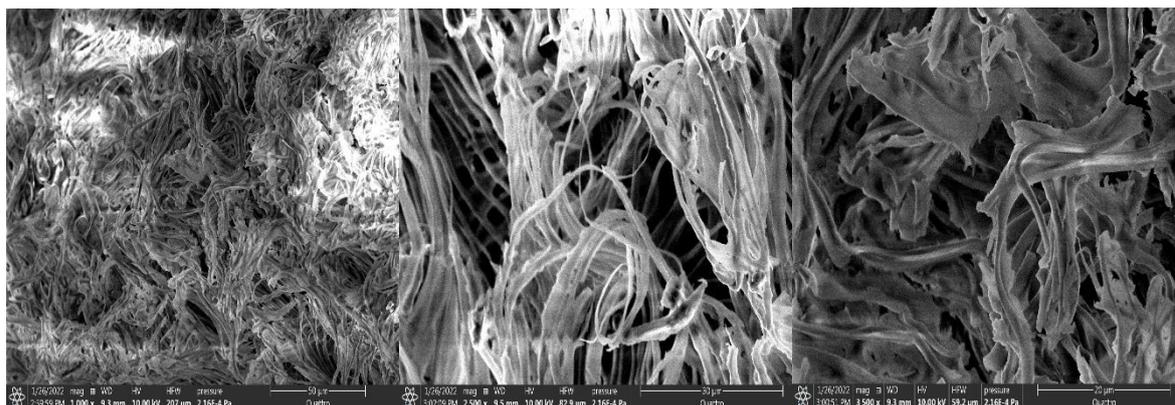


Figure 3.17 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de *M. oleifera* à l'état brute RMOS.

Figure 3.18 représente le charbon actif préparé à 200 °C. Les images de MEB affirment que le traitement chimique et thermique a porté des modifications importantes à la texture de surface et la morphologie du matériau. Ces images révèlent des structures mésoporeuses avec différentes tailles de pores. Ces caractéristiques de surface entraîneraient une forte fixation des polluants en raison des cavités de fixation disponibles.

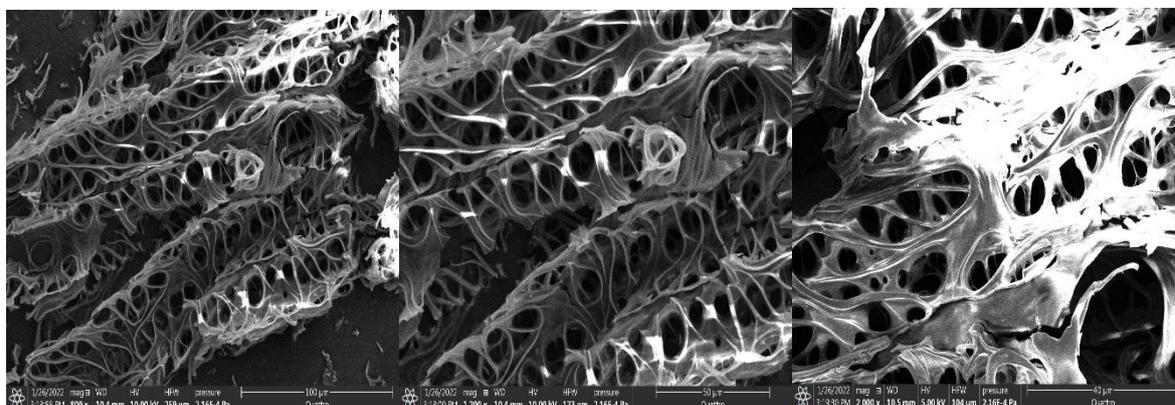


Figure 3.18 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de *M. oleifera* calcinée à 200 °C.

Les autres adsorbants présentent des caractéristiques similaires. Une structure poreuse et homogène. Les images de MEB des échantillons de charbons actifs préparés à 300 °C, 400 °C et 500 °C sont représentées dans les figures 3.19, 3.20 et 3.21, respectivement. D'après

ces images, il est révélé que tout en augmentant la température de calcination, la taille des pores est plus raffinée allant jusqu'à moins de 1 μm . Ce qui implique l'augmentation de la surface spécifique du bioadsorbant.

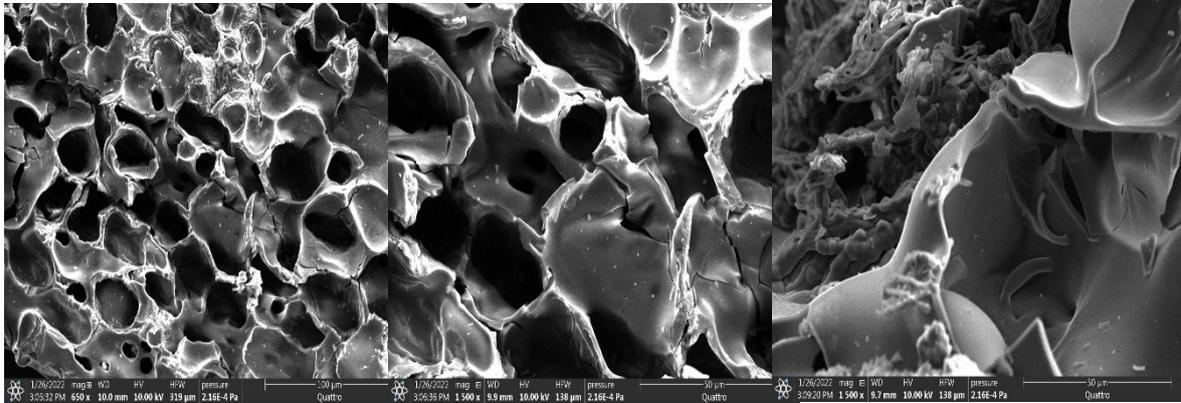


Figure 3.19 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de *M. oleifera* calcinée à 300 °C.

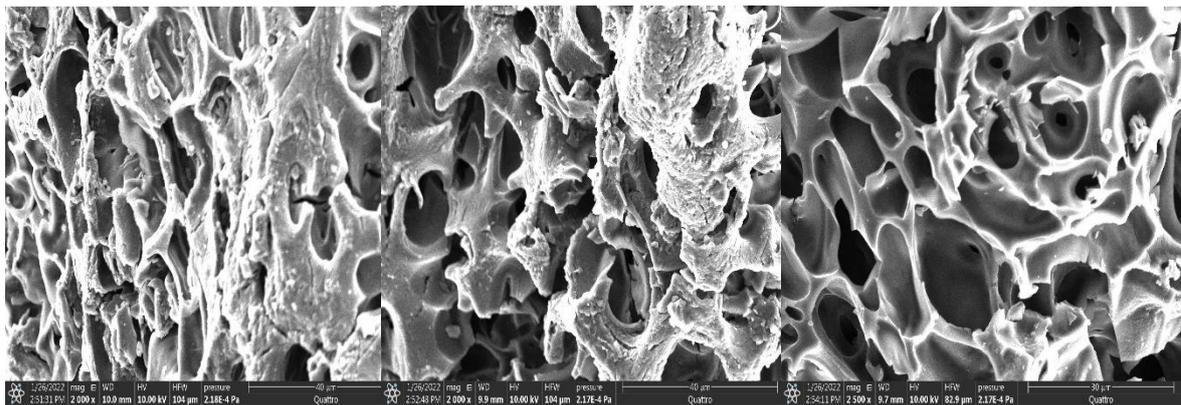


Figure 3.20 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de *M. oleifera* calcinée à 400 °C.

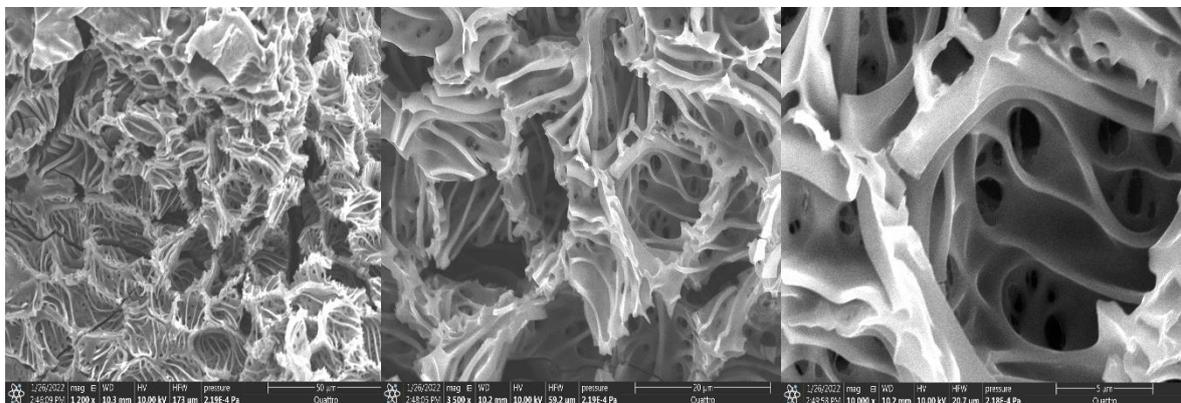


Figure 3.21 Micrographies électronique à balayage (MEB) à différentes magnitudes de la poudre des cosses de *M. oleifera* calcinée à 500 °C.

III.4.4 Analyse texturale (BET)

Les graphiques dans les figures 3.22 et 3.23 représentent les résultats de l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur les différents matériaux, poudre des cosses de graines *M. oleifera* à l'état brute "RMOS" et les quatre charbons actifs préparés à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C. Selon l'isotherme d'adsorption/désorption sur RMOS représentée par la figure 3.22, elle est une isotherme réversible de type III selon la classification IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). Dans cette isotherme, il n'y a pas de formation de monocouche identifiable ; les interactions adsorbant-adsorbat sont relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux. Cela est confirmé par les images données par le MEB des cosses de *M. oleifera* à l'état naturel.

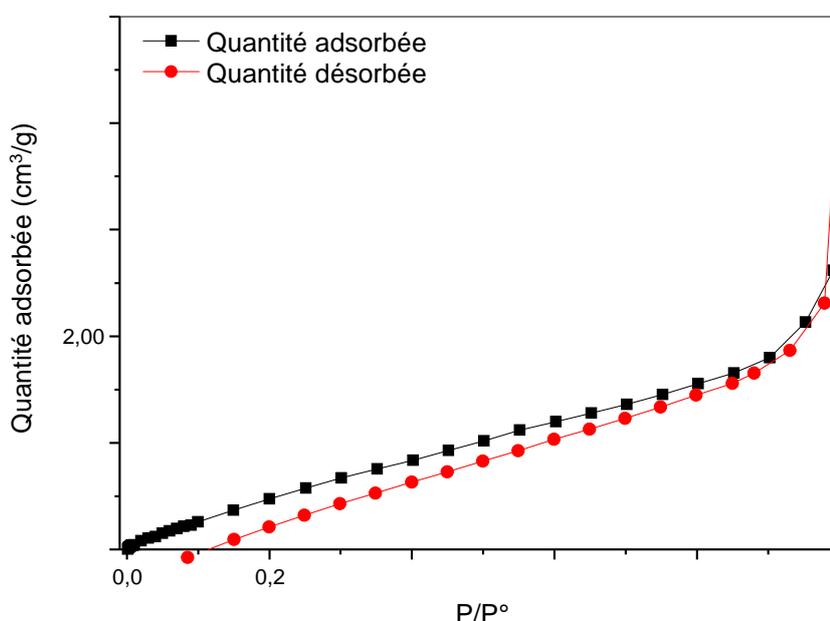


Figure 3.22 Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre des cosses de *M. oleifera* à l'état brute RMOS.

D'après la figure 3.23A, l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur le support préparé à 200 °C est définie par une isotherme de type II. Cette isotherme est caractérisée par une physisorption du gaz sur un matériau non poreux ou macroporeux. La forme est le résultat d'une adsorption monocouche multicouche sans restriction jusqu'à une haute pression relative. Le début de la section médiane est presque linéaire, ce qui correspond généralement à l'achèvement de la couverture monocouche.

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur le support préparé à 300 °C a aussi suivi une isotherme de type II, mais avec un point β pointu. Une courbure est une indication d'un chevauchement important de la couverture monocouche et du début de l'adsorption multicouches. L'épaisseur du multicouche adsorbé semble généralement à augmenter sans limite lorsque $P/P^\circ = 1$.

Par contre, les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les supports préparés à 400 °C et 500 °C ont suivi une isotherme de type IV (figures 3.23C et 3.23D). Cette isotherme est donnée par des adsorbants mésoporeux (Thommes *et al.*, 2015). Le comportement d'adsorption dans les mésopores est déterminé par les interactions adsorbant-adsorbat et aussi par les interactions entre les molécules à l'état condensé. Dans ce cas, l'adsorption initiale monocouche-multicouche sur les parois du mésopore, qui suit le même chemin que la partie correspondante d'une isotherme de type II, est suivie par la condensation des pores. La condensation des pores est le phénomène par lequel un gaz se condense en phase liquide dans un pore à une pression P inférieure à la pression de saturation P° du liquide en vrac (Monson, 2012). Une caractéristique typique des isothermes de type IV est un plateau de saturation final, de longueur variable (parfois réduit à un simple point d'inflexion). Les isothermes observées sur les figures 3.23C et 3.23D sont attribuées à des isothermes complètement réversibles correspondantes aux adsorbants ayant des mésopores de très petits diamètres. Ces isothermes sont aussi données par des mésopores coniques et/ou cylindriques qui sont fermés à l'extrémité conformément aux images MEB obtenues pour les adsorbants en question.

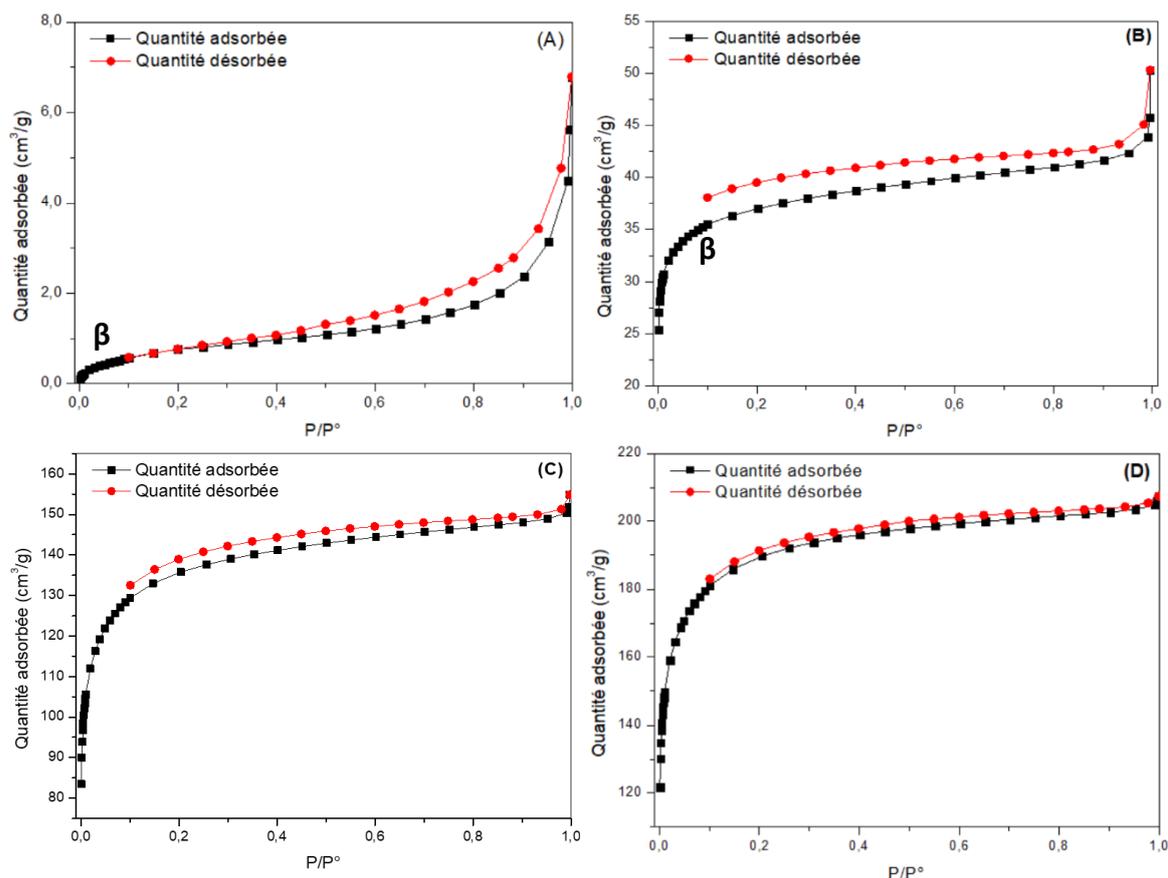


Figure 3.23 Isotherme d'adsorption-désorption de la poudre des cosses de *M. oleifera* calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C et à 500 °C.

Le tableau 3.1 résume les résultats les plus importants de l'analyse texturale des différents matériaux étudiés, à savoir le volume poreux, la surface spécifique de BET, et le diamètre moyen des pores.

L'analyse texturale des différents solides, poudre des cosses de graines *M. oleifera* à l'état brute "RMOS" et les quatre charbons actifs préparés à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C, a permis de conclure que le traitement chimique et les différentes températures du traitement thermique a conduit à des améliorations des paramètres structuraux (volume poreux, surface spécifique et diminution du diamètre des pores), ce qui devrait induire une amélioration d'élimination des différents colorants toxiques par les adsorbants préparés.

Finalement, dans cette partie d'étude, l'adsorption/désorption d'azote a été utilisée comme technique de volumétrie pour l'analyse texturale de la matière à l'état naturel et les différents supports préparés. Cette méthode s'avère être une technique fiable pour

l'estimation et le calcul, avec précision, de la surface spécifique, du volume poreux et la nature et taille des pores.

Tableau 3.1 Analyse texturale des différentes poudres des cosses de *M. oleifera* brute, calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C et à 500 °C.

Paramètre	Unité	RMOS	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Surface spécifique (S_{BET})	m ² /g	3.1598	13.1771	119.8324	438.7296	610.0313
Volume des pores (V_p)	cm ³ /g	0.003277	0.004795	0.065434	0.230293	0.314716
Diamètres des pores (d_p)	Å	41.619	64.855	21.842	20.996	20.636

III.4.5 Potentiel Zeta

La représentation graphique du potentiel Zêta en fonction du pH est illustrée dans la figure 3.24. Pour les surfaces macroscopiques, il est démontré que la chimie des solutions joue un rôle important dans le contrôle du potentiel Zêta des différents matériaux (Nechifor *et al.*, 2013).

D'une façon générale et pour tous les adsorbants testés, le potentiel Zêta diminuait tout en augmentant le pH. Cela signifie qu'une diminution de l'épaisseur effective de la couche diffusée a eu lieu à mesure que la résistance ionique augmente. L'augmentation de la force ionique entraîne une compression de la couche diffuse. Sur la base de ces résultats, les observations suivantes sont faites : Les valeurs du potentiel Zêta pour l'échantillon préparé à 200 °C sont presque constantes et proches du zéro à la plage du pH entre 2 et 8 et constantes pour toutes les valeurs de pH pour l'adsorbant préparé à 300 °C. Par contre, il y'a eu une diminution importante aux valeurs de zêta pour les deux adsorbants préparés à 400 et 500 °C avec l'augmentation du pH. Les PIE de chaque adsorbant sont : 5.04, 5.01, 2.79, 2.18 pour les supports préparés à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C, respectivement.

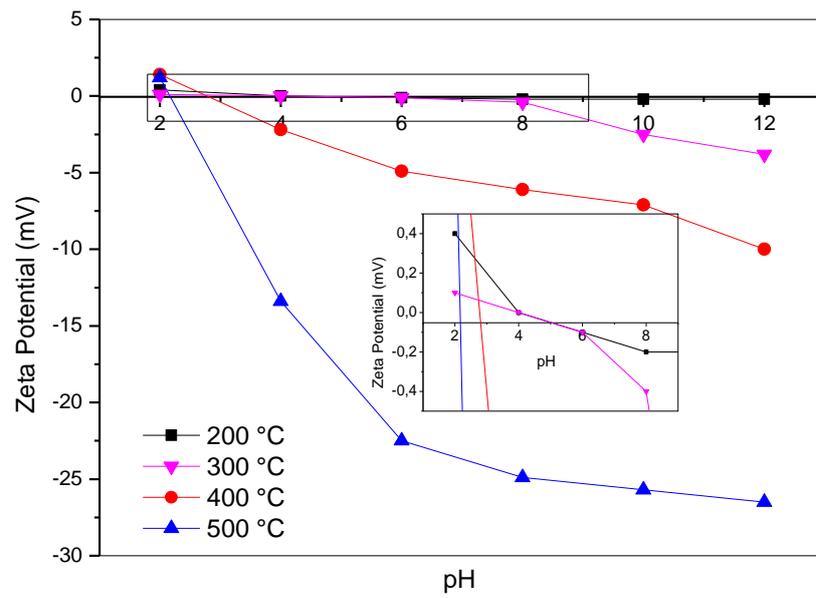


Figure 3.24 Potentiel Zeta de la poudre des cosses de graines *M. oleifera* à l'état brute "RMOS" et calcinée à 200 °C, 300 °C, 400 °C à 500 °C.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Comparaison entre le *Moringa oleifera* comme coagulant naturel et des coagulants chimiques pour le traitement d'une eau usée industrielle

L'élimination de la turbidité et la réduction de la DCO sont les paramètres clés les plus importants d'un processus de traitement des eaux, qui sont généralement atteints et diminués à l'aide de coagulants. Plusieurs coagulants chimiques ou naturels sont fréquemment utilisés dans les procédés conventionnels de traitement de l'eau. Ces coagulants sont classés en coagulants organiques naturels (ou dites biocoagulants), inorganiques et synthétiques. Les substances inorganiques comme le chlorure de polyaluminium (PAC) et le sulfate d'aluminium sont les plus couramment utilisées dans le processus chimique de coagulation/floculation, mais elles génèrent des boues en grandes quantités. D'importantes concentrations résiduelles d'éléments chimiques (comme l'aluminium ou le fer selon le coagulant utilisé) peuvent encore être présentes à la fin du processus de traitement des eaux, ce qui est une préoccupation assez importante pour les autorités de santé publique (Baptista *et al.*, 2015). De plus, la consommation d'eau contenant de l'aluminium a des effets à long-terme et peut causer la maladie d'Alzheimer (McLachlan, 1995; Gauthier *et al.*, 2000). Pour ces raisons et d'autres avantages des coagulants et ou floculants naturels, il est préférable et avantageux d'utiliser les biocoagulants pour traiter l'eau.

Dans cette perspective, cette partie de l'étude visait à évaluer l'efficacité du procédé de coagulation/floculation en utilisant différents coagulants chimiques et des graines de *M. oleifera* comme biocoagulant afin de traiter une eau usée de l'industrie du bois.

IV.1.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée

L'eau usée utilisée dans cette section a été fournie par l'usine du bois de Yıldız Entegre située à Mersin, en Turquie. L'eau usée a été obtenue directement après l'unité de levage. L'eau de source a été tamisée pour enlever les copeaux de bois avant d'être analysée. Les paramètres physicochimiques ont été analysés avant et après traitement, afin de vérifier l'efficacité de la méthode de traitement en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et de la turbidité afin de déterminer les paramètres optimaux pour obtenir une meilleure qualité de l'eau. Les caractéristiques principales de l'eau usée de l'industrie du bois étudiée dans cette section sont résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de l'usine du bois.

Paramètre	Valeur mesurée	Unité
DCO	6880 ± 350	mg/L
Turbidité	2680 ± 110	NTU
Couleur	870 ± 25	Pt-Co
pH	6.66 ± 0.3	-
TA	80 ± 5	mg/L
TAC	375 ± 12	mg/L
TS	25163 ± 95	g/L
TVS	21202 ± 90	g/L

IV.1.2 Effet de la concentration du coagulant

Pour l'étude comparative du traitement de l'eau usée de l'industrie du bois, trois différents coagulants chimiques ont été utilisés : sulfate d'aluminium (ou alum $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), chlorure de polyaluminium (PAC) et chlorure de fer(III) (FeCl_3). De plus, un coagulant naturel sous forme de poudre qui a été préparé à la base des graines de *M. oleifera* (PMOSP). Tous les coagulants ont été utilisés à des concentrations de 250, 500, 750 et 1000 mg/L. Les résultats des essais de Jar Test pour les différents coagulants sont présentés dans les figures 4.1 à 4.5. Les figures mentionnées illustrent la variation de la DCO, la turbidité et leurs efficacités d'élimination pour chaque concentration de coagulant.

Dans l'ensemble, la plupart des différents coagulants ont donné de bons résultats et ont éliminé la turbidité à des performances de plus de 99% pour les différentes concentrations optimales. Des résultats semblables ont été observés pour l'élimination de la DCO. La figure 4.1 montre que la coagulation/floculation à 500 mg/L de sulfate d'aluminium, comme dose optimale, a réduit la turbidité de 2680 NTU à 10.5 NTU (ce qui correspond à 99.6 % de taux d'élimination). Toutefois, l'élimination maximale de la DCO a été obtenue pour 750 mg/L de concentration de sulfate d'aluminium, où la DCO est passée de 6880 mg/L à 1056 mg/L (84.6 % de taux d'élimination).

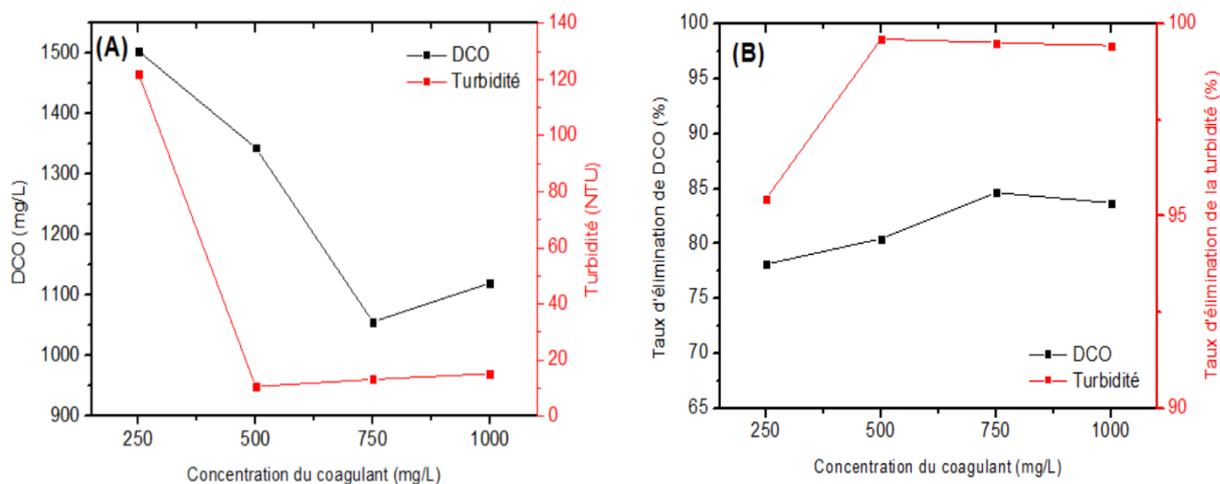


Figure 4.1 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité. Conditions opératoires : pH original, température ambiante ± 25 °C.

Lors de l'utilisation de sulfate d'aluminium comme coagulant pour le traitement de l'eau, les sels d'aluminium s'hydrolysent et génèrent plusieurs produits contenant des espèces cationiques qui peuvent s'adsorber sur des particules chargées négativement et donc neutraliser leur charge. Les particules sont perturbées, et l'agrégation aura lieu. L'utilisation excessive du coagulant conduit à l'effet inverse de charge et les particules commencent à répulser en augmentant la turbidité à nouveau. Lorsque l'on ajoute plus que la concentration optimale de coagulant, on obtient une efficacité d'élimination de la turbidité inférieure (Malik, 2018). C'est ce qui explique les résultats obtenus (Figure 4.1), où la concentration optimale de sulfate d'aluminium était de 500 mg/L et lorsque la dose a été augmentée la turbidité tend à augmenter à nouveau.

Selon la figure 4.2, la concentration optimale pour le coagulant PAC était de 500 mg/L, où la turbidité était éliminée jusqu'à 99.6 % (11.8 NTU) et l'élimination maximale de la DCO était de 83.3 % (1152 mg/L).

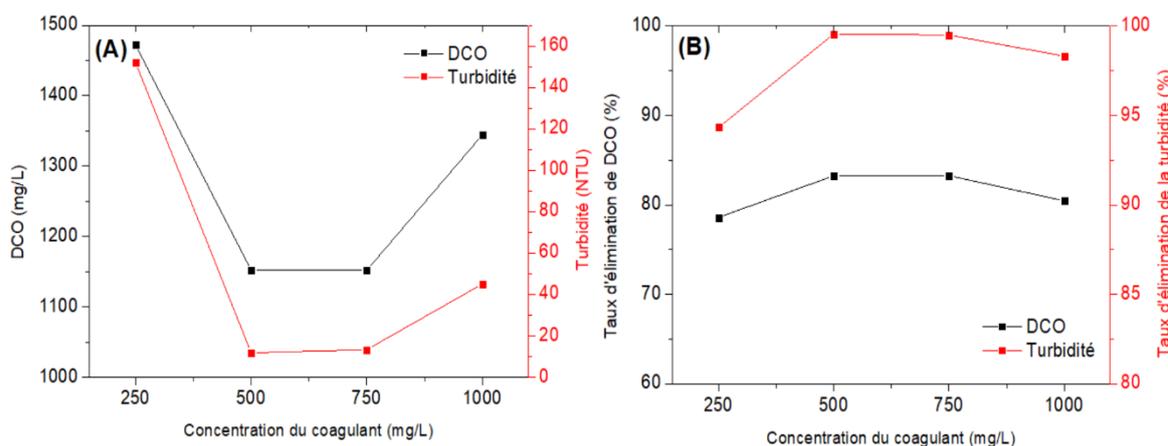


Figure 4.2 Effet de la concentration de PAC sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.

Les résultats précédents ont montré que le PAC présentait des performances de coagulation/floculation légèrement supérieures à celles de sulfate d'aluminium. Il a été reconnu que la performance des coagulants à base d'aluminium dépend largement de leur spéciation, se présentant comme Al_a , Al_b et Al_c . La spéciation de l'aluminium chez le sulfate d'aluminium était la plupart des espèces monomériques (Al_a), tandis que les espèces de polymères moyens (Al_b) et les espèces colloïdales ou solides (Al_c) étaient la composante principale du PAC (Yang, Gao and Yue, 2010). Le poids moléculaire apparent des trois espèces d'aluminium diffère selon l'ordre suivant : $Al_a < Al_b < Al_c$. On constate que l' Al_a est l'espèce la plus instable. Dans les conditions d'eau brute, la plupart des Al_a s'hydrolysaient immédiatement après le dosage et la plupart des sels d'aluminium étaient sous forme d'hydroxyde avant de réagir avec la matière organique (Yang, Gao and Yue, 2010). Par conséquent, le balayage-floculation, le piégeage et l'adsorption ont joué un rôle important et ont été moins efficaces dans le traitement des eaux usées de traitement du bois avec de sulfate d'aluminium. Bien que la teneur en Al_b du PAC ait été bien corrélée avec l'élimination de la turbidité et de la DCO en raison de sa capacité élevée de neutralisation de la charge (Yang, Gao and Yue, 2010).

Le traitement de l'eau usée de l'industrie du bois à l'aide du $FeCl_3$ comme coagulant chimique était aussi efficace que les deux coagulants précédents, comme l'illustre la figure 4.3. Les meilleurs résultats ont également été obtenus pour la concentration de 500 mg/L, où la turbidité a diminué à 6 NTU (99.8 %) et la DCO a diminué à 1152 mg/L (83.3 %).

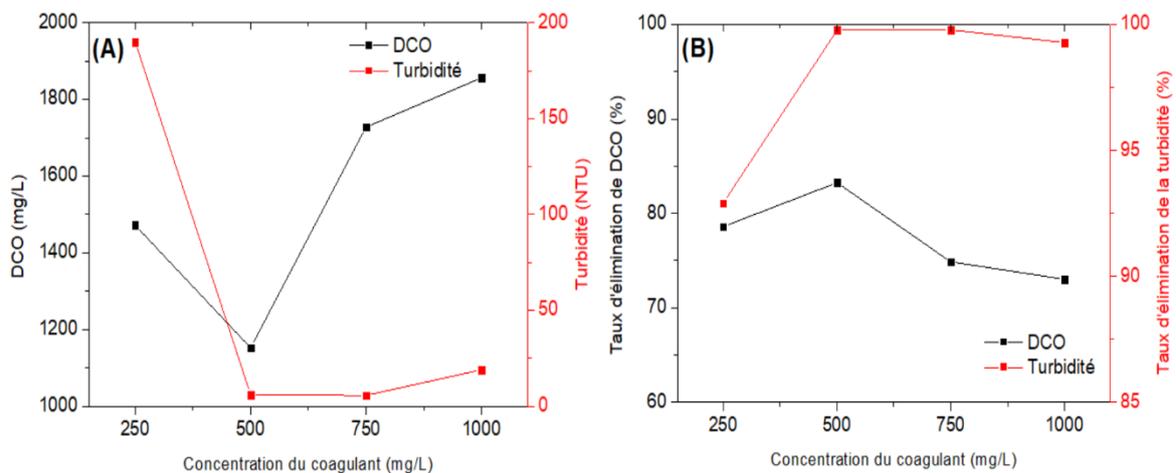


Figure 4.3 Effet de la concentration du FeCl₃ sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.

Le coagulant naturel préparé à partir de la poudre des graines de *M. oleifera* a montré qu'il traitait et diminuait la turbidité et la DCO de l'eau usée de l'industrie du bois (Figure 4.4). Cependant, il n'était pas aussi efficace que les trois coagulants chimiques conformément aux résultats élaborés dans d'autres études (Okuda *et al.*, 1999; Kaiser, 2018; Arulmathi *et al.*, 2019). La turbidité a été réduite à 254 NTU (90.5%) et la DCO a été réduite à 2048 mg/L (70.2%) pour une double concentration, c.-à-d. une dose optimale de 1000 mg/L. Afin d'améliorer l'efficacité du PMOSP, des concentrations de coagulants plus élevées ont été effectuées pour vérifier si la qualité de l'eau s'améliorera en augmentant la dose du coagulant. Pour 2000 mg/L, la turbidité et la DCO ont diminué davantage que lorsque l'on a utilisé une concentration de coagulant plus faible. La turbidité a été éliminée jusqu'à 98.7% (34 NTU) et la DCO a été éliminée jusqu'à 76.3% (1632 mg/L).

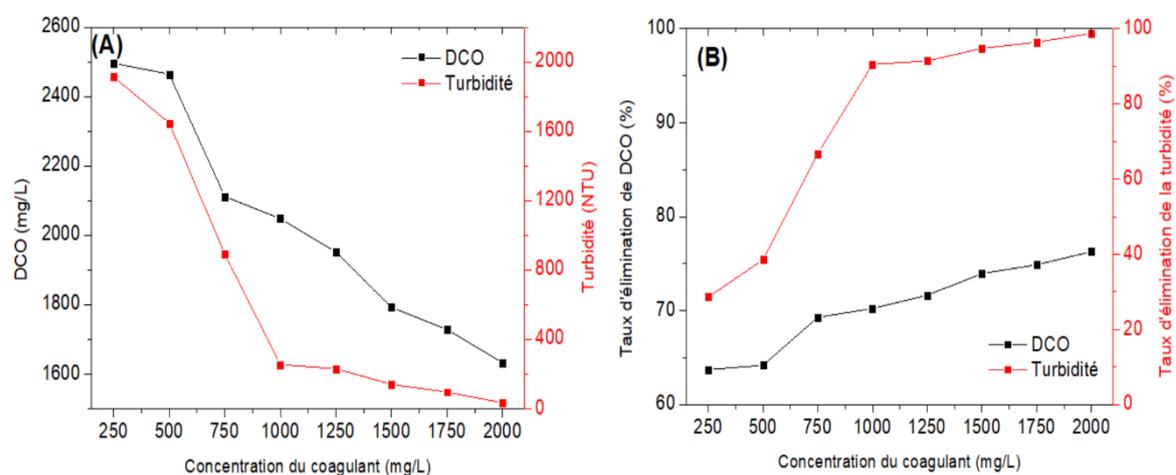


Figure 4.4 Effet de la concentration de PMOSP sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité.

IV.1.3 Effet du pH

La concentration du coagulant avec la variation de pH sont deux paramètres clés affectant le processus de coagulation/floculation (Dotto *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2019). Ces deux paramètres influencent tout l'équilibre d'hydrolyse qui surgit. Une autre raison de l'importance du pH (Dotto *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2019) est que l'ajout de coagulants inorganiques (à base de sels métalliques) sous forme de sulfate d'aluminium et de chlorure de fer(III) réduit automatiquement le pH, dont la diminution étant plus grande avec l'augmentation de la concentration du coagulant (Domínguez *et al.*, 2005).

Des essais de Jar test en traitant l'eau usée de l'industrie du bois brut ont été effectués à une dose optimale fixe de coagulant et à des pH différents (6, 7, 8 et 9). Les figures 4.5 à 4.8 montrent l'effet du pH sur l'élimination de la turbidité et de la DCO par coagulation/floculation à l'aide de sulfate d'aluminium, de chlorure de fer et le PAC. Étant donné que les résultats du traitement par coagulation/floculation, en termes d'élimination de turbidité et DCO, dans la section précédente par le sulfate d'aluminium pour 500 mg/L et 750 mg/L de concentration étaient trop proches, l'influence du pH a été prise en considération pour le même coagulant afin de déterminer quelle concentration donne une meilleure qualité de l'eau. En examinant la turbidité et la variation de la DCO en variant le pH, Il est remarqué que les résultats obtenus à pH=6 et pH=7 confirment relativement bien les résultats obtenus dans d'autres recherches élaborées ultérieurement (Baghvand *et al.*, 2010). En comparant les résultats des figures 5 et 6, il est clair que pour une concentration de sulfate d'aluminium de 500 mg/L et un pH neutre (pH=7), la meilleure qualité d'eau a été obtenue et encore mieux que toute autre condition en particulier pour les résultats de DCO. La turbidité a diminué jusqu'à 13.5 UTN (correspondant à un taux d'élimination de 99.5 %) et la DCO a été réduite à 704 mg/L (89.8 %).

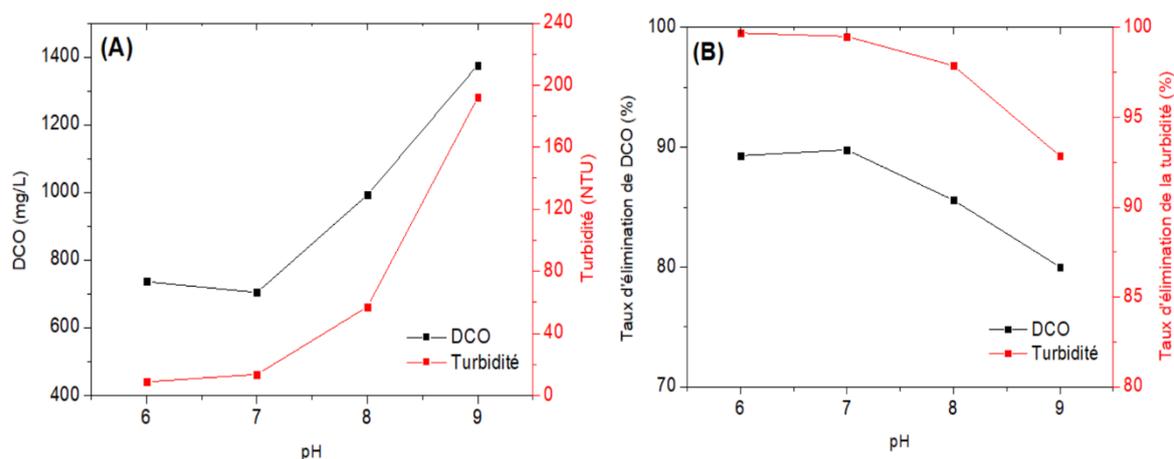


Figure 4.5 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à une concentration de 500 mg/L.

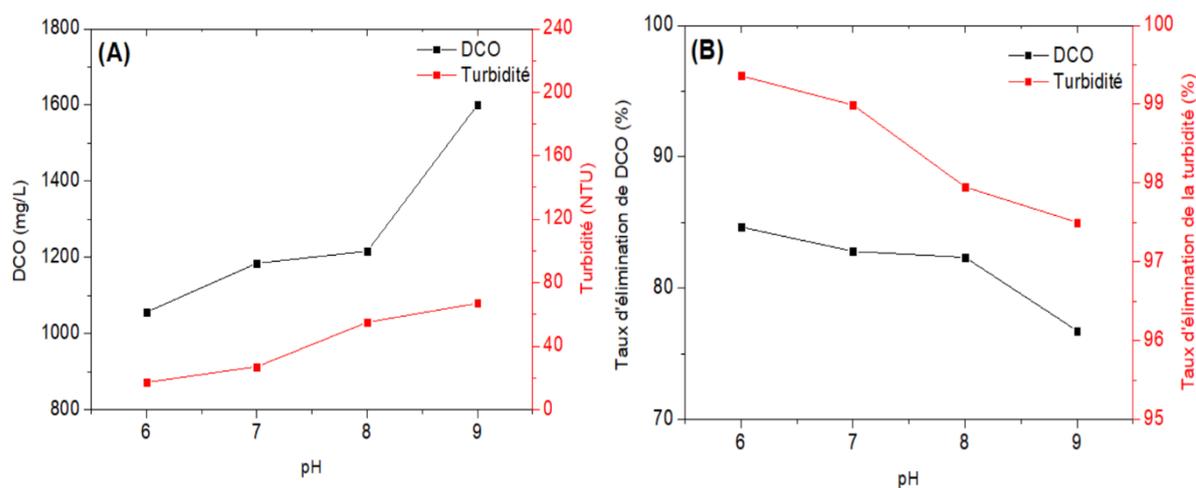


Figure 4.6 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à une concentration de 750 mg/L.

Le comportement du processus de coagulation/floculation était différent lorsque le coagulant PAC était utilisé à un pH différent. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un pH optimal de 8. La meilleure qualité de l'eau qui a été obtenue est caractérisées par une turbidité=2 NTU (99,9 % de taux d'élimination) et DCO 672 mg/L (90,2 % d'efficacité d'élimination) comme il est montré sur la figure 4.7.

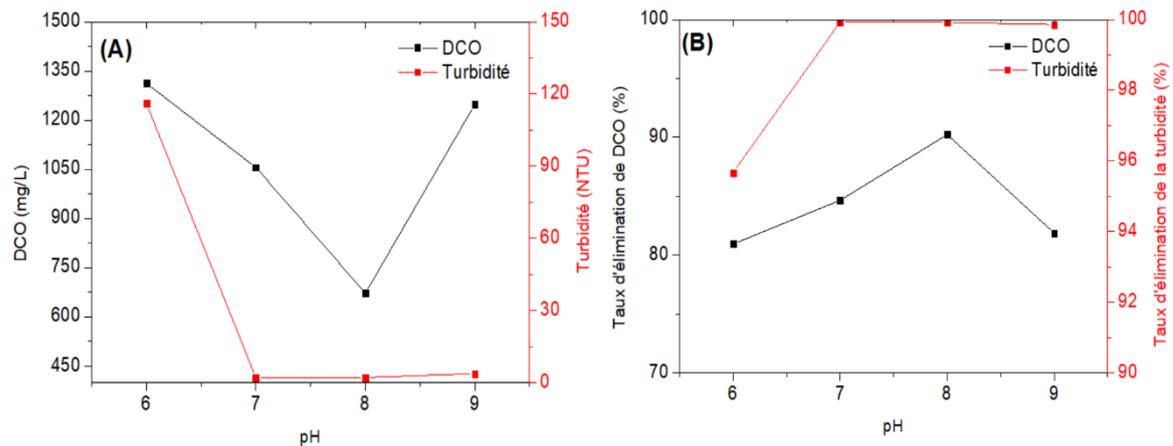


Figure 4.7 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le PAC à une concentration de 500 mg/L.

Les paramètres de pH ont montré un grand impact sur le mécanisme de coagulation/floculation, où les résultats étaient différents d'un coagulant à un autre. Le meilleur rendement du coagulant chlorure de fer(III) était à pH=6, dont la turbidité et la DCO étaient à leurs plus faibles valeurs (Figure 4.8). Par conséquent, la turbidité et la DCO ont diminué à 18,10 NTU (99.3 %) et à 704 mg/L (89.8 %), consécutivement. Selon les résultats obtenus, l'élimination de la turbidité et de la DCO a été négativement influencée lorsque le pH est augmenté. Selon la littérature, le pH n'affecte pas seulement la charge superficielle des coagulants, mais aussi la stabilisation de la suspension (Malik, 2018). L'efficacité des coagulants est influencée par la diminution ou l'augmentation du pH (Malik, 2018). Pour ces raisons, le comportement des coagulants et leur efficacité variaient différemment selon le pH de la solution et selon le type du coagulant.

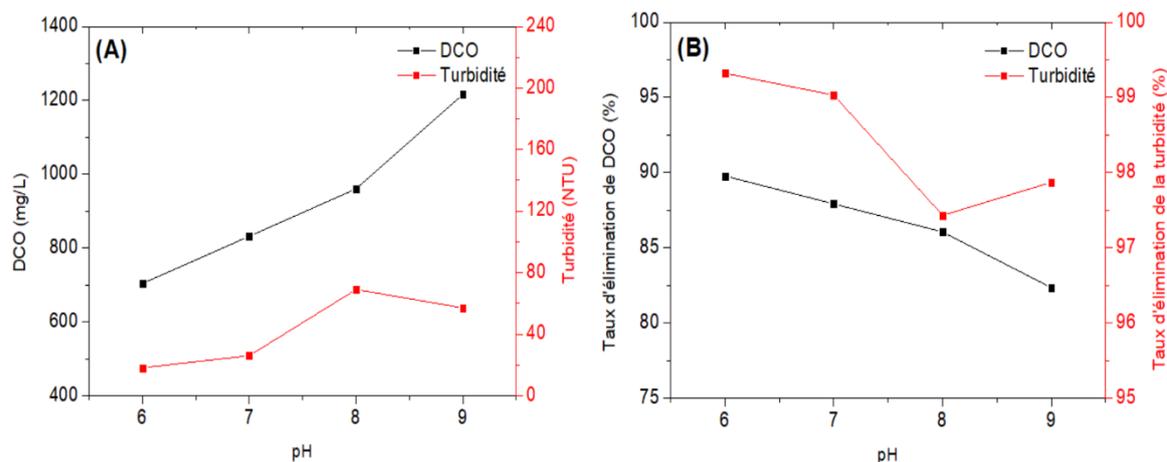


Figure 4.8 Effet du pH sur (A) la concentration de DCO et de turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie du bois par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le FeCl_3 à une concentration de 500 mg/L.

Les résultats ont indiqué que le rendement des différents coagulants chimiques étudiés est dans l'ordre suivant : PAC, sulfate d'aluminium et FeCl_3 en particulier pour la réduction de turbidité et l'efficacité d'élimination de la DCO. D'autre part, le procédé de coagulation/floculation est un procédé primaire et rentable dans le traitement des eaux usées industrielles. Le choix du coagulant est un paramètre clé dans un procédé de traitement de l'eau à l'échelle industrielle. L'optimisation du pH et de la dose du coagulant a montré l'augmentation des performances de coagulant. Le sulfate d'aluminium est largement utilisé dans l'industrie en raison de son efficacité et de son faible coût. À ce stade, les résultats ont prouvé que l'alum était plus efficace pour l'élimination de la turbidité et de la DCO que les résultats obtenus par le reste des coagulants chimiques étudiés et même mieux que les résultats obtenus par le biocoagulant PMOSP.

IV.2. Valorisation d'un déchet organique et son application pour le traitement d'une eau usée industrielle par procédé de coagulation/floculation

La poudre des graines de *M. oleifera* a été utilisée comme coagulant naturel et il est avéré qu'elle était efficace pour le traitement d'une eau usée industrielle. En revanche, le *M. oleifera* est utilisé comme matière première précieuse dans plusieurs industries, soit sous forme de feuilles ou de graines. Il peut être utilisé dans l'industrie bio-cosmétique (huile

antirides), complément alimentaire, lubrifiant, et comme pâte à papier (Foidl *et al.*, 2001; Valenga *et al.*, 2019). L'huile essentielle de *Moringa oleifera* (MOEO) est utilisée comme un produit de soin bio antirides qui peut être extrait directement des graines de *M. oleifera* par différents procédés industriels. L'hydrodistillation est l'une des méthodes courantes d'extraction du MOEO (Balogun *et al.*, 2017). Ce processus d'extraction MOEO génère deux déchets essentiels, des déchets solides humides (EOSW) et des déchets sous forme de solution aqueuse (EOLW). Le liquide est obtenu après condensation, décantation et séparation de l'huile de l'eau. Dans une installation typique de production de l'huile antirides, 50 L d'eaux usées (déchets liquides) peuvent être générées pour une production de 1 L seulement de MOEO. Pour une installation importante, de grandes quantités de déchets se forment quotidiennement. Habituellement, les deux déchets (liquide et solide) sont jetés directement dans l'environnement, comme il est jugé qu'ils ne contiennent pas de produits chimiques et ils sont présumés de ne pas présenter un risque sur l'environnement.

Dans cette perspective, cette section visait à étudier l'utilisation et le recyclage des déchets industriels pour le traitement d'une eau usée de l'industrie du chocolat. Une étude comparative a été réalisée entre les effluents industriels bio-cosmétiques (déchets liquides et solides), la poudre de graines de *M. oleifera* sans prétraitement (PMOSP) et un coagulant chimique (sulfate d'aluminium).

IV.2.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée

L'eau usée utilisée dans cette section a été généreusement récupérée de l'usine de fabrication de chocolat Montiko située à Chelghoum El Aid, Mila. L'eau usée utilisée (CIWW) a été obtenue directement après le nettoyage des réservoirs de mixage de chocolat. Avant traitement, l'eau a été tamisée pour éliminer toute impureté de taille importante avant d'être analysée. Les paramètres physicochimiques ont été mesurés avant et après traitement afin de vérifier l'efficacité de la coagulation/floculation en termes d'élimination de DCO de la turbidité en déterminant les paramètres optimaux correspondant à une meilleure qualité d'eau traitée. L'eau usée de l'industrie de chocolat a été conservée dans une pièce froide à 4 °C pour prévenir toute activité biologique. Comme l'illustre tableau 4.2, l'analyse de l'eau usée brute a révélé une DCO, une turbidité et d'autres polluants à des taux élevés.

Tableau 4.2 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de l'industrie de chocolat.

Paramètre	Valeur mesurée	Unité
DCO	20000 ± 100	mg/L
Turbidité	1337.5 ± 30	NTU
pH	7.5 ± 0.2	-
TA	117.50 ± 5	mg/L
TAC	220.83 ± 9	mg/L
TS	8.5546 ± 0.25	g/L
TVS	8.1020 ± 0.25	g/L
TVS/TS	94.70 ± 0.15	%
Carbohydate	16.11 ± 0.05	g/L
Conductivité	1393.33 ± 20	µS/cm

IV.2.2 Effet de la concentration des déchets liquides

Comme démontré dans la section précédente, la concentration du coagulant est un paramètre primordial dans le processus de coagulation/floculation. Il est donc nécessaire d'évaluer la concentration optimale, c'est-à-dire la concentration minimale correspondant à la turbidité et/ou la DCO résiduelle les plus faibles, pour obtenir les meilleures performances ainsi que la faisabilité économique de prévenir une dose excessive de coagulant pendant le traitement des eaux usées.

Dans cette section, l'eau usée de l'industrie du chocolat a été traitée à l'aide de déchets de l'industrie cosmétique. Dans chaque bécher contenant 500 mL de CIWW, les quantités suivantes de déchets liquides ont été ajoutées : 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 mL. La figure 4.9 présente les résultats des essais de Jar test montrant l'impact de la dose du déchet liquide sur la turbidité et la DCO de CIWW et leur efficacité d'élimination.

Pour toutes les concentrations de déchets aqueux étudiées, plus de 98% de la turbidité de l'eau usée a été éliminée (Figure 4.9B). Pour le volume optimal de déchet (60 mL), la turbidité a diminué de 1337.5 à 6.5 NTU avec une efficacité d'élimination correspondante

à 99.54%. Des résultats similaires ont été obtenus pour l'élimination de la DCO, où la DCO a été réduite de 20000 à 3260 mg/L avec 83.70% de taux d'élimination. Selon la figure 4.8, les volumes de coagulants 20, 30, 40 et 50 mL utilisés n'étaient pas suffisants pour traiter efficacement la turbidité et la DCO de l'eau usée étudiée. Cependant, une dose plus élevée de coagulant (plus de 60 mL) a entraîné une turbidité et une DCO relativement élevées, ce qui est expliqué par l'inversion de la charge en entraînant une nouvelle stabilisation des solides en suspension et les matières colloïdales au cours du traitement.

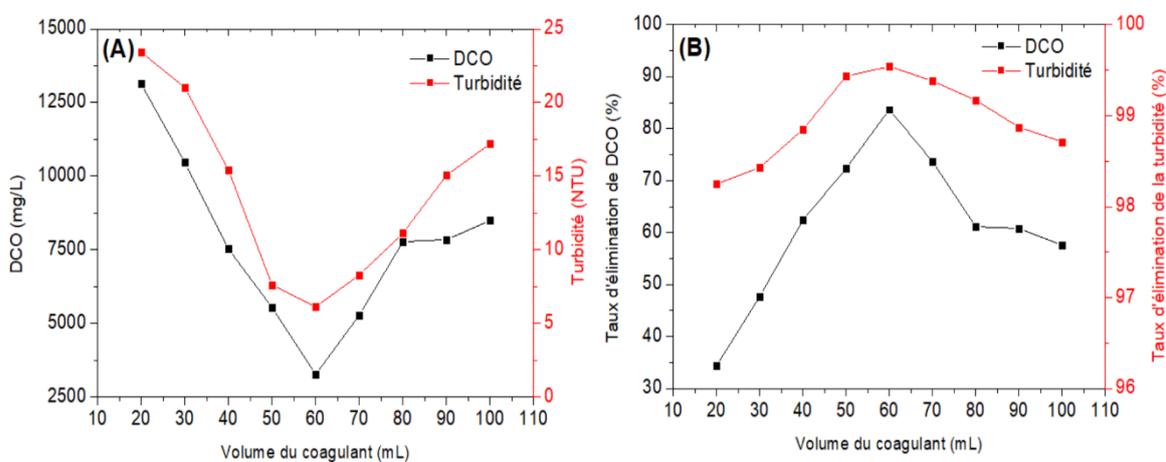


Figure 4.9 Effet de la concentration (volume) de EOLW sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.

IV.2.3 Effet de la concentration de PMOSP

Comme montré dans la section précédente, les graines de *M. oleifera* ont été efficaces pour le traitement d'une eau usée de l'industrie du bois. Une étude comparative a été menée pour vérifier dans quelle mesure la PMOP est efficace pour le traitement d'une eau usée de l'industrie du chocolat. Une série de concentrations de PMOSP ont été étudiées de 50 à 2750 mg/L. La turbidité et la DCO ont diminué de façon efficace, et les résultats sont illustrés dans les figures 4.10A et 4. 10B. La turbidité et la DCO ont diminué à 8.4 NTU et à 3870 mg/L, respectivement, avec une efficacité d'élimination de 99.37% et 80.65%, respectivement. En comparant les résultats obtenus pour le traitement de la CIWW à l'aide de la solution aqueuse (EOLW) provenant des effluents de l'industrie des huiles antirides et ceux obtenus à l'aide de la PMOSP, le traitement par EOLW a montré une légère

meilleure performance en termes d'élimination de turbidité et de DCO. En outre, le coût des graines de *Moringa* et de leur préparation sont relativement élevés par rapport à l'utilisation d'un déchet industriel (Balaji, Anand Kumar Varma and Ashwin, 2018). Le déchet liquide contient des quantités importantes de protéines hydrosolubles qui sont chargées positivement. Ces protéines peuvent se lier aux particules chargées négativement (par mécanisme de pontage), ce qui explique le rendement élevé du EOLW pour le traitement du CIWW (Okuda *et al.*, 2001). La production des huiles antirides est simple, et aucun produit chimique n'est ajouté. L'agitation et la chaleur, qui ont été exercées sur la poudre de graines pendant le processus de l'hydrodistillation, n'ont pas affecté ou détérioré la capacité des molécules actives pour traiter l'eau usée par processus de coagulation. Cependant, les molécules actives, plus probablement les protéines, ont été dissoutes dans l'eau utilisée dans le mélange graines-eau avant la distillation.

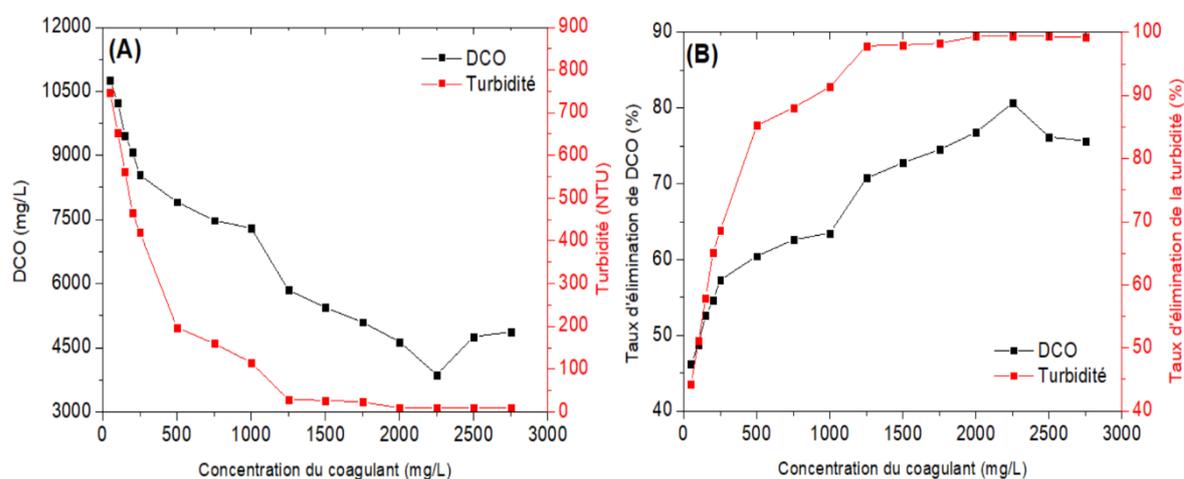


Figure 4.10 Effet de la concentration de PMOSP sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.

Les concentrations de protéines contenues dans les deux premiers coagulants étudiés dans cette section (PMOSP et EOLW) sont indiquées au tableau 4.3, où la solution de PMOSP a été préparée dans les mêmes conditions opératoires de temps d'agitation et de concentration de graines que pour la production d'une huile essentielle de *M. oleifera*. À la concentration de 100 g/L, 10 g de PMOSP ont été ajoutés à 100 mL d'eau distillée et mélangés dans agitateur magnétique pendant 2 h. La solution a été filtrée avec un filtre

standard, puis l'extrait a été analysé et la teneur en protéines a été déterminée (Tableau 4.3).

D'après le tableau 4.3, il est clair que la concentration en protéines de l'extrait d'eau de poudre brute de *M. oleifera* est supérieure à celle du déchet liquide. Dans la littérature (Ndabigengesere and Subba Narasiah, 1998; Oliveira *et al.*, 1999), les graines de *M. oleifera* contiennent 30-40% w/w de protéines. Par agitation, seulement 14.81% w/w des protéines ont été extraites et dissoutes dans l'eau distillée (14.81 g protéines dans 100 g de PMOSP utilisés). Il est interprété que la protéine contenue dans la poudre de *M. oleifera* n'a pas été entièrement solubilisée dans l'eau. La turbidité résiduelle et la DCO les moins faibles ont été obtenues en ajoutant 60 mL de déchet industriel liquide dans 500 mL d'eau usée ICWW. Théoriquement, la concentration équivalente de protéine dans 60 mL de déchet liquide est de 12 g/L. Toutefois, la concentration optimale de PMOSP était de 2250 mg/L. La concentration optimale en utilisant les PMOSP est relativement inférieure à celle du EOLW due à la teneur élevée en protéines dans la poudre des graines (Ndabigengesere, Narasiah and Talbot, 1995).

Tableau 4.3 Concentration en protéines dans l'extrait de PMOSP et le déchet liquide industriel EOLW.

Echantillon	PMOSP	EOLW
Concentration de protéine (mg/mL)	14.81 ± 0.56	9.71 ± 0.37

Une étude complémentaire de l'effet du temps d'agitation sur la teneur en protéines extraite a été effectuée à une température ambiante de +/- 23 °C (température ambiante). La concentration de PMOSP a été fixée à 10 g de poudre de *Moringa* dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange a été agité pour différents temps d'agitation. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.11. Selon la courbe de concentration en protéines extraites (Figure 4.11), il est remarqué que le temps d'agitation est un paramètre important dans l'extraction des protéines de la PMOSP. De 10 à 80 min, la teneur en protéines a fortement augmenté, passant d'environ 6 à 13 mg/mL. Cependant, après 80 min d'agitation, la concentration en protéines s'est stabilisée à 14.8 mg/mL ce qui correspond au seuil de protéines qu'elles peuvent être extraites dans l'eau distillée.

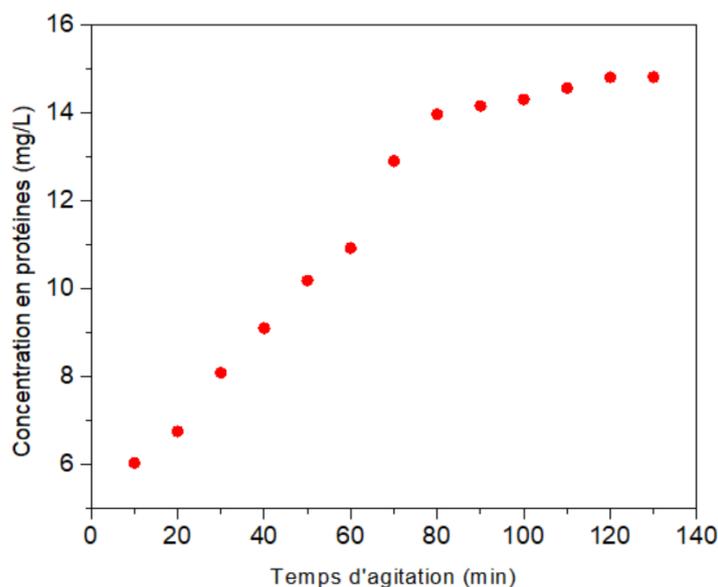


Figure 4.11 : Effet du temps d'agitation sur la teneur en protéines extraites de la PMOSP à température ambiante (± 25 °C de température).

IV.2.4 Effet de la concentration du EOSW

Étant donné que la concentration optimale de PMOSP était de 2250 mg/L, la même concentration de EOSW a été étudiée. Les essais de Jar test en utilisant le déchet industriel solide ont montré une faible performance d'élimination de la turbidité correspondante à 51.24%, et taux d'élimination de la DCO de 24.6%. La teneur en protéines du EOSW n'était que de 4.12 mg/mL. Par conséquent, la faible teneur en protéines contenant le déchet solide pourrait réduire sa capacité de réduction de la turbidité et de la DCO. Selon Ndabigengesere *et al.*, les solides résiduels après l'extraction des graines de *M. oleifera* n'ont montré aucun signe d'activité de coagulation. L'absence ou la faible coagulation est considérée lorsque la turbidité et/ou l'efficacité d'élimination de la DCO sont inférieures à 30% (Ndabigengesere, Narasiah and Talbot, 1995). Ce résultat indique que la majorité de la teneur des protéines solubles sont dans la phase aqueuse.

IV.2.5 Effet de la concentration du sulfate d'aluminium

La concentration de sulfate d'aluminium a été variée de 250 à 2000 mg/L par incréments de 250 mg/L. Selon la figure 4.12, le coagulant chimique était plus efficace que les biocoagulants étudiés (EOLW, PMOSP et EOSW). Le sulfate d'aluminium a pu éliminer la turbidité de près de 100% (99.68%) et la DCO de 92.75%. La meilleure qualité de l'eau a été obtenue à 1000 mg/L de coagulant, où la turbidité a été réduite de 1337.5 à 4.3 NTU et la DCO est passée de 20000 à 1450 mg/L.

Lorsque l'eau est traitée en utilisant le sulfate d'aluminium, les sels d'aluminium s'hydrolysent et créent de nombreux produits composés d'espèces cationiques qui peuvent absorber des particules chargées négatives et donc neutraliser leur charge. Les particules sont perturbées, et l'agrégation se produit. Pour une dose élevée de coagulant de sulfate d'aluminium, l'inversion de charge se produit, et les particules se stabilisent à nouveau. Une concentration supérieure à la concentration optimale de coagulant entraîne une diminution d'efficacité d'élimination de la turbidité (Malik, 2018). Comme le montre la figure 4.12B, l'élimination de la turbidité et de la DCO étaient meilleures à une concentration optimale de sulfate d'aluminium de 1000 mg/L. Lorsque la concentration a été augmentée, la turbidité avait une tendance à réapparaître en raison de l'inversion de la charge (Figure 4.12A).

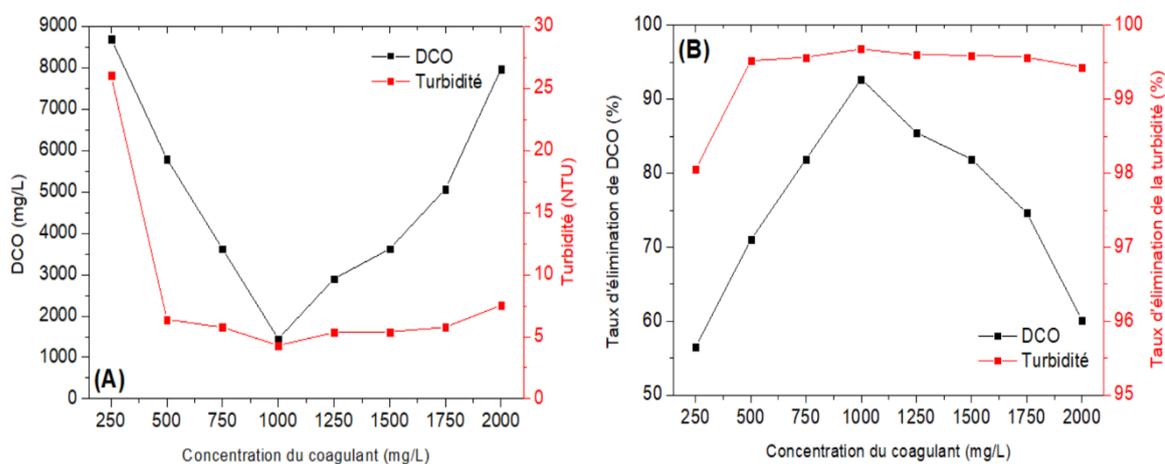


Figure 4.12 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la concentration de DCO et de la turbidité et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de l'eau usée de l'industrie de chocolat par le procédé de coagulation/floculation.

Sur la base des résultats obtenus, les coagulants naturels (PMOSP et EOLW) ont traité efficacement l'eau usée de l'industrie du chocolat. Les résultats obtenus étaient similaires ou proches à ceux obtenus par le coagulant chimique. Au contraire, EOSW n'a pas pu éliminer efficacement la turbidité et la DCO, ce qui a été expliqué par la faible teneur en protéines, car c'est l'élément jugé responsable de l'activité de coagulation. Un des avantages de l'utilisation d'un biocoagulant pour le traitement des eaux usées est la composition des boues de coagulation/floculation formées. Les boues résultant du

processus de biocoagulation étant riches en matière organique et en protéines, elles peuvent être utilisées comme substrat dans un système de biodigestion pour la production d'un biogaz ou bioéthanol, ce qui sera une source d'une énergie renouvelable.

Dans le traitement des eaux usées, la DCO est une mesure importante de la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer la matière organique et inorganique dans l'eau. Toutefois, il ne fournit pas d'information sur les divers constituants organiques présentés dans l'échantillon. L'analyse du EOLW a révélé une concentration importante de matière organique (DCO élevée) en plus d'une turbidité élevée. La turbidité et la DCO du déchet aqueux étaient de 66.9 NTU et de 8800 mg/L, respectivement. La DCO de l'eau traitée en utilisant EOLW était relativement plus élevée que celle obtenue en utilisant le coagulant chimique. Ce résultat peut être attribué au fait qu'un pourcentage de la matière organique dérivée du biocoagulant lui-même est resté dans le surnageant (eau traitée). Cependant, la matière organique provenant du coagulant naturel ne peut être nocive pour l'environnement ni pour la santé publique car le *M. oleifera* est déjà utilisé comme aliment ou nourriture dans plusieurs régions du monde et comme remède à certaines maladies.

IV.2.6 Effet de pH

Les essais de Jar test ont été effectués à une concentration fixe (dose optimale déterminée précédemment) de coagulant et à des pH différents : 5, 6, 7 et 8. La figure 4.13 montre l'impact du pH sur l'élimination de la turbidité et de la DCO par coagulation/floculation à l'aide de sulfate d'aluminium, PMOSP et EOLW à des concentrations optimales de 1000 mg/L, 2250 mg/L et 60 mL (dans un échantillon de 500 mL), respectivement.

Dans la plupart des expériences, le pH a influé positivement sur l'élimination de la turbidité et de la DCO. Pour les deux biocoagulants, les meilleurs résultats ont été obtenus à pH neutre (pH=7). Cependant, pour le sulfate d'aluminium, le meilleur traitement a été obtenu pour un pH de 6.

Les deux coagulants naturels ont donné des meilleurs résultats à un pH=7, où la turbidité a diminué de 1337.5 à 5.15 NTU pour PMOSP à une concentration de 2250 mg/L au lieu de 8.40 NTU sans ajustement du pH. Cependant, la coagulation/floculation avec 60 mL de déchet industriel liquide a réduit la turbidité de 1337.5 à 3.84 NTU au lieu de 6.12 NTU sans ajustement du pH. L'élimination de la DCO a également été améliorée à un pH neutre, où la DCO a diminué à 2660 et 2440 mg/L pour EOLW et PMOSP, respectivement. Au-delà du pH neutre, la turbidité et la DCO ont été affectées négativement ; leurs valeurs étaient plus élevées que celles sans ajustement du pH. D'autre

part, le pH optimal pour le coagulant de sulfate d'aluminium était de 6, confirmant ainsi les résultats de recherches antérieures (Gani *et al.*, 2017; Malik, 2018), qui indiquaient que le sulfate d'aluminium fonctionnait mieux à un pH compris entre 5.5 et 6.5.

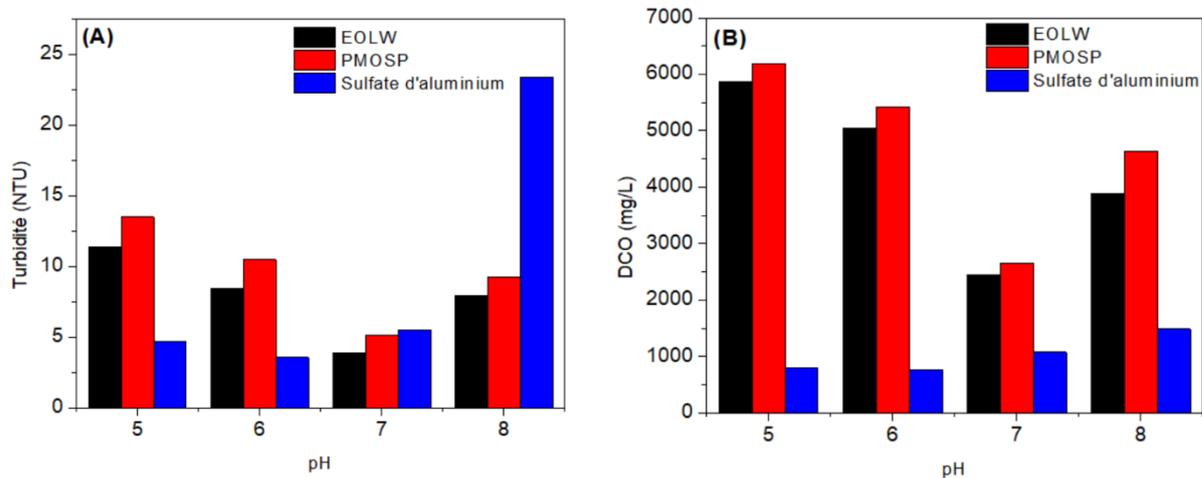


Figure 4.13 Effet du pH sur l'élimination de (A) la turbidité et sur (B) la DCO en utilisant le déchet industriel liquide EOLW, la poudre des graines de *M. oleifera* PMOSP et du sulfate d'aluminium séparément à des concentrations optimales de 60 mL, 2750 mg/L et 1000 mg/L, respectivement.

IV.2.7 Comparaison entre les caractéristiques des différents échantillons d'eau traitée

Les surnageants obtenus à l'aide des trois coagulants étudiés (EOLW, PMOSP et le sulfate d'aluminium) aux concentrations optimales pour le traitement du CIWW ont été analysés et leurs caractéristiques physicochimiques sont illustrées dans le tableau 4.4. Comme indiqué dans le tableau, les différents coagulants n'ont pas seulement traité la turbidité et la DCO ; mais, de nombreux autres paramètres ont également été réduits, et la qualité de l'eau a été améliorée par le processus de coagulation/floculation.

Le pH final de l'eau traitée avec les deux coagulants naturels n'a pas été considérablement affecté et est resté dans la fourche recommandée qui a été près de 7. Néanmoins, le pH du surnageant obtenu lorsque le sulfate d'aluminium a été utilisé, a diminué de 7.5 (pH de l'eau usée brute) à 5.2. Avant que l'eau puisse être jetée dans l'environnement, le pH doit être compris entre 6 et 8 (WOH, 2006). Par conséquent, l'eau traitée avec le sulfate d'aluminium nécessite un posttraitement chimique supplémentaire pour ajuster le pH final avant son évacuation dans les cours d'eau. L'utilisation de coagulants naturels a donc un

autre avantage par rapport à l'utilisation du coagulant chimique. Il est courant d'ajouter de la chaux ou du bicarbonate pour augmenter le pH de l'eau lorsque l'alum est utilisé dans le processus de coagulation/floculation. Toutefois, cette pratique augmente le volume des boues et le coût de traitement (Ndabigengesere and Subba Narasiah, 1998).

De plus, l'utilisation de coagulants naturels dans le processus de coagulation/floculation génère des boues biodégradables et organiques qui peuvent être utilisées comme engrais ou dans d'autres intérêts.

Tableau 4.4 Concentration en protéines dans l'extrait de PMOSP et le déchet liquide industriel EOLW.

Paramètre	Unité	CIWW brut	PMOSP à 2250 mg/L	EOLW à 12% v/v	Alum à 1000 mg/L
DCO	mg/L	20000	3870	3260	1450
Turbidité	NTU	1337.5	8.40	6.12	4.30
pH	-	7.5	6.9	7.1	5.2
TS	g/L	8.5546	2.6045	2.9221	3.0032
TVS	g/L	8.1020	2.4123	2.7188	2.6444
Carbohydate	g/L	16.11	4.72	6.65	3.44
Conductivité	µS/cm	1393.33	1843.00	1660.00	2310.00

Cette section a démontré que le processus de coagulation/floculation était efficace pour l'élimination ou réduction de la turbidité et de la DCO en utilisant des coagulants chimiques et naturels. Rappelons que les caractéristiques initiales de l'eau usée de l'industrie de chocolat présentaient des valeurs élevées de turbidité et de DCO allant jusqu'à 1337.5 NTU et 20000 mg/L, respectivement. Bien que le processus de traitement coagulation/floculation ait été efficace et ait réduit la turbidité et la DCO jusqu'à 99.71% et 87.80%, respectivement, les résultats finaux obtenus ont montré des degrés de pollution relativement élevés. Par conséquent, le processus de coagulation/floculation peut être considéré comme une étape de prétraitement et nécessite d'autres traitements biologiques et/ou membranaires avant sa disposition finale aux cours d'eau.

Dans cette section d'étude, il a été confirmé qu'un déchet de l'industrie du cosmétique avait la capacité d'éliminer la turbidité de CIWW et de réduire efficacement la DCO. Les coagulants naturels ont toujours été avantageux par rapport à l'utilisation de coagulants chimiques à des fins environnementales et écologiques. En outre, les coagulants à base chimique comme le sulfate d'aluminium sont relativement chers. Cependant, un déchet industriel a été valorisé, et il a été utilisé comme un coagulant naturel de faible coût. Le déchet industriel liquide était aussi efficace que la poudre des graines de *M. oleifera*, où la turbidité a été réduite de 1337.5 à 3.84 NTU correspondant à une efficacité d'élimination de 99.71%, et la DCO a été réduite de 20000 à 2440 mg/L (87.80% d'efficacité d'élimination) pour une concentration de 60 mL dans 500 mL (12 %) d'eau usée. En conséquence, l'utilisation du EOLW comme biocoagulant pour le traitement des eaux usées de l'industrie du chocolat s'avère plus économique et plus efficace que la poudre de graines de *Moringa* et le sulfate d'aluminium.

IV.3. Optimisation des méthodes d'extraction de l'agent coagulant à partir des graines de *Moringa oleifera*

L'objectif de cette section est d'extraire l'agent coagulant des graines de *M. oleifera* et d'améliorer le processus de biocoagulation en comparant son rendement avec celui du sulfate d'aluminium. Dans cette partie l'extraction de l'huile a été effectuée en utilisant un solvant chimique "éthanol". La poudre obtenue, noté MOSP-EO, a été utilisée pour les expériences de Jar test subséquentes. Comme on croit que l'agent coagulant dans les graines de *M. oleifera* est sous forme de protéines solubles (Okuda *et al.*, 1999; Abidin *et al.*, 2013). Par conséquent, il est important d'étudier l'extraction de l'agent coagulant en utilisant différents solvants comme l'eau distillée et une solution NaCl dans différentes conditions opératoires. Dans la partie précédente, il a été étudié la possibilité de traiter une eau industrielle en utilisant un déchet industriel à la base des graines de *M. oleifera*. Comme prouvé que l'extraction de l'huile n'a pas affecté la capacité de coagulation de cette substance.

IV.3.1 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée

Dans cette section, l'eau traitée a été collectées d'une station de traitement des eaux usées municipales. Elles ont été collectées à l'entrée de la station d'épuration d'Oued Athmania, Mila. Les principales caractéristiques physicochimiques sont illustrées dans le tableau 4.5. Les échantillons d'eau ont été conservés dans la chambre froide à 4 °C.

Tableau 4.5 Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée provenant de la station d'épuration.

Paramètre	Valeur mesurée	Unité
DCO	201	mg/L
BDO ₅	150	mg/L
Turbidité	118.0	NTU
pH	7.4	-
TA	260	mg CaCO ₃ /L
TAC	360	mg CaCO ₃ /L
TVS	1.35	g/L
TS	1.41	g/L
TVS/TS	95.74	%
Conductivité	2740.0	μS/cm
Salinité	1.3	g/L
TP	5.8	mg/L
TN	48.0	mg/L

IV.3.2 Coagulation/floculation avec le sulfate d'aluminium

La figure 4.14 montre l'effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur l'élimination de la turbidité de l'eau usée municipale. L'investigation a été menée à 80, 110, 140, 170 et 200 mg/L. L'efficacité d'élimination de la turbidité a augmenté au fur et à mesure l'augmentation de la dose du coagulant jusqu'à un taux d'élimination maximal correspondant à une concentration optimale de 140 mg/L, où l'efficacité d'élimination maximale était de 99.05 % (Figure 4.14).

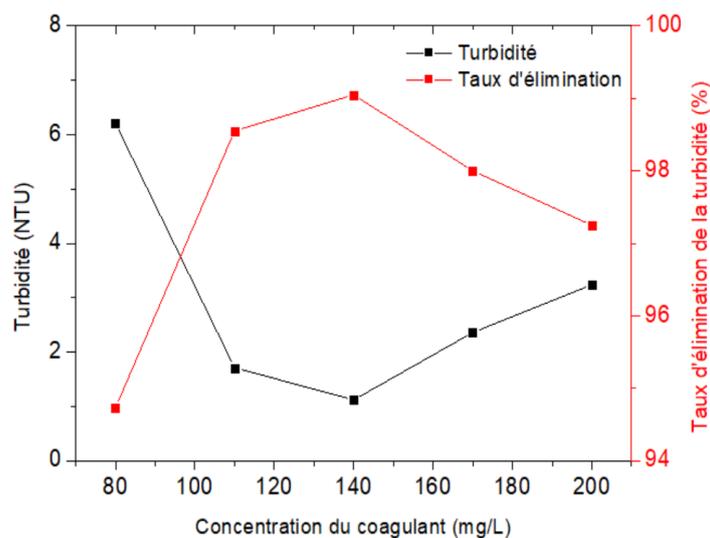


Figure 4.14 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation.

IV.3.3 Coagulation/floculation avec des extraits de la poudre de *M. oleifera*

IV.3.3.1 Extraction dans l'eau distillée

Le MOSP-EO préparé précédemment a été mélangé avec de l'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 80 min. La durée de mixage optimale a été établie dans la section précédente après détermination de la proportion des protéines en fonction du temps de mixage. Le mélange a été filtré et la solution claire est conservée dans une chambre froide à 4 °C pour les utilisations suivantes. Le coagulant obtenu est appelé MOSP-EODW.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 4.15. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de l'extrait dans l'eau distillée de la poudre MOSP-EO a donné un taux d'élimination de turbidité de 88.98% pour une concentration optimale de 170 mg/L (Figure 4.15). Le résultat obtenu par le biocoagulant a été si proche de celui obtenu par le coagulant chimique.

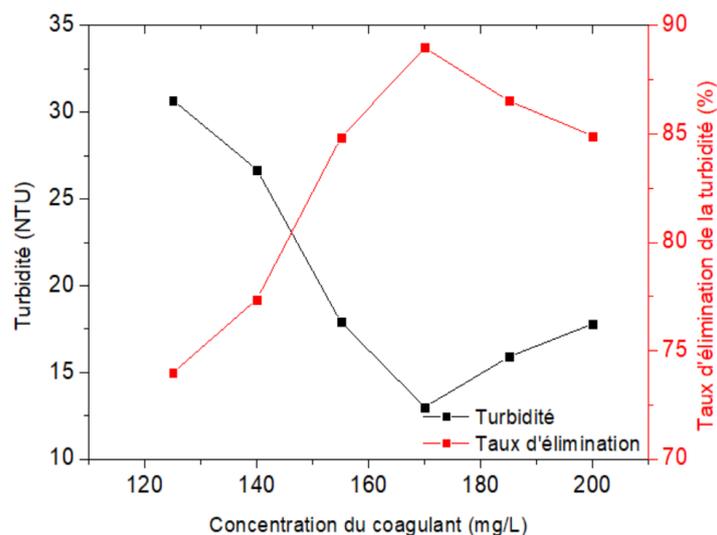


Figure 4.15 Effet de la concentration de MOSP-EODW sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation.

Comme l'eau usée étudiée est une eau usée municipale riche en matière organique, il est pensé d'étudier l'efficacité d'élimination de DBO_5 par les deux coagulants chimique et naturel : sulfate d'aluminium et MOSP-EODW aux concentrations optimales : 140 mg/L et 170 mg/L, respectivement. Le sulfate d'aluminium a fortement éliminé la demande biochimique en oxygène et l'a fait passer de 150 mg/L à 15 mg/L correspondant à 90% de taux d'élimination. Cependant, le pH final obtenu est relativement faible (pH final=5.9), ce qui nécessite un ajout supplémentaire d'alcali pour avoir un pH approprié entre 6.5 et 7.5. Par contre, bien que le MOSP-EODW n'a pas éliminé efficacement la DBO_5 (seulement 36.7% de taux d'élimination), mais l'eau obtenue avait un pH approprié de 6.9 (Figure 4.16).

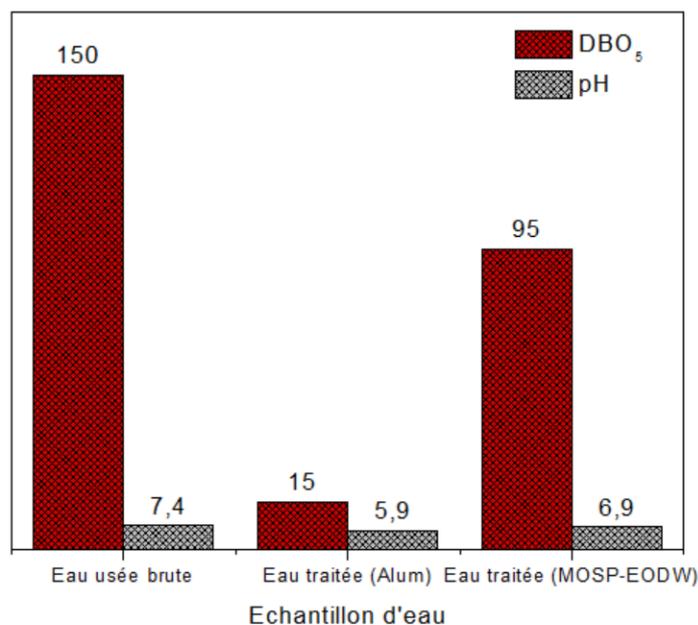


Figure 4.16 Effet de sulfate d'aluminium et de MOSP-EODW aux concentrations optimales sur la DBO₅ et le pH de l'eau usée municipale traitée par procédé de coagulation/floculation.

IV.3.3.2 Extraction dans une solution NaCl

Afin d'étudier l'amélioration du procédé d'extraction et donc la quantité du coagulant extrait de la poudre MOSP-EO, une solution de chlorure de sodium 1M a été utilisée. La figure 4.17 illustre l'effet de la concentration de l'extrait de *M. Oleifera*, MOSP-EOSC, sur l'élimination de la turbidité de l'eau usée municipale. L'étude a été menée dans la même gamme de concentrations précédemment élaborée, de 125 à 200 mg/L, pour vérifier comment la méthode d'extraction peut améliorer ou diminuer l'efficacité d'élimination de la turbidité par rapport aux résultats obtenus avec l'extrait MOSP-EODW. D'après la figure 4.17, la concentration optimale correspondant à la meilleure élimination de la turbidité de l'eau usée municipale est de 140 mg/L en utilisant la solution NaCl comme solvant. Ce résultat signifie que la quantité de coagulant extraite et dissoute dans la solution de chlorure de sodium était supérieure à celle extraite et dissoute dans l'eau distillée. Ce phénomène est connu sous le nom de "effet de salage" (Abidin *et al.*, 2013). Comme l'agent coagulant est une protéine (Bhuptawat, Folkard and Chaudhari, 2007), la solubilité de l'agent coagulant et donc sa concentration dans la solution augmentent en présence de sel. Plus d'agent coagulant signifie plus d'activité de coagulation peut se produire, par conséquent moins de concentration de coagulant est nécessaire pour obtenir une meilleure efficacité d'élimination des différents polluants.

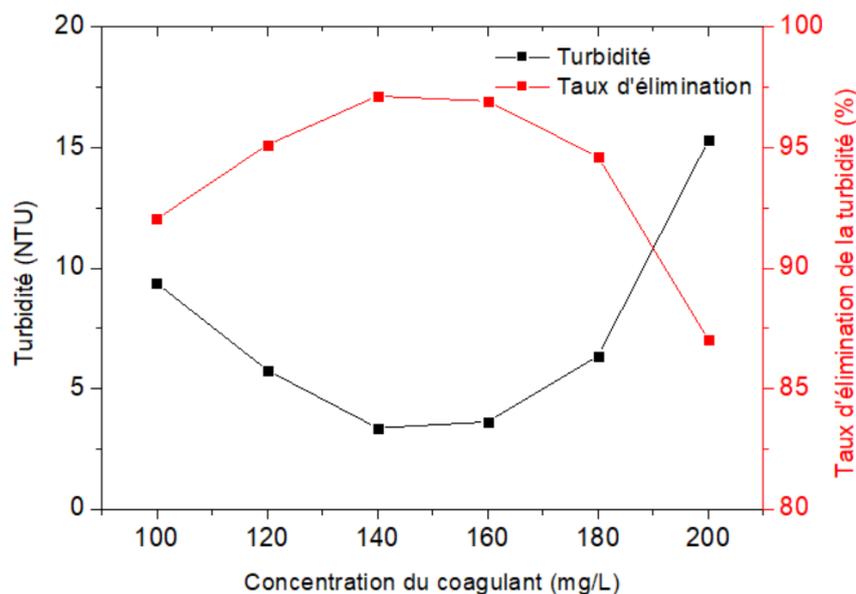


Figure 4.17 Effet de la concentration de MOSP-EOSC sur la turbidité et son efficacité d'élimination après traitement de l'eau usée municipale par le procédé de coagulation/floculation.

L'étude a été poursuivie par la variation de concentrations de NaCl (0.5, 1.0 et 1.5 M) et son effet sur la turbidité, la DBO₅ et la salinité de l'eau traitée pour une concentration optimale de MOSP-EOSC de 140 mg/L (Figure 4.18).

D'après la figure 4.18, l'élimination de la turbidité augmentait à fur et à mesure en augmentant la concentration de sel jusqu'à 1.0 M, puis diminuait à 1.5 M. Parallèlement, le maximum d'élimination de la turbidité et de la DBO₅ a été obtenu à 1.0 M de concentration de chlorure de sodium. Au-dessus de 1.0 M, les concentrations de polluants étudiées ont augmenté à nouveau. L'effet de salage a été attribué à la diminution de la solubilité des protéines lorsque la concentration en sel est supérieure à l'optimum (Abidin *et al.*, 2013). Pour le MOSP-EOSC à 140 mg/L de concentration dissoute dans 1.0 M de NaCl, la turbidité a diminué de 118 NTU à 3.37 NTU avec une efficacité d'élimination de 97.14 %. Une tendance similaire a été observée pour l'élimination de la DBO₅, où elle est passée de 150 mg/L à 5 mg/L (96.67 % d'efficacité d'élimination) contrairement au résultat obtenu par le MOSP-EODW où le taux d'élimination de demande biochimique d'oxygène a été très faible. Par conséquent, la concentration optimale pour améliorer la solubilité de l'agent coagulant des graines de *M. oleifera* était de 1.0 M et cela a conduit à une amélioration de l'activité de coagulation. En plus, pour les trois concentrations de

NaCl étudiées, la salinité finale de l'eau se situe dans la plage recommandée par l'OMS (Al-ibadi, Stephen and Mackay, 2019), qui est inférieure à 3.0 g/L jusqu'à ce que les cultures ne soient pas affectées.

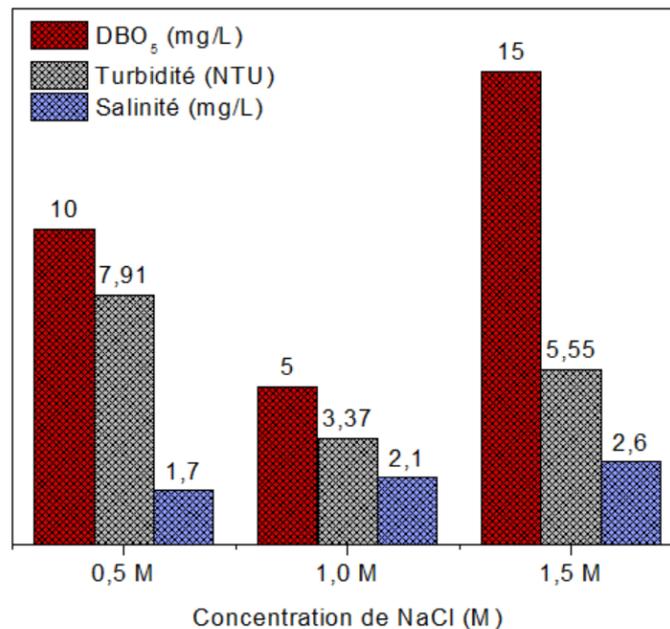


Figure 4.18 Effet de la concentration de la solution de NaCl sur la DBO₅, la turbidité et la salinité de l'eau usée municipale traitée en utilisant 140 mg/L de concentration de MOSP-EOSC.

IV.3.3.3 Effet des ondes ultrasons

La figure 4.19 montre l'effet d'une extraction combinée de l'agent coagulant actif, dans une solution NaCl 1.0 M et l'exposition aux ondes ultrasons à différents moments d'exposition : 10, 20 et 30 min. À partir de la figure 4.19, il est observé que la turbidité de l'eau est inversement proportionnelle au temps d'exposition aux ondes ultrasons. Cependant, les résultats obtenus n'étaient pas aussi performants que ceux sans application d'ondes ultrasons. Par conséquent, il a été constaté que le traitement par ultrasons n'augmentait pas la solubilité de l'agent coagulant contenant les graines de *M. oleifera*, néanmoins, l'activité de coagulation a diminué comme illustré dans la figure 4.20. Au contraire ce qui a été obtenu dans des recherche ultérieures, le traitement par ultrasons a amélioré l'extraction d'agents coagulants naturels dans le cas des graines de : *Opuntia ficus-indica* ou figue de barbarie et *Jatropha curcas* (Abidin *et al.*, 2013; Adjeroud-Abdellatif *et al.*, 2020). Cet effet peut s'expliquer par la structure du coagulant destructeur

et finalement sa capacité à agir dans le processus de coagulation causé par les ondes ultrasonores. L'exposition prolongée au traitement par ultrasons a contribué à générer une force pour la perturbation cellulaire à la méthode d'extraction et a créé une plus grande quantité pour l'agent coagulant pour émerger des graines de *M. oleifera* et se dissoudre dans la solution. Cependant, cette technique d'extraction, application des ondes ultrasons, n'a pas atteint l'objectif d'amélioration de l'efficacité d'extraction de la molécule active contenant dans les graines de *M. oleifera* en utilisant le chlorure de sodium comme solvant.

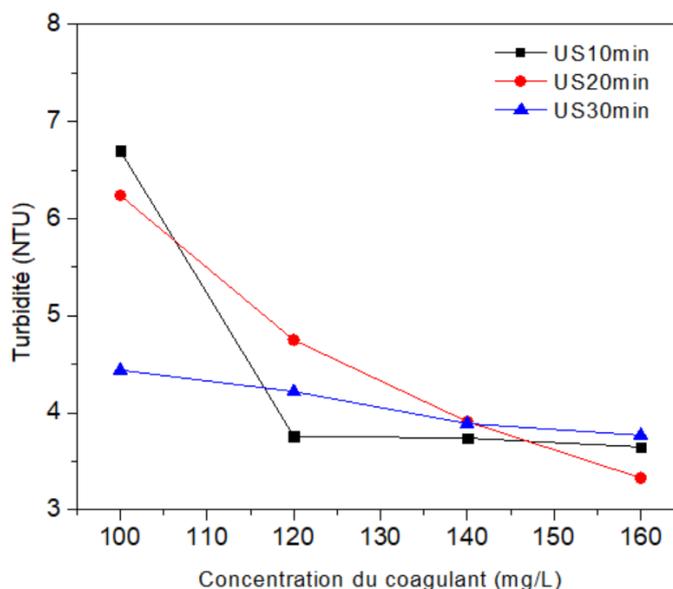


Figure 4.19 Effet de la concentration de MOSP-EOSC dans une solution NaCl 1M et de la durée d'exposition aux ondes ultrasonores sur la turbidité de l'eau utilisée municipale après traitement par le processus de coagulation/floculation.

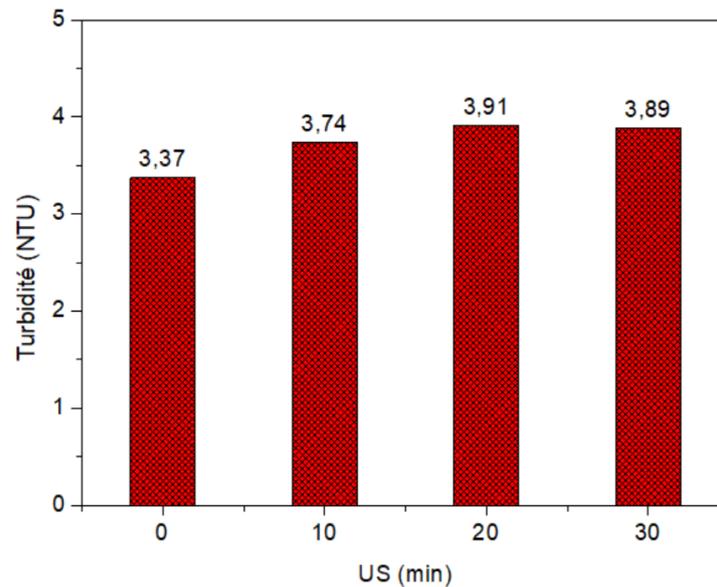


Figure 4.20 Effet de la durée du traitement par ondes ultrasons sur la turbidité de l'eau usée municipale à l'aide de 140 mg/L de MOSP-EOSC dans une solution NaCl 1M.

Il est donc conclu que l'agent coagulant extrait dans une solution de chlorure de sodium s'est révélé plus efficace et a donc amélioré la turbidité et la demande biochimique en oxygène par rapport à l'extraction dans l'eau distillée comme solvant. La concentration de sel a joué un rôle important sur la teneur d'agent coagulant actif extrait de graines de *M. oleifera*. En addition, l'application d'ondes ultrasonores n'a pas donné une amélioration d'extraction d'agent coagulant pour le cas de graines de *M. oleifera*.

IV.4. Utilisation d'un extrait des graines de *Moringa oleifera* (MOSP-EOSC) pour l'élimination des métaux lourds

Le but de cette partie de l'étude est d'évaluer l'effet de la dose du coagulant (extrait des graines de *M. oleifera*) et de la concentration initiale du métal comme variables indépendantes sur le traitement des eaux synthétiques contenant des métaux lourds par le procédé coagulation/floculation; en utilisant la conception composite centrale en plus d'optimiser ces conditions de fonctionnement avec la méthodologie de surface de réponse, pour obtenir un taux d'élimination maximal des charges polluantes présentées par les teneurs de Zn, Cu et Fe séparément.

Les 14 analyses selon le plan expérimental obtenu à partir du logiciel Minitab sont présentées au tableau 4.6. Le tableau 4.6 indique les niveaux attribués à chaque variable et les résultats expérimentaux du taux d'élimination de chaque métal pour les 14 expériences effectuées. La discussion par rapport à l'élimination de chaque métal est reportée dans les sections suivantes.

Tableau 4.6 Matrice de conception et données expérimentales et calculées pour les réponses (taux d'élimination de chaque métal : Zn, Cu et Fe) selon le plan composite central.

StdOrder	RunOrder	X1-Coagulant Dose (mg/L)	X2-Initial Concentration (ppm)	Zn Elimination (%)		Cu Elimination (%)		Fe Elimination (%)	
				Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred
1	1	5	2	57,42	57,59992421	18,12	19,75540	93,47	93,83355
2	2	2000	2	68,95	67,39314756	67,93	67,51000	86,94	87,22222
3	3	5	1000	26,48	28,18450442	87,07	87,34150	98,49	98,18857
4	4	2000	1000	32,56	32,52052754	90,60	88,81610	99,37	98,98724
5	5	753,125	501	40,11	30,8934637	90,99	85,14260	97,12	97,09787
6	6	1251,875	501	27,94	32,65961951	80,70	91,29630	95,74	96,37129
7	7	1002,5	376,25	35,65	39,48790613	93,93	90,84740	98,99	96,63754
8	8	1002,5	625,75	39,78	31,45190116	94,13	99,95900	95,69	98,65254
9	9	1002,5	501	31,27	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471
10	10	1002,5	501	35,48	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471
11	11	1002,5	501	30,92	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471
12	12	1002,5	501	29,22	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471
13	13	1002,5	501	32,91	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471
14	14	1002,5	501	30,74	33,21027736	94,70	93,16470	97,49	97,27471

IV.4.1 Elimination du Zinc

Le modèle de régression quadratique a été élaboré en termes de variables de processus en valeurs codées (Eq. (4.1)). Le modèle quadratique a été sélectionné pour le développement du modèle, comme le suggère le logiciel. Selon la réponse expérimentale, l'élimination minimale et maximale de Zn a été trouvée entre 26.48 % et 68.95 %. Le signe positif des coefficients de l'Eq. (4.1) indique l'effet synergique, tandis que le signe négatif indique un effet antagoniste. Cela ressort clairement de l'Eq. (4.1) que la variable de fonctionnement individuelle, la concentration initiale de Zn, a un effet négatif net sur l'élimination du zinc, tandis que la dose du coagulant a un effet positif net.

$$\text{Taux d'élimination du Zn (\%)} = 57.69 + (0.0511 X_1) - (0.175 X_2) - (0.000023 X_1^2) + (0.000145 X_2^2) - (0.000003 X_1 X_2) \quad (4.1)$$

La technique ANOVA a été appliquée au modèle de régression (Eq. (4.1)) et la signification de chaque terme est présentée au tableau 4.7. Elle est déterminée par la valeur F correspondante, la valeur p et la somme des carrés (SS). Plus la valeur F est grande, plus le terme correspondant est significatif. Cependant, la petite valeur p indique le rejet de l'hypothèse nulle et la variable est considérée comme significative. La somme des carrés doit également être vérifiée tout en considérant la signification d'une variable particulière (Ravikumar *et al.*, 2007; Jing *et al.*, 2011). À mesure que la valeur des SS augmente, la signification de cette variable augmente également.

Il ressort clairement du tableau 4.7 que la valeur du modèle F est de 11.16 avec une valeur p correspondante inférieure à 0,001 et une SS élevée (1625.00). Cela implique que le modèle est significatif et peut expliquer de façon appropriée la relation entre la réponse et les variables indépendantes. Les coefficients linéaires se sont révélés plus significatifs que les coefficients quadratiques et interactifs. L'étude d'ANOVA a suggéré que la concentration initiale de zinc ($p < 0,001$, SS = 1065.53 et F = 36.59) a l'effet le plus significatif sur l'élimination du métal suivie par l'effet comparativement moins important de la dose du coagulant sur la réponse ($p = 0,022$, SS = 51.45 et F = 1.77).

La majorité des valeurs de p pour toutes les régressions sont inférieures ou proches de 0.05. Par conséquent, ces résultats signifient qu'il n'y a pas de différence statistique entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées des modèles (Mathialagan and Viraraghavan, 2005).

Tableau 4.7 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Zn.

Source	SS	dF	Mean square	F	p
Model	1625.00	5	325.00	11.16	<0.001
X₁ (dose du coagulant)	51.47	1	51.47	1.77	0.022
X₂ (Concentration initiale du métal)	1065.53	1	1065.53	36.59	<0.001
X₁²	480.16	1	8.21	0.28	0.061
X₂²	20.40	1	20.40	0.70	0.043
X₁ X₂	7.45	1	7.45	0.26	0.063
Error	232.96	8	29.12		
Lack-of-fit	209.34	3	69.78	14.77	<0.001
Pure error	23.62	5	4.72		
Total	1857.96	13			

La figure 4.21 montre la relation entre les valeurs réelles et prévues de l'élimination du zinc des solutions simulées à l'aide du biocoagulant extrait des graines de *M. oleifera*. Les données réelles sont la mesure originale de la concentration du zinc en solution qui a été estimée expérimentalement. D'autre part, les valeurs prévues ou estimées ont été générées à l'aide de l'Eq. (4.1). Une valeur relativement modérée du coefficient de corrélation R^2 (0.88) a été obtenue entre la réponse expérimentale et la réponse prévue. Cela pourrait être dû à la couverture d'un large écart entre les valeurs minimales et maximales des variables de processus dans un nombre limité d'expériences et/ou à la contribution de termes insignifiants du tableau 4.7 (Cronje *et al.*, 2011).

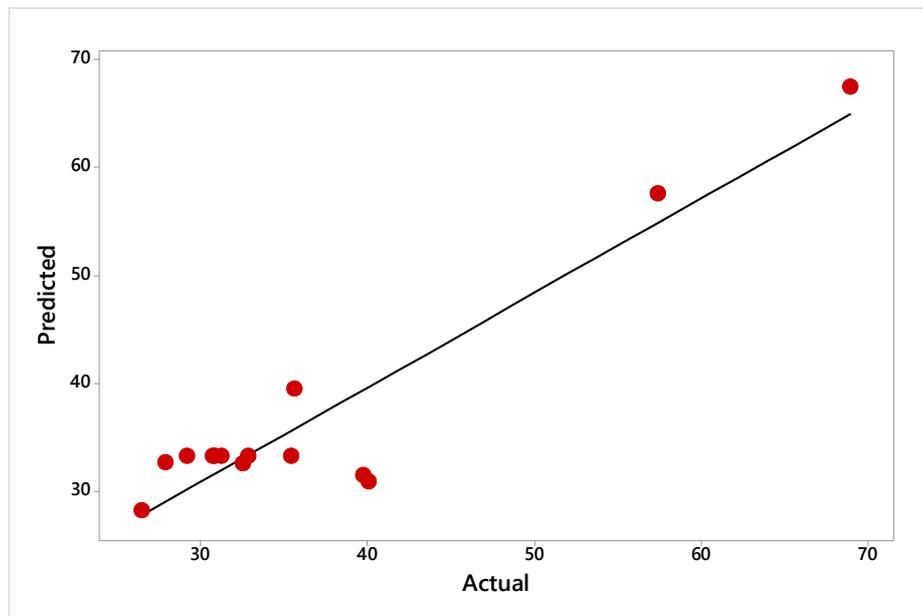


Figure 4.21 Les réponses réelles et prévues (estimées) de l'élimination du Zinc par coagulation/floculation.

Les graphiques de la figure 4.22 décrivent l'effet des deux facteurs sur l'élimination du zinc. Comme nous pouvons l'observer à partir des courbes de surface 3D (Figure 4.22A) et courbes des contours (Figure 4.22B), l'efficacité d'élimination a diminué progressivement en augmentant la concentration initiale du métal malgré l'augmentation de la dose du coagulant appliqué en raison de l'effet inverse du comportement du coagulant dissout dans la solution ; cependant, après un certain point, l'efficacité d'élimination a augmenté à nouveau davantage même en augmentant la concentration initiale du zinc. Cela peut être attribué au fait que la quantité requise d'agents coagulants demeure déjà disponible pour la coagulation lors de l'enlèvement du zinc. En ce qui concerne l'optimisation, il a été observé une efficacité d'élimination maximale de seulement 68.95 % dans les travaux actuels, pour une dose de coagulant de 2000 mg/L et une concentration initiale de zinc de 2 ppm, ce qui est assez faible. Toutefois, pour des concentrations initiales de métal plus élevées, 501 ppm par exemple, une valeur inférieure de dose de coagulant (753.125 mg/L) a donné un taux d'élimination de 40.11 %.

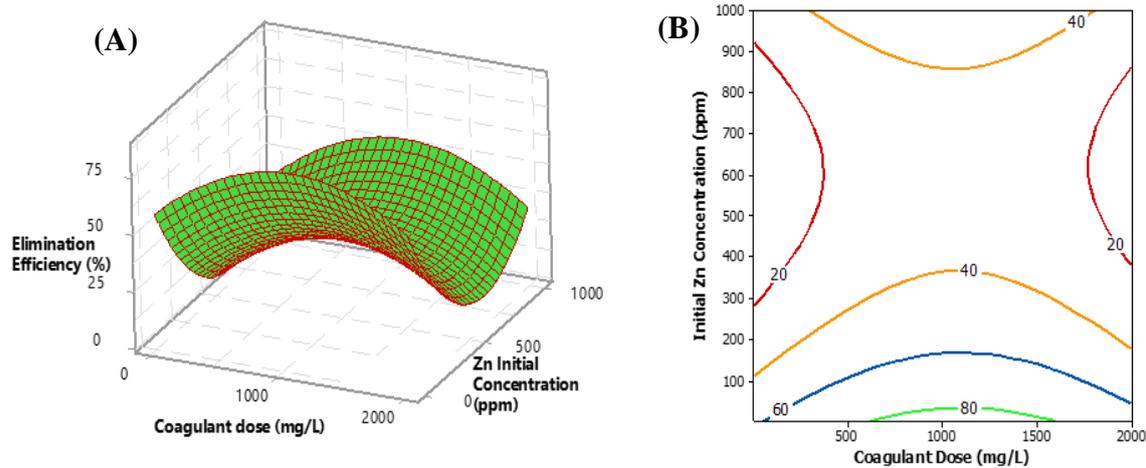


Figure 4.22 L'effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du Zinc sur l'élimination du Zinc par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour.

IV.4.2 Elimination du Cuivre

L'équation (4.2) montre une équation de régression formée en combinant les coefficients et divers termes du tableau 4.8.

La valeur absolue des coefficients détermine sa force relative sur la réponse. Plus la valeur est élevée, plus l'effet sur l'élimination du cuivre est important. Ainsi, la dose du coagulant et la concentration initiale du cuivre ont eu des effets plus importants (0.1834 et 0.141) sur l'élimination du cuivre, alors que tous les autres facteurs et leurs interactions ont eu des effets moins importants (0.0002 à 0.00002). Le signe positif de l'effet indique que l'augmentation du facteur entraînerait un retrait plus élevé de cuivre et un signe négatif de l'effet indique qu'une augmentation de facteur entraînerait une diminution d'élimination du cuivre.

$$\text{Taux d'élimination du Cu (\%)} = 19.18 + (0.1834 X_1) - (0.141 X_2) - (0.00008 X_1^2) + (0.000208 X_2^2) - (0.000023 X_1 X_2) \quad (4.2)$$

La valeur du coefficient de corrélation entre les valeurs réelles (pourcentage d'élimination du cuivre) et les valeurs prévues du modèle s'est avérée être de 0.96. Donc, il existe une relation linéaire entre les valeurs réelles et prévues (figure 4.23).

Comme souligné dans la section précédente, les valeurs p du tableau ANOVA (tableau 4.8) sont utilisées pour déterminer lequel des effets du modèle étaient statistiquement significatif. On peut voir que pour une valeur de p inférieure à 0.05, les principaux effets (X_1 et X_2) et les interactions bidirectionnelles (X_1X_2) sont statistiquement significatifs à un niveau de confiance de 95 % ($p < 0.05$). On peut observer qu'à l'exception de la valeur p de « X_1^2 et X_2^2 » ($p > 0,05$), toutes les autres valeurs p étaient significatives à un niveau de confiance de 95 %.

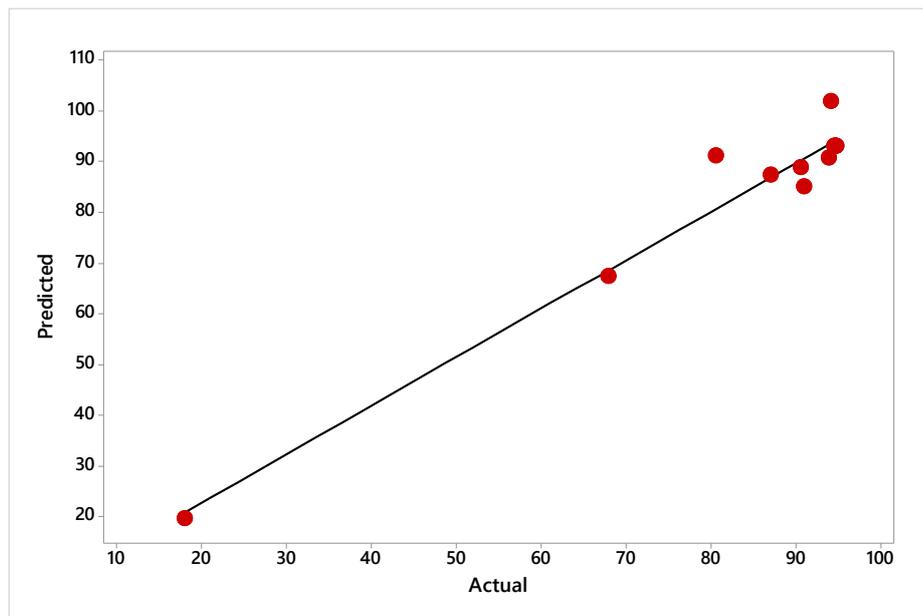


Figure 4.23 Les réponses réelles et prévues (calculées) de l'élimination du Cuivre par coagulation/floculation.

Les graphiques de la figure 4.24 décrivent l'effet des deux facteurs sur l'élimination du cuivre. Dans un premier temps, il est noté que la dose du coagulant reflète un effet positif sur le taux d'élimination du cuivre. D'autre part, au-dessus d'une dose égale à 1100 mg/L, l'effet devient négatif. Par contre le deuxième facteur, qui est la concentration initiale de métal, avait un effet négatif jusqu'à ce qu'il dépasse 430 ppm, il commence à réagir positivement à la réponse (taux d'élimination du cuivre).

Tableau 4.8 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Cu.

Source	SS	dF	Mean square	F	p
Model	5344.04	5	1068.81	35.99	<0.001
X₁ (dose du coagulant)	624.81	1	624.81	21.04	<0.001
X₂ (Concentration initiale du métal)	2037.19	1	2037.19	68.60	0.020
X₁²	97.68	1	97.68	3.29	0.107
X₂²	41.89	1	41.89	1.41	0.269
X₁X₂	535.46	1	535.46	18.03	0.030
Error	237.56	8	29.69		
Lack-of-fit	237.54	3	79.18	19156.30	
Pure error	0.02	5	0.00		
Total	4867.65	13			

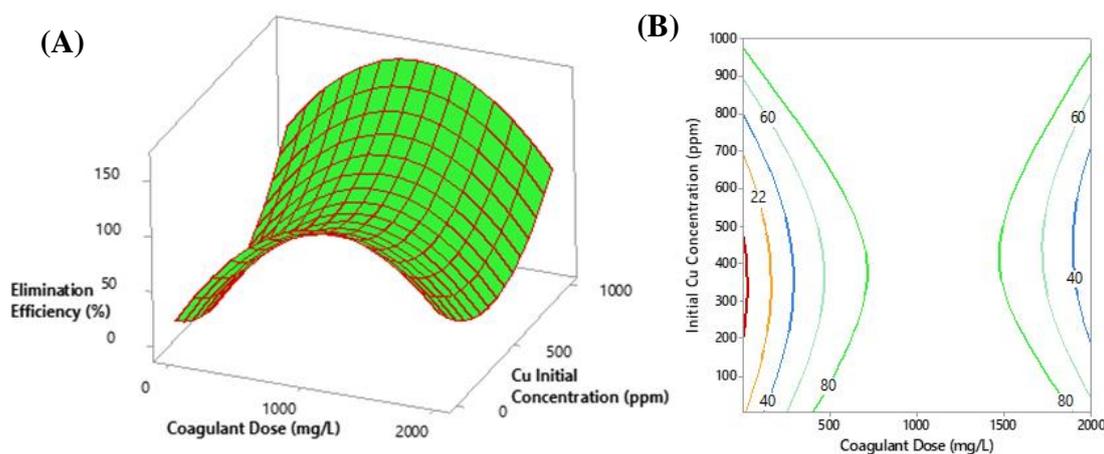


Figure 4.24 L'effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du cuivre sur l'élimination du cuivre par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour.

IV.4.3 Elimination du Fer

L'équation de régression (4.3) représente le taux d'élimination du fer en fonction des différents facteurs principaux et interactions bidirectionnelles.

$$\text{Taux d'élimination du Fe (\%)} = 93.80 + (0.0141 X_1) - (0.0195 X_2) - (0.000009 X_1^2) + (0.000024 X_2^2) - (0.000004 X_1 X_2) \quad (4.3)$$

Comme indiqué dans l'étude d'élimination du zinc et du cuivre, l'analyse de la variance (ANOVA) indique l'acceptabilité d'un modèle. Les valeurs d'ANOVA pour le modèle choisi pour l'étude d'élimination du fer sont présentées dans les tableaux 4.9. En analysant les valeurs de p de tous les principaux effets (X_1 et X_2) et les interactions bidirectionnelles (X_1^2 , X_2^2 et $X_1 X_2$), il est révélé que ces facteurs sont statistiquement significatifs. Les résultats suggèrent que le modèle était assez significatif puisque la valeur de F relevée était 9.96. La valeur obtenue pour le coefficient de détermination (R^2) était de 0.88, démontrant un ajustement convenable pour le modèle.

Tableau 4.9 ANOVA pour le modèle d'efficacité d'élimination de Fe.

Source	SS	dF	Mean square	F	p
Model	110.153	5	22.0306	9.96	0.004
X₁ (dose du coagulant)	8.711	1	8.7107	3.94	0.008
X₂ (Concentration initiale du métal)	66.994	1	66.9940	30.30	0.001
X₁²	1.165	1	1.1653	0.53	0.049
X₂²	0.548	1	0.5478	0.25	0.063
X₁X₂	13.727	1	13.7270	6.21	0.004
Error	15.478	7	2.2111		
Lack-of-fit	15.473	3	5.1577	4623.57	
Pure error	0.004	5	0.0011		
Total	125.632	12			

Le modèle choisi CCD pour la réponse (efficacité d'élimination du fer) a ainsi été évalué en dessinant des courbes diagnostiques, qui renseignent sur la satisfaction du modèle. Ces courbes évaluent l'adéquation et la pertinence du modèle. D'après les graphiques (valeurs Expérimentales vs. Estimées), comme le montre la figure 4.25, il est clairement visible que les valeurs réelles et prévues se trouvent à proximité, ce qui souligne un accord pratique.

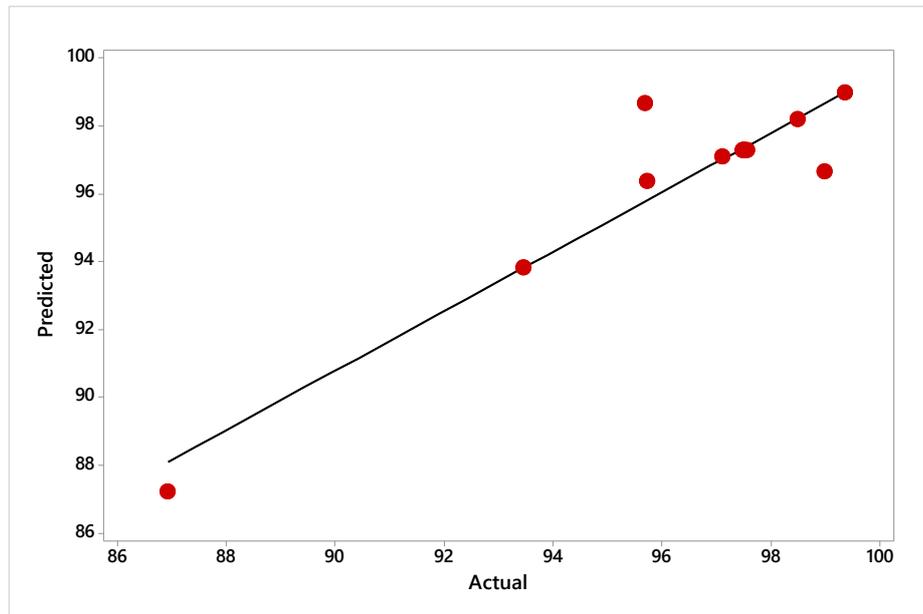


Figure 4.25 Les réponses réelles et prévues (calculées) de l'élimination du Fer par coagulation/floculation.

L'effet combiné de la dose du coagulant et la concentration initiale du fer a donné un comportement de taux d'élimination de fer similaire à celui du cuivre comme illustré dans la figure 4.26. Tout en augmentant la dose du coagulant, l'élimination du fer a augmenté jusqu'à une limite de 750 mg/L où tout un ajout de coagulant a engendré une diminution de taux d'élimination de fer. En contrepartie, tout en augmentant la concentration initiale du fer son élimination diminue au fur et à mesure jusqu'à une valeur de 250 ppm où le taux d'élimination commence à réagir positivement avec l'augmentation de la concentration initiale du métal.

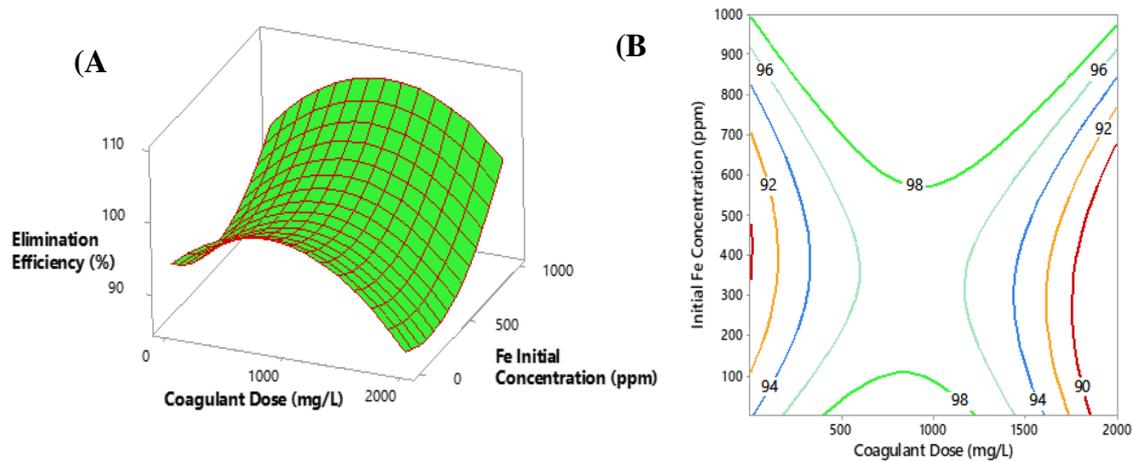


Figure 4.26 L’effet combiné de la dose du coagulant et de la concentration initiale du Fer sur l’élimination du Fer par coagulation/floculation (A) tracée surface (B) tracée contour.

Pour vérifier les valeurs optimales obtenues à partir de la surface de réponse et la courbe des contours pour chaque métal à une concentration initiale donnée, les expériences doivent être effectuées dans les conditions optimales calculées de dose de coagulant. D’après les résultats affichés dans la figure 4.27, on peut dire que pour une concentration initiale de métal d’environ 500 ppm, en utilisant une dose de coagulant optimale d’environ 1080 mg/L, les taux d’élimination maximaux seront 97.10 %, 93.58 % et 33.10 % de fer, cuivre et zinc, respectivement.

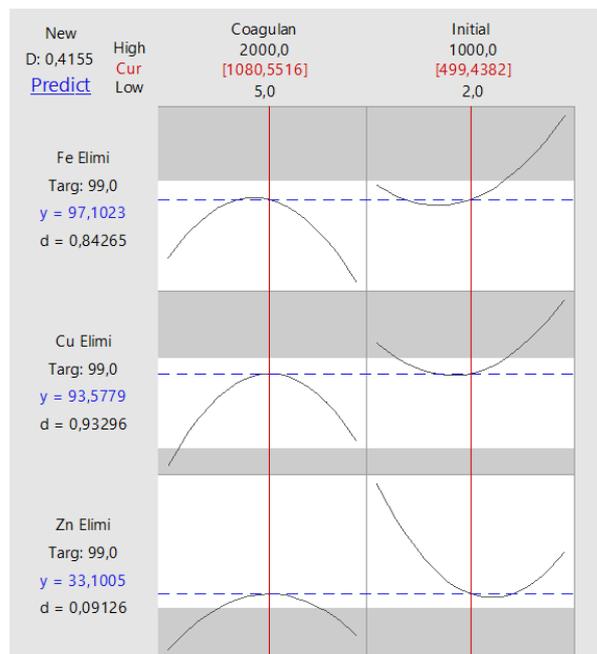


Figure 4.27 Optimisation de la dose de coagulant pour une concentrations initiale de métal (Zn, Cu ou Fe) de 500ppm.

IV.5. Application du processus de coagulation/floculation en mode continu et la valorisation de la boue de coagulation pour la production du biohydrogène par la digestion anaérobie

Un des objectifs principaux de cette section est l'application du processus de coagulation/floculation en mode continu pour le traitement d'une eau usée industrielle issue de l'industrie laitière. Les paramètres optimaux, de concentration du biocoagulant et pH, ont été développés en batch. Puis, les conditions opératoires optimales ont été appliquées dans un pilote de coagulation-floculation-décantation. Le deuxième objectif principal est de valoriser la boue de coagulation générée dans le bac de décantation. Le déchet de traitement a été utilisé comme substrat pour la production d'un biogaz de valeur économique et énergétique par processus de digestion anaérobie.

IV.5.1 Caractéristiques physicochimiques de Lactosérum

Lactosérum a été directement fournis auprès de la laiterie Numidia, Constantine. L'eau usée a été caractérisée (tableau 4.10) et conservée sans prétraitement dans une chambre froide à 4 °C.

Tableau 4.10 Caractéristiques physicochimiques de Lactosérum.

Paramètre	Valeur mesurée	Unité
DCO	256000	mg/L
Turbidité	32000-35500	NTU
pH	5.01	-
TAC	1940	mgCaCO ₃ /L
TS	79.33	g/L
TVS	71.40	g/L
Carbohydrates	24.1	g/L
Protéines	79.86	mg/L

IV.5.2 Traitement de Lactosérum en mode batch

IV.5.2.1 Effet de la concentration du coagulant

Le choix du coagulant et sa concentration est une étape primordiale comme prouvé dans les sections précédentes. La dose du coagulant impacte principalement la turbidité et la

DCO de l'eau usée. Deux coagulants ont été utilisés pour le traitement du Lactosérum, le sulfate d'aluminium et l'extrait de *M. oleifera*. Les conditions d'extraction des graines de *M. oleifera* sont celles déterminées dans la section VI.3. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 4.28 et 4.29.

Les résultats de jar test de traitement du Lactosérum par processus de coagulation/floculation en utilisant les deux coagulants chimique (Figure 4.28) et naturel (Figure 4.29) ont montré les mêmes allures de variation de la turbidité et la DCO en fonction de la concentration du coagulant. La concentration optimale de sulfate d'aluminium a été 1000 mg/L pour laquelle les taux d'élimination de la turbidité et de la DCO ont été 97.8% et 53%, respectivement. Cependant la dose optimale de l'extrait de *M. oleifera* a été seulement de 150 mg/L en enregistrant des efficacités d'élimination de turbidité de 96.99% et celle de DCO de 41%.

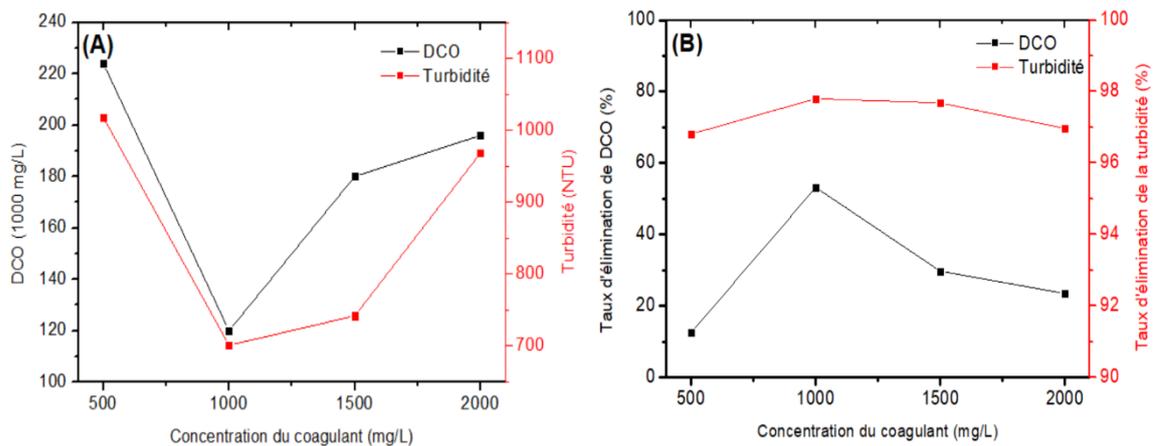


Figure 4.28 Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation.

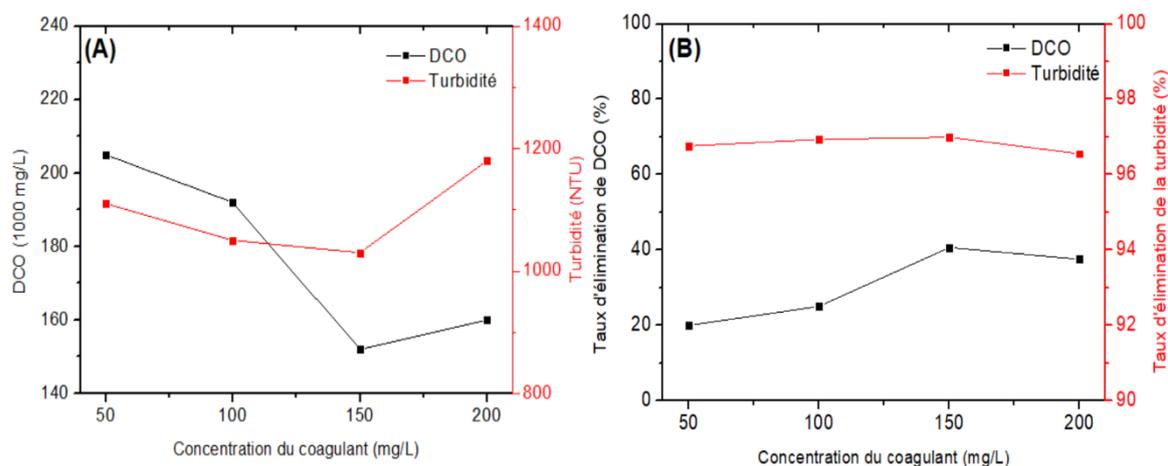


Figure 4.29 Effet de la concentration de l'extrait de *M. oleifera* sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation.

IV.5.2.2 Effet du pH

Comme déterminé dans les sections précédentes, le pH est un paramètre primordial dans le processus de coagulation/floculation. Pour les concentrations optimales déterminées dans la section précédente, le pH a été varié entre 5 et 8 pour les deux coagulants utilisés.

D'après les figures 4.30 et 4.31, les taux d'élimination des deux formes de pollution, turbidité et DCO, ont améliorées largement variées en fonction de pH. Pour un pH optimal de 6, les taux d'élimination de turbidité et de DCO ont été améliorés et devenus 99.88% et 56%, respectivement, en utilisant le sulfate d'aluminium à une concentration optimale de 1000 mg/L. Du même pour l'élimination de turbidité et DCO en utilisant l'extrait de *M. oleifera* à une concentration optimale de 150 mg/L et un pH optimal de 7 en enregistrant des taux d'élimination de turbidité de 99.71% et de DCO de 63%.

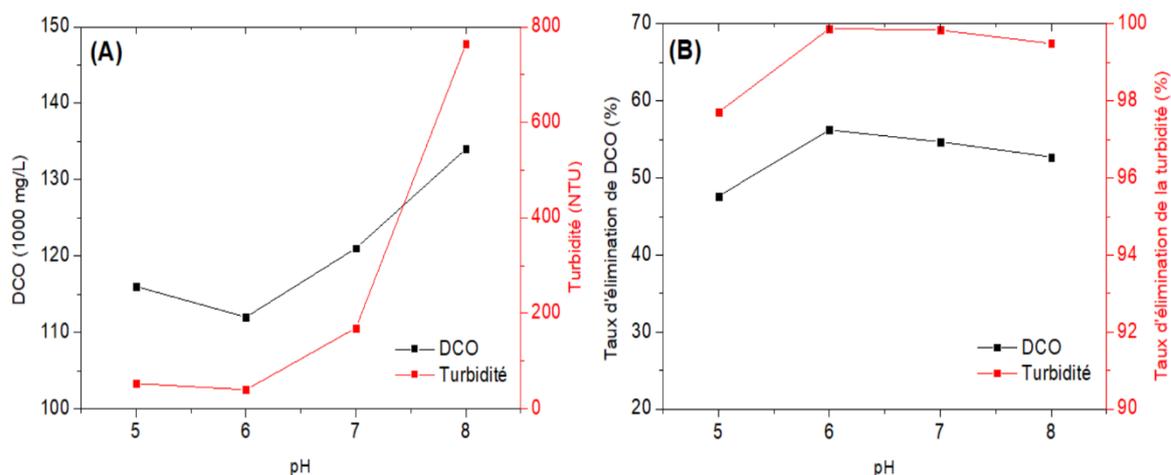


Figure 4.30 Effet de pH sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation en utilisant le sulfate d'aluminium à 1000 mg/L de concentration optimale.

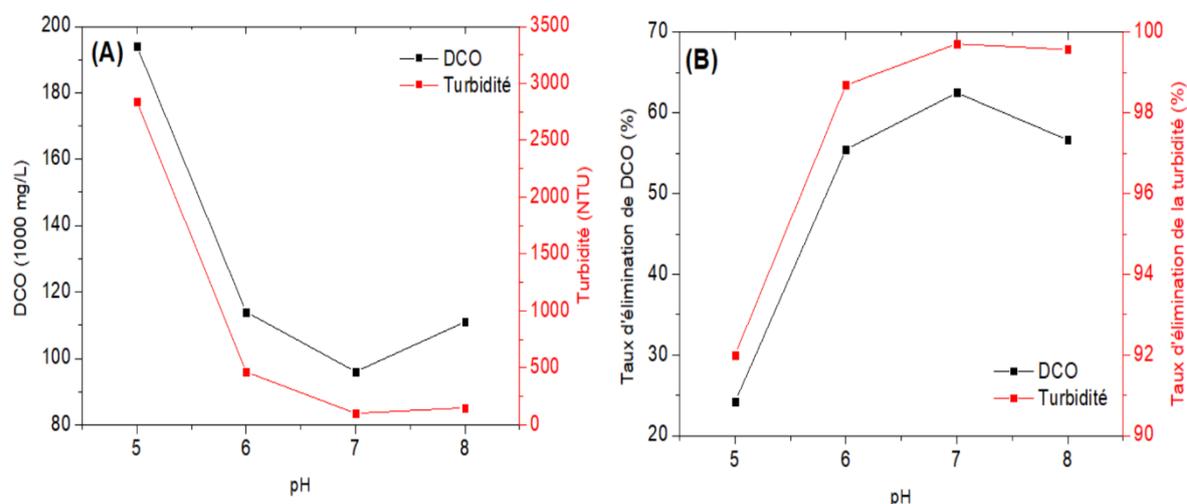


Figure 4.31 Effet de pH sur (A) la DCO et la turbidité, et (B) l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité après traitement de Lactosérum par le procédé de coagulation/floculation en utilisant l'extrait de *M. oleifera* à 150 mg/L de concentration optimale.

Des échantillons de l'eau usée après traitement aux conditions opératoires optimales de dose de coagulant et de pH ont été analysés et les résultats sont regroupés dans le tableau 4.11. D'après le tableau ci-dessous, il est conclu que le traitement de Lactosérum en utilisant les deux coagulants contribue à l'élimination de divers paramètres autres que la

turbidité et la DCO comme la DCO_s, TS, TVS et les carbohydrates. Les résultats montrés au tableau illustrent une exception d'augmentation de DCO_s dans le cas d'utilisation de l'extrait de *M. oleifera* sans ajustement de pH. Cette augmentation peut être attribuée à la dissolution d'une partie de la matière organique du coagulant naturel dans le surnageant ce qui a provoqué une augmentation de DCO_s de l'eau traitée. Il est aussi noté que des faibles taux d'élimination de DCO_s ont été enregistrés dans les autres conditions opératoires en confirmant que le but principal de du processus de coagulation/floculation est l'élimination des matières en suspension et les matières colloïdales. Le processus de coagulation/floculation peut être proposé comme un prétraitement avant de soumettre l'eau usée brute à une séparation membranaire afin de réduire la charge des polluants contenant dans le Lactosérum. Cette étape est nécessaire afin d'augmenter le rendement des post-traitements et prévenir tout colmatage du système membranaire. En général, le coagulant naturel a enregistré des résultats et des taux d'élimination encourageant à une faible dose par rapport aux résultats obtenus par le coagulant chimique.

Tableau 4.11 Caractérisation de l'eau usée Lactosérum avant et après traitement.

Paramètre	Unité	L'eau usée brute (Lactosérum)	Après coagulation/floculation			
			Sulfate d'aluminium 1000 mg/L		Moringa Oleifera 150mg/L	
			Sans ajustement de pH	A pH 06	Sans ajustement de pH	A pH 07
Turbidité	NTU	32000	701	39.7	1030	101
DCO	g/L	256000	120000	112000	152000	96000
DCO_s	g/L	96000	96000	48000	108000	80000
TS	g/L	79.33	53.68	50.83	30.17	36.64
TVS	g/l	71.40	41.35	26.62	51.44	16.38
Alcalinité (TAC)	mgCaCO ₃ /L	1940	1780	1780	1830	1840
AGV	mgCaCO ₃ /L	5660	5620	5400	5640	5380
Protéines	mg/L	79.86	72.86	78.86	78.66	76.86
pH	-	5.01	4.58	4.42	4.48	7.59
Carbohydrates	g/L	24.1	22.4	23.4	17.2	11.7

IV.5.3 Traitement de Lactosérum en mode continu

L'objectif principal de toute étude à l'échelle de laboratoire est l'application des paramètres optimaux déterminés à l'échelle industrielle en passant par l'échelle de pilote.

Le processus de coagulation/floculation a été effectué mode continu (à l'échelle de pilote) dans les conditions optimales en termes de concentration du coagulant et pH déterminées dans la phase en batch (Jar Test) en utilisant le coagulant naturel *M. oleifera*. Le pH pendant le traitement est assuré en utilisant une sonde inclus plongée dans le bac de coagulation. Pendant le traitement, le pH a été maintenu entre 7.0 et 7.5 par une injection automatique de HCl 0.1 M et/ou NaOH 0.1 M. La concentration du biocoagulant a été 150 mg/L comme optimisée dans mode batch. Un prélèvement de surnageant toutes les 15 min a été effectué depuis le bac de décantation. Par la suite, tous les échantillons récupérés ont été analysés en termes de DCO et de turbidité et leur variation en fonction du temps est représentée dans la figure 4.32.

Les valeurs de DCO ont diminué graduellement jusqu'à la stabilisation après 60 min de traitement à une valeur moyenne de 86000 mg/L (66.40% de taux d'élimination). Un comportement pareil par rapport aux valeurs de turbidité enregistrés, où la turbidité de l'eau s'est stabilisée après 30 min de traitement à une valeur moyenne de 203 NTU (99.36% de taux d'élimination). Les résultats obtenus confirment l'efficacité du procédé de coagulation/floculation comme étant une technique proposée pour le traitement du Lactosérum.

La boue de coagulation récupérée du fond du bac de décantation a été récupérée et utilisée dans l'étude de la biodigestion anaérobie et la production du biogaz.

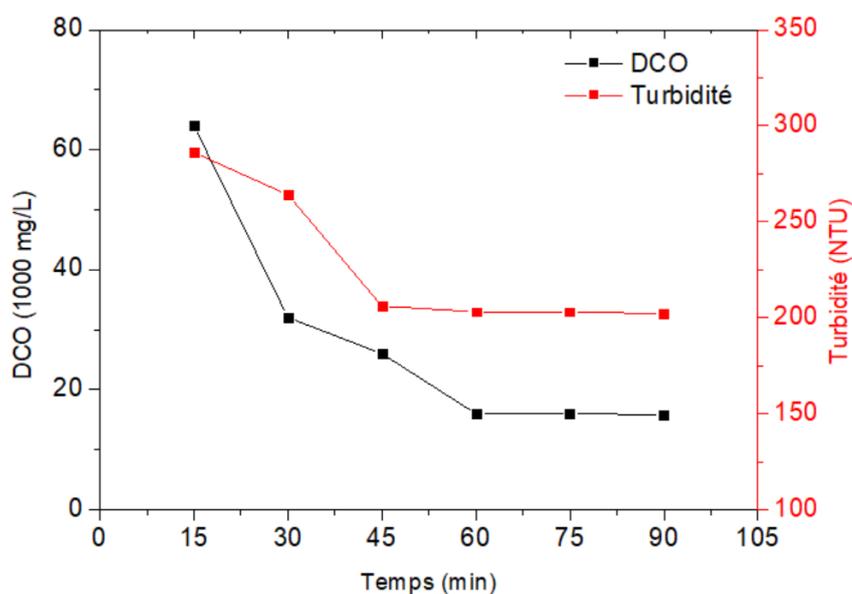


Figure 4.32 Variation de la DCO et de turbidité en fonction du temps de traitement en utilisant l'extrait de *M. oleifera* à une concentration de 150 mg/L et à pH=7.

IV.5.4 Digestion anaérobie et production du biohydrogène

IV.5.4.1 Caractérisation du substrat et l'inoculum

Le substrat utilisé dans l'étude de la fermentation sombre est la boue de coagulation récupérée après le traitement du Lactosérum par processus de coagulation/floculation en mode continue. Les caractéristiques physico-chimiques essentielles de la boue sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.12 Caractérisation de la boue de coagulation.

Paramètre	Valeur mesurée	Unité
Turbidité	24000	NTU
DCO	253000	g/L
DCO_s	112000	g/L
TA	300	mgCaCO ₃ /L
TAC	1280	mgCaCO ₃ /L
TS	82.76	g/L
TVS	52.63	g/L
Protéines	72.89	mg/L
pH	6.06	-
DO	0.261	-

L'inoculum utilisé est une boue en excès récupérée d'une station de traitement des eaux municipales de Oued EL Othmania, Mila. La boue a été caractérisée et conservée dans une chambre froide à 4 °C pour des utilisations ultérieures. La boue a subi à un traitement thermique avant son utilisation dans le processus biologique à 95 °C pendant 30 min pour l'élimination des bactéries méthanogènes (Bouchareb *et al.*, 2021).

Tableau 4.13 Caractérisation de la boue en excès.

Paramètre	Boue en excès brute	Boue après traitement	Unité
pH	7.15	7.35	-
TA	2960	540	mgCaCO ₃ /L
TAC	6040	2450	mgCaCO ₃ /L
Turbidité	38850	31100	NTU
TVS	28.83	14.822	g/L
TS	43.67	21.121	g/L
DCO	256000	320000	mg/L
DCO _s	192000	304000	mg/L

IV.5.4.2 Effet des rapports I/S

La boue de coagulation (substrat) a été inoculée et digérée dans des digesteurs fermés. Des bouteilles en verre (100 mL) avec un volume utile de 67 mL et un volume tête de 33 mL ont été utilisées comme réacteurs. Le substrat a été inoculée séparément avec six différents rapports inoculum-substrat (I/S) : 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 et 1/6 (basés sur la teneur en TVS). Le calcul des volumes de chacun des composants utilisés dans les réacteurs sont illustrés dans le Tableau 4.14. Ensuite, les réacteurs ont été fermés avec un bouchon en caoutchouc et scellés par des têtes en aluminium en utilisant une pince à sertir. Les réacteurs avec la même quantité d'inoculum et d'eau distillée ont été utilisés comme témoins. Tous les réacteurs ont été placés dans une étuve d'incubation à 55 °C. Les prises de volume de biohydrogène produit sont effectuées chaque 24 heures. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 4.33.

Tableau 4.14 Volumes en mL de l'inoculum (I), substrat (S), solution tampon (ST), solution nutritive (SN) et l'eau de robinet.

I/S	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
V(I)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
V(S)	4.01	6.01	8.02	10.00	12.03
V(ST)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
V(SN)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
V (Eau de robinet)	47.99	45.99	43.98	42.00	39.97
V (total)	67.00	67.00	67.00	67.00	67.00

Les valeurs des pics, le temps de démarrage et les temps d'apparition des pics ont été les principales différences remarquées dans les résultats représentés dans la Figure 4.33. Une production lente de biogaz entre 2 et 9 mL a été observée le premier jour pour tous les rapports (I/S) étudiés. Alors qu'à partir de la troisième journée, des pics commencent à apparaître en particulier pour le rapport 1/3 qui a connu un pic de production de 23.5 mL. Au jour 4, il est enregistré le pic le plus important parmi les autres pics qui correspond à un volume de biohydrogène de 46 mL et pour le rapport (I/S) de 1/5. En outre, la production quotidienne de biohydrogène dans les réacteurs inoculés a connu des fluctuations importantes. En plus, la production de biohydrogène n'a pas suivi une continuité durant toute la période d'étude. La production a subi des interruptions et reprise chez tous les rapports (I/S). Ces arrêts et reprises sont expliqués par l'épuisement de l'aliment pour les bactéries productrices de biohydrogène dans les conditions opératoires appliquées. En conséquence, une partie des bactéries ne résiste pas et le reste des organismes vivants se nourrissent aux organismes morts ce qui a donné une petite production de gaz après un arrêt temporaire. La production de biogaz s'est arrêtée après environ 18 jours d'incubation pour tous les rapports (I/S).

Dans cette étape d'étude aucun prétraitement n'a été appliqué au substrat ; ainsi, la production de biogaz pourrait encore être augmentée.

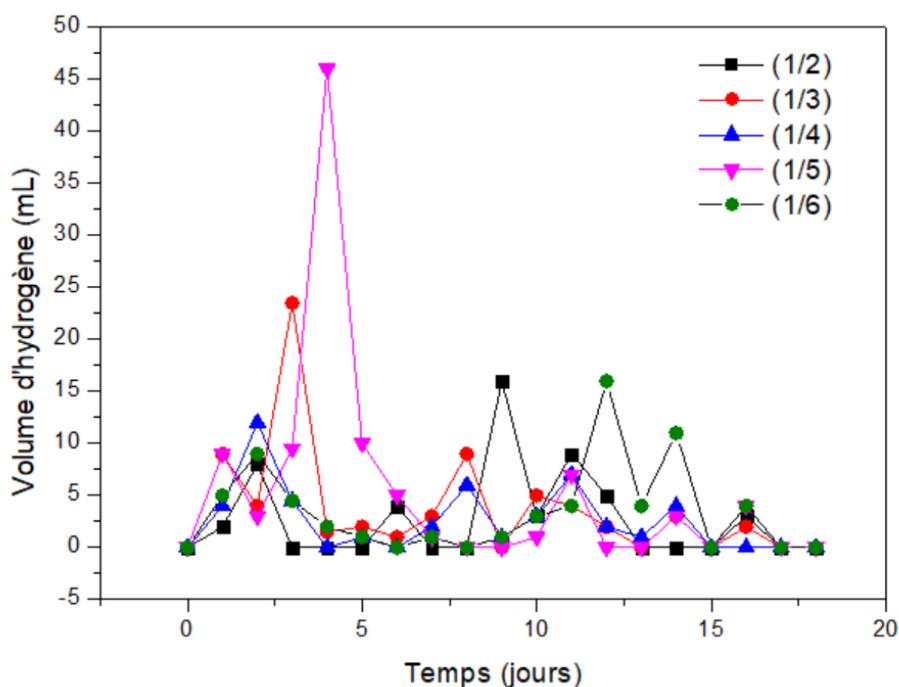


Figure 4.33 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différents rapports I/S (conditions opératoires : pH=5.5 et T=55 °C).

La figure 4.34 montre la production cumulative de biohydrogène à partir de la boue de coagulation avec divers rapports (I/S). La figure 4.34 montre également que les différents rapports (I/S) ont clairement eu un effet varié sur la production d'hydrogène. Pour tous les différents rapports (I/S) appliqués, il a été déterminé qu'au cours des trois premiers jours de fermentation, il y avait une faible production de biohydrogène. Cependant, après cette période, la production de biohydrogène a augmenté graduellement d'une façon différente pour chaque rapport. Par conséquent, cette première période pourrait être attribuée à une phase d'adaptation des bactéries productrices d'hydrogène dans l'inoculum. Le rapport (1/5) a donné la production de biohydrogène la plus élevée d'environ 98.5 mL au cours de la période de fermentation sombre de 17 jours. Cela démontre que la production de biohydrogène a été largement affectée par le rapport (I/S). Les productions cumulatives de biohydrogène dans les cas des autres rapports étudiés étaient entre 47 mL et 67 mL dans une période de fermentation allant jusqu'à 20 jours.

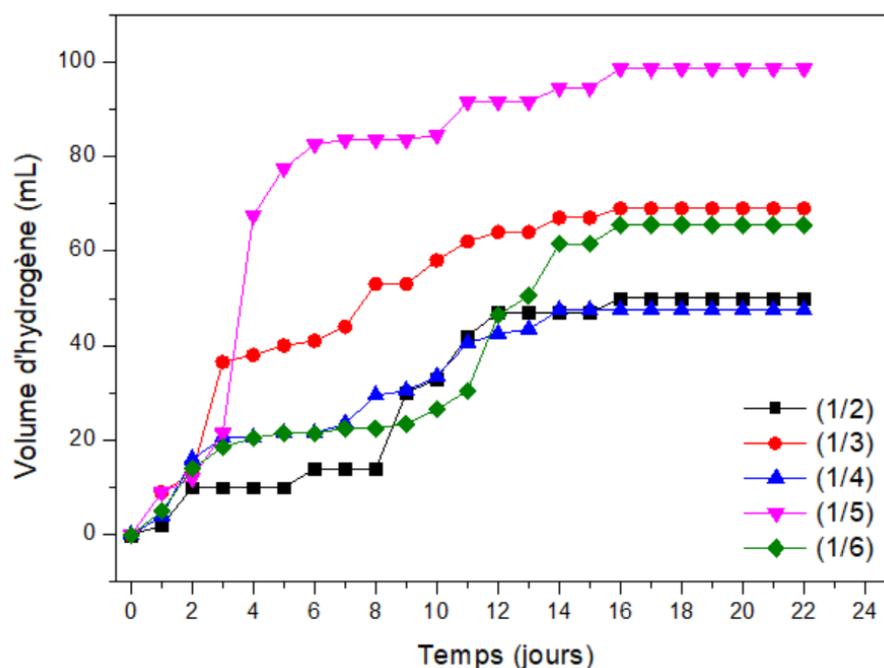


Figure 4.34 Production cumulée de biohydrogène en fonction des différents rapports I/S (conditions opératoires : pH=5.5 et T=55 °C).

IV.5.4.3 Effet de l'ajout des nanoparticules

Afin d'augmenter la quantité du biohydrogène produit ou de biogaz d'une façon générale, plusieurs contraintes ou modifications internes et externes sont apportées aux conditions de

fermentation conventionnelles. La nanotechnologie est une des méthodes qui ont été introduites pour améliorer le taux de fermentation sombre. Les nanoparticules, en particulier les NPs inorganiques sont utilisés pour améliorer le taux de production de biohydrogène. Dans la réaction biologique, ces oxydes métalliques améliorent l'efficacité de consommation du substrat, ce qui entraîne une augmentation de la croissance des cellules bactériennes (Mishra *et al.*, 2019). L'augmentation de la productivité de biohydrogène correspond évidemment à la croissance des cellules bactériennes due aux magnitudes de biomasse des cellules aux différentes NPs ajoutées. Par conséquent, la présente section se concentre sur l'exploration du potentiel de la nanotechnologie dans la fermentation sombre de la production de biohydrogène en utilisant trois types différents de nanoparticules : oxyde de cuivre (CuO), oxyde de fer(III) (Fe₂O₃) et oxyde de titane (TiO₂).

a- Utilisation de Fe₂O₃

Les figures 4.35 et 4.36 décrivent l'effet de différentes doses de nanoparticule Fe₂O₃ (0.5 à 3.0 mg/L) sur la production journalière et cumulative de la fermentation anaérobie à 55 °C de la boue de coagulation comme substrat. Dans l'ensemble, le taux de synthèse de biohydrogène était évidemment meilleur dans le cas d'utilisation des nanoparticules. Le processus de fermentation complet a duré environ 25 jours. Pendant les premiers 10 jours de fermentation, la production de biohydrogène a connu une production discontinue. Ces interruptions sont en raison du décalage dans le processus de croissance microbienne. Après le 10^{ème} jour, la production de biohydrogène a été d'une façon continue mais lentement. La production a continué jusqu'à que les taux de production de gaz ont atteint leurs valeurs maximales autour de 20 à 25 jours. D'une façon générale, la production de gaz a diminué avec la quantité de matière ajoutée jusqu'au jour 17 de fermentation. Pour la concentration de 1.5 mg/L, la production de gaz a surmonté le reste des volumes produits atteignant un volume maximal de biohydrogène de 152.5 mL après 24 jours de fermentation, ce qui a montré une augmentation de 54.82 % par rapport à la production optimale des expériences sans ajout de nanoparticules (98.5 mL).

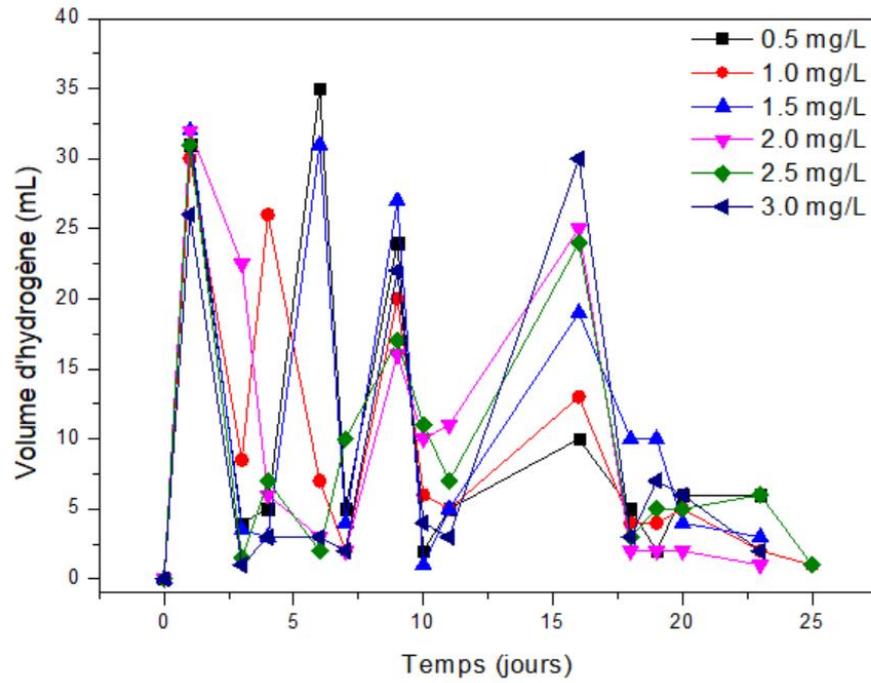


Figure 4.35 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de Fe_2O_3 pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

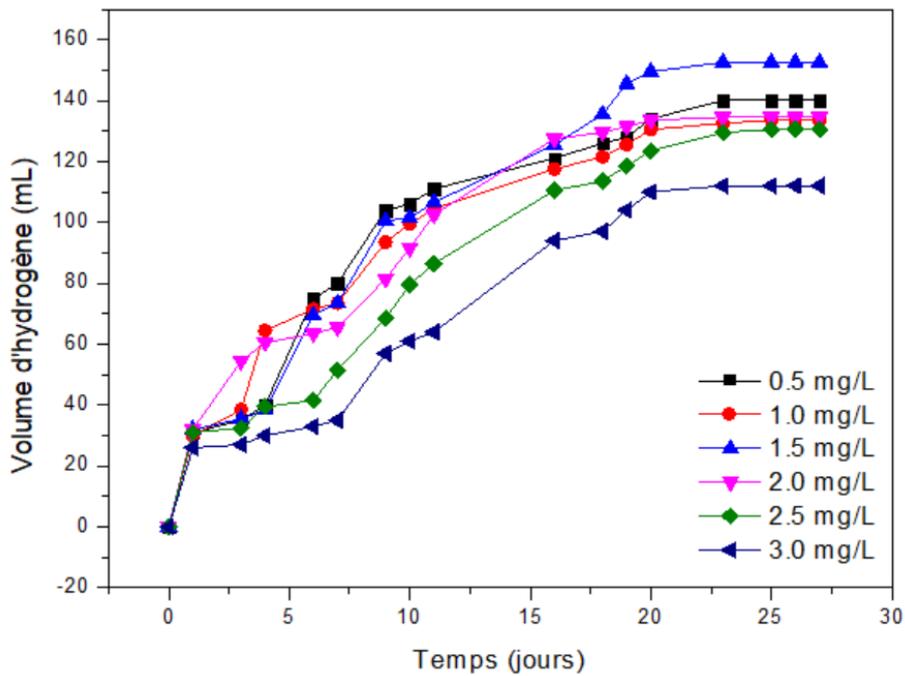


Figure 4.36 Production cumulative de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de Fe_2O_3 pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

b- Utilisation de CuO

Les figures 4.37 et 4.38 décrivent l'effet de diverses concentrations (0.5 à 3.0 mg/L) de CuO NPs sur le taux de production de la fermentation anaérobie à 55 °C. Dans l'ensemble, le taux de synthèse du biohydrogène était évidemment meilleur dans la présence des NP que celui de l'échantillon sans ajout de NP et même mieux que la production donnée par les NP de Fe₂O₃. En plus, le processus de fermentation complet a duré au maximum de 20 jours et la production de biohydrogène a commencé dès le premier jour de fermentation au contraire du cas sans ajout de NP. Entre les jours 3 à 9, la production de biohydrogène a augmenté rapidement, le taux de production de gaz a atteint sa valeur maximale autour de 13 à 15 jours alors que la synthèse de biohydrogène se poursuit (figures 4.38). En jours 19 à 20, les volumes de biohydrogène cumulés ont eu tendance à être stables.

Pour seulement 0.5 mg/L de concentration de CuO, la production de gaz a augmenté atteignant le volume maximal de biohydrogène de 168.0 mL, ce qui représente une augmentation de 70.56 % par rapport à la production sans NP. Une augmentation supplémentaire de la quantité de NP entraînerait une diminution du rendement en biohydrogène produit par rapport à la production pour la concentration optimale (0.5 mg/L de CuO NPs). L'excès de CuO pourrait limiter le processus de production de biohydrogène. Cela s'explique probablement par le fait que la production hydrogénase et son activité enzymatique ont été restreintes et/ou que la destruction de la structure microbienne causée par le contact de NPs en excès avec des microorganismes pourrait réduire l'activité microbienne.

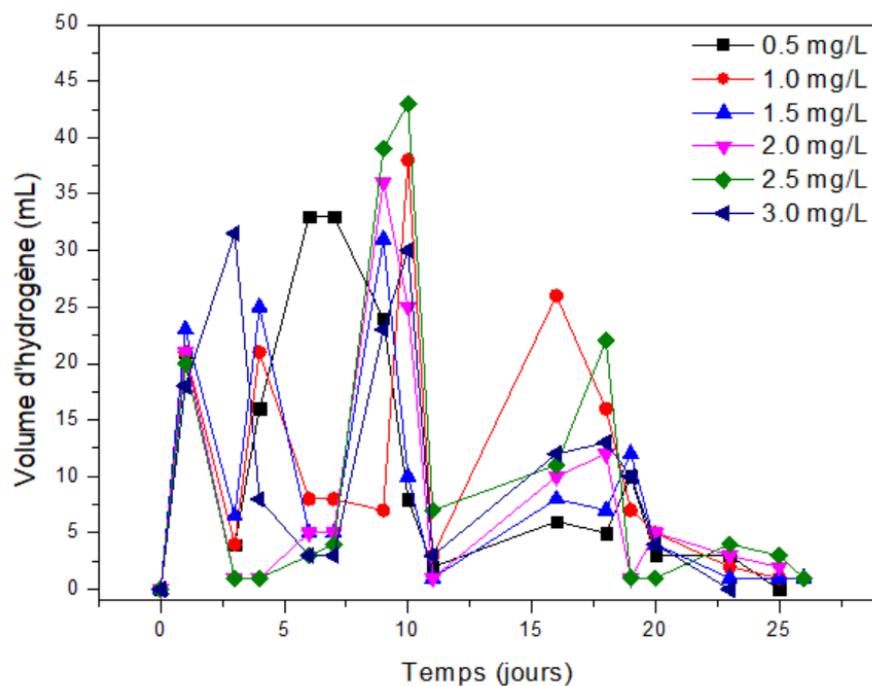


Figure 4.37 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de CuO pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

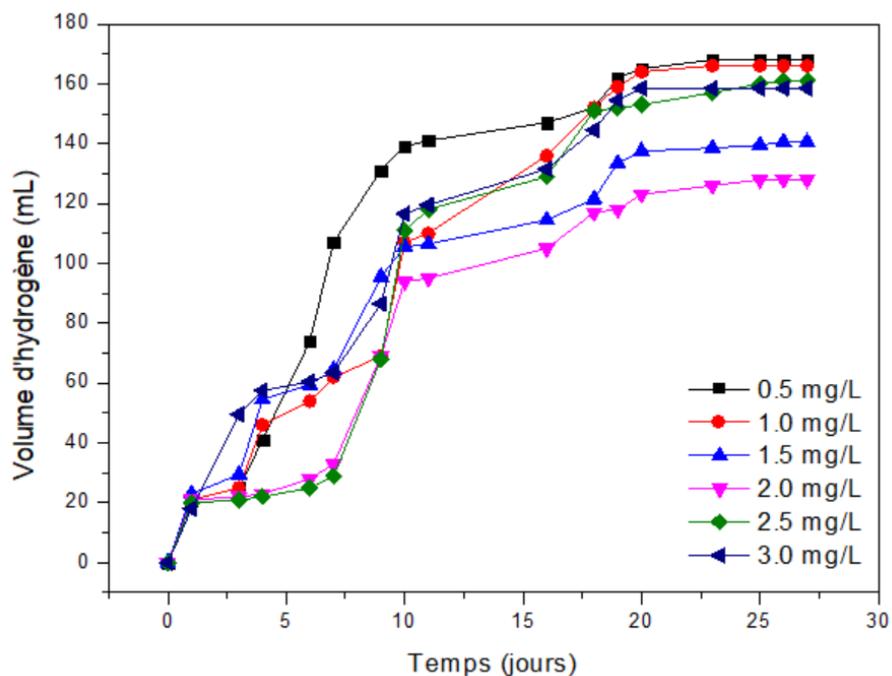


Figure 4.38 Production cumulative de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de CuO pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

c- Utilisation de TiO₂

Les figures 4.39 et 4.40 représentent l'effet de l'ajout des nanoparticules de TiO₂ à différentes concentrations (0.5 à 3.0 mg/L) sur le taux de production de la fermentation anaérobie à 55 °C. L'ajout de TiO₂ a montré un impact et un comportement semblable à celui de CuO sur la production de gaz. Le volume de biohydrogène maximal a été obtenu pour la quantité de nanoparticule 0.5 mg/L en donnant un volume de gaz de 169 mL après 23 jours de fermentation. D'après Kumar (2017), l'ajout des nanoparticules de TiO₂ améliore la production de biohydrogène par dégradation ou décomposition des carbohydrates et des protéines contenant dans le substrat (boue de coagulation) en petits fragments de composés organiques pour faciliter l'absorption par les microorganismes producteurs d'hydrogène. TiO₂ a également contribué dans l'activité de la nitrogénase et réduit l'absorption de l'hydrogène par les enzymes de l'hydrogénase (Kumar *et al.*, 2017).

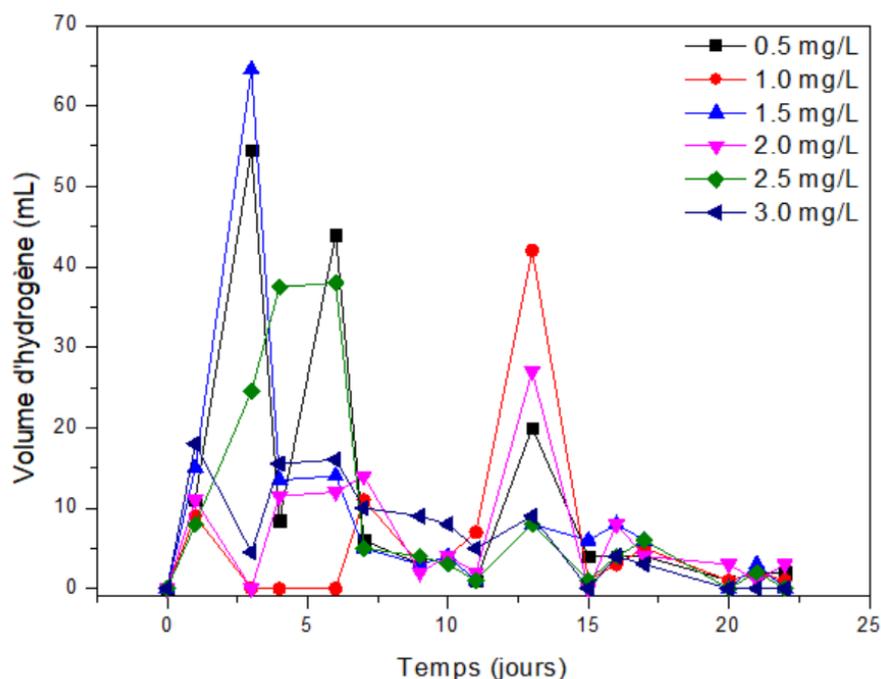


Figure 4.39 Production quotidienne de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de TiO₂ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

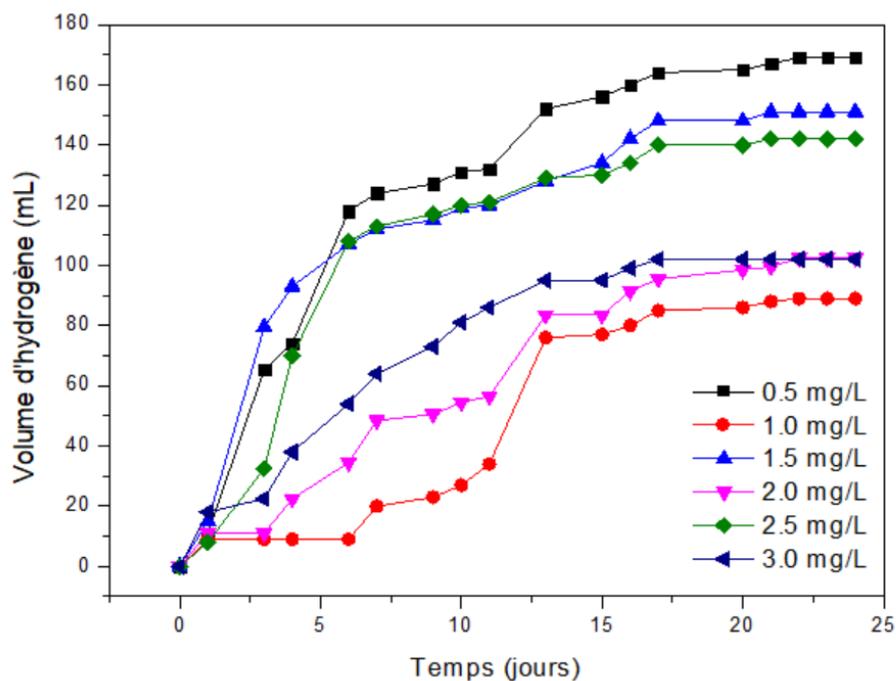


Figure 4.40 Production cumulée de biohydrogène en fonction des différentes concentrations de TiO₂ pour un rapport I/S=1/5, pH=5.5 et T=55 °C.

D'après Kumar (2017), l'ajout des nanoparticules de TiO₂ améliore la production de biohydrogène par dégradation ou décomposition des carbohydrates et des protéines contenant dans le substrat (boue de coagulation) en petits fragments de composés organiques pour faciliter l'absorption par les microorganismes producteurs d'hydrogène. TiO₂ a également contribué dans l'activité de la nitrogénase et réduit l'absorption de l'hydrogène par les enzymes de l'hydrogénase (Kumar *et al.*, 2017).

D'après les résultats obtenus, il est conclu que la production de biohydrogène dépend largement du type et de la quantité de matériau utilisé dans le bioréacteur. Les nanoparticules peuvent avoir des effets positifs comme négatifs sur la production de biogaz. L'effet des nanoparticules dépend d'un point de la conductivité électrique qui favorise une meilleure production de biogaz en transférant des électrons entre les bactéries de fermentation (Ajay *et al.*, 2020). Les caractéristiques suivantes : magnétique, rapport surface/volume accrus et propriétés catalytiques des nanoparticules peuvent jouer un rôle important dans l'amélioration de production du biogaz. En plus, un faible potentiel redox et la nature électrodonneuse des matériaux améliorent le processus de fermentation anaérobie (Ajay *et al.*, 2020).

IV.6. Utilisation et préparation des bioadsorbants à partir des graines de *Moringa oleifera* pour l'élimination des colorants toxiques

Les colorants toxiques font partie des contaminants de l'eau les plus persistants et les plus polluants. Leur élimination est nécessaire avant de se disposer de l'eau usée dans les cours d'eau. Les deux colorants examinés dans cette section sont la Rhodamine B (RhB) et le rouge de méthyle (RM). Ces deux colorants sont de type différent, dont un est colorant cationique et le deuxième est un colorant anionique. A cause de leur grande toxicité et pour valoriser la partie de graines de *M. oleifera* qui n'a pas été utilisée dans le processus de coagulation/floculation, les cosses de ces graines ont été préparées et utilisées comme adsorbants pour l'élimination des deux colorants cationique et anionique. Plusieurs paramètres ont été étudiés lors de la préparation du bioadsorbant (la température d'activation thermique du charbon) et lors des essais d'adsorption, comme : la concentration initiale de l'adsorbant, le temps de contact, la température, le pH et le recyclage des charbons préparés.

IV.6.1 Effet de la concentration de l'adsorbant

Les figures. 4.41 et 4.42 représentent l'impact de la concentration initiale des différents charbons sur l'élimination de la Rhodamine B et le Rouge de Méthyle, respectivement, par processus d'adsorption dans une durée, vitesse d'agitation, concentration initiale de colorant et température fixes de 3 hr, 280 rpm, 25 mg/L et $25\pm 2^\circ\text{C}$ (température ambiante), respectivement. La concentration des adsorbants a été variée pour la valeurs suivantes : 0.5, 1, 1.5, 2, 3, et 4 g/L.

Les quatre adsorbants ont montré une augmentation significative du taux d'élimination de la Rhodamine B en augmentant la quantité du charbon. Cette augmentation indique l'augmentation des sites actifs disponible dans la solution aqueuse pour fixer le colorant. Ensuite, le taux d'augmentation de la capacité d'adsorption a diminué jusqu'au point d'équilibre (3g/L pour les adsorbants préparés à 200°C , 400°C et 500°C , et 4g/L pour l'adsorbant préparés à 300°C). Au-delà de ces concentrations, la masse du colorant adsorbée restait constante. Différentes raisons pouvant expliquer la réduction de la capacité d'adsorption lorsque la concentration du charbon augmente, particulièrement la disponibilité du soluté, les interactions électrostatiques et les interférences entre les sites de liaison (Rama Krichna Srinivas, Kishore and Sekharao, 2014).

Il est noté que les adsorbants préparés à 400°C (à 2 g/L) et 500°C (à 3 g/L) ont enregistré un meilleur taux d'élimination de RhB donnant des efficacités maximales de 98% et 99%, respectivement. Alors que les adsorbants préparés à 200°C et 300°C, pour une concentration de 4 g/L, ont résulté à des efficacités d'élimination maximale de seulement 61% et 92%, respectivement. Donc, il est constaté que l'augmentation de température de carbonisation a augmenté la capacité d'adsorption.

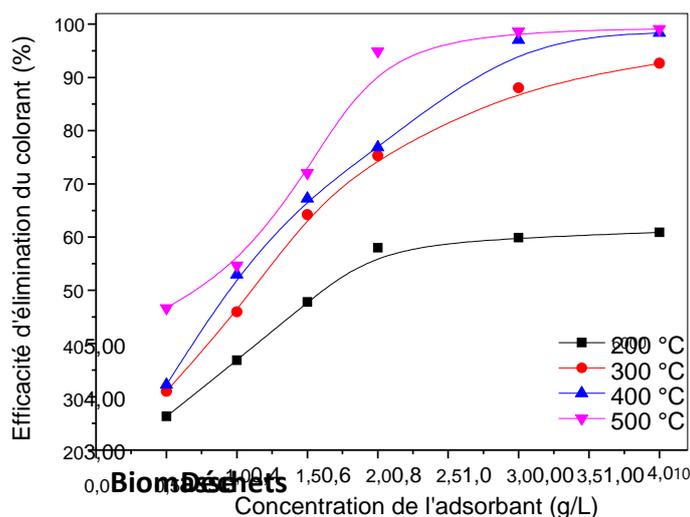


Figure 4.41 Effet de la concentration initiale de bioadsorbant sur l'élimination de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C et temps de contact de 03 hr).

Les mêmes conditions opératoires et les mêmes paramètres étudiés sur l'élimination de la RhB ont été appliqués sur l'élimination du RM. Les résultats obtenus par la variation de la concentration initiale des charbons actifs sont représentés dans la figure 4.42. Tout en augmentant la concentration des adsorbants de 0.5 g/L à 4.0 g/L, l'amélioration du taux d'élimination du RM n'a pas été assez importante. Au-delà d'une dose de charbon de 1.5 mg/L, le taux d'élimination du RM en utilisant le charbon actif préparé à 500°C s'est stabilisé à 98%. Ce qui indique la saturation des sites actifs de l'adsorbant utilisé. En augmentant la concentration du charbon au-delà de 1.5 g/L n'est pas nécessaire comme relativement toute la quantité du colorant dans la solution aqueuse a été adsorbée.

Les charbons actifs préparés à 300°C et 400°C ont donné un résultat similaire ou proche à celui du charbon préparé à 500°C, mais à des concentrations d'adsorbant de 2 g/L. Au

contraire, le charbon étant préparé à une température de 200 °C a donné un rendement inférieur de moins de 90%. Donc du même, le charbon préparé à 500°C a donné une meilleure élimination de RM en utilisant moins de quantité de bioadsorbant.

En comparant les résultats obtenus pour l'adsorption des deux colorants, il est tiré que le RM a plus d'affinité vis-à-vis les adsorbants étudiés avec une rétention et efficacité plus importante à celle du RhB.

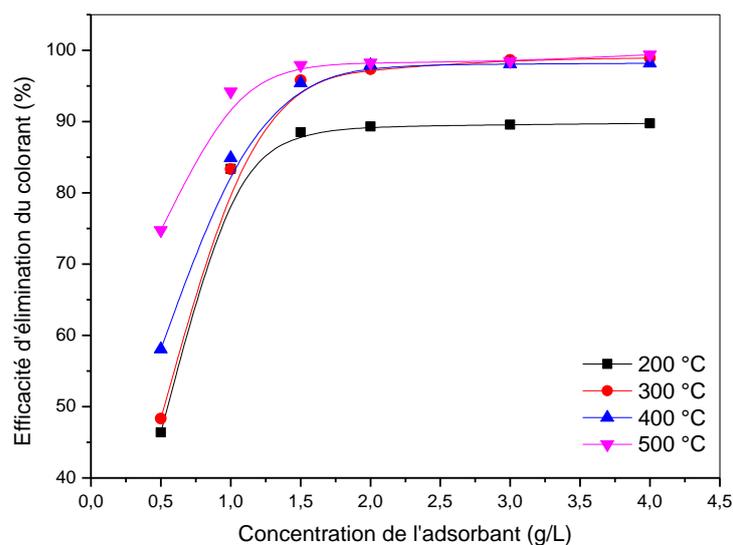


Figure 4.42 Effet de la concentration initiale de bioadsorbant sur l'élimination du Rouge de Méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C et temps de contact de 03 hr).

IV.6.2 Effet de la concentration initiale du colorant

L'évolution de la quantité de colorant, Rhodamine B et Rouge de Méthyle, par les différents adsorbants étudiés en fonction de la concentration initiale du colorant toxique est présentée dans les deux figures 4.43 et 4.44. Différentes concentrations de colorant (5 à 50 mg/L) ont été étudiées. La dose (1.0 g/L) des différents matériaux adsorbants a été fixée ainsi que le temps de contact (03 heures).

L'élimination des deux colorants (quantité adsorbée) a augmenté à mesure que la température de calcination des cosses de *M. oleifera* augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale du soluté jusqu'à la saturation du charbon.

On a observé qu'à l'équilibre l'adsorption de RM (figure 4.44) était plus efficace que celle de la RhB (figure 4.43). Les quantités adsorbées de RhB variaient de 11.30 mg/g à 16.68 mg/g. Le charbon préparé à 500 °C avait la quantité adsorbée du RhB la plus élevée par rapport aux trois autres charbons, avec une quantité maximale adsorbée de 16.68 mg/g (figure 4.43).

Le même comportement des différents charbons a été enregistré pour l'élimination de RM, mais avec des quantités adsorbées plus importantes. Les quantités adsorbées de RM variaient de 23.30 mg/g à 28.67 mg/g en tenant compte que la quantité adsorbée la plus élevée a été donnée par le charbon calciné à 500 °C (figure 4.44). Par conséquent, peu importe le type de colorant utilisé, pour l'adsorption d'une quantité plus élevée de soluté, il plus efficace d'utiliser le charbon calciné à la température de 500 °C.

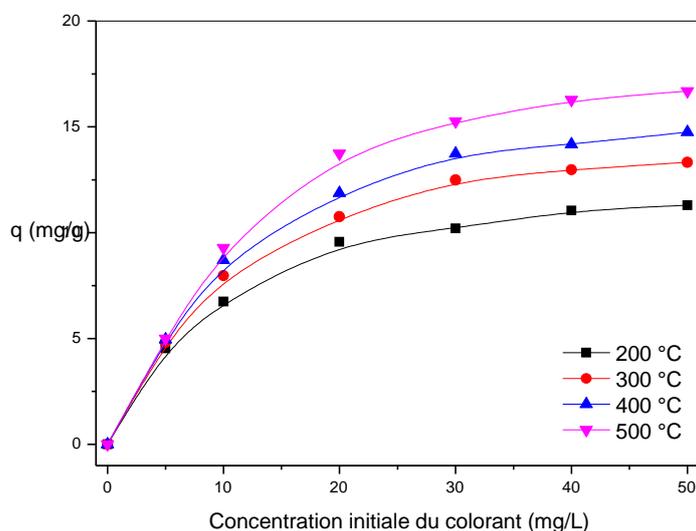


Figure 4.43 Effet de la concentration initiale de la Rhodamine B sur la quantité adsorbée du colorant par les charbons (conditions opératoires : concentration du charbon 1 g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et temps de contact de 03 hr).

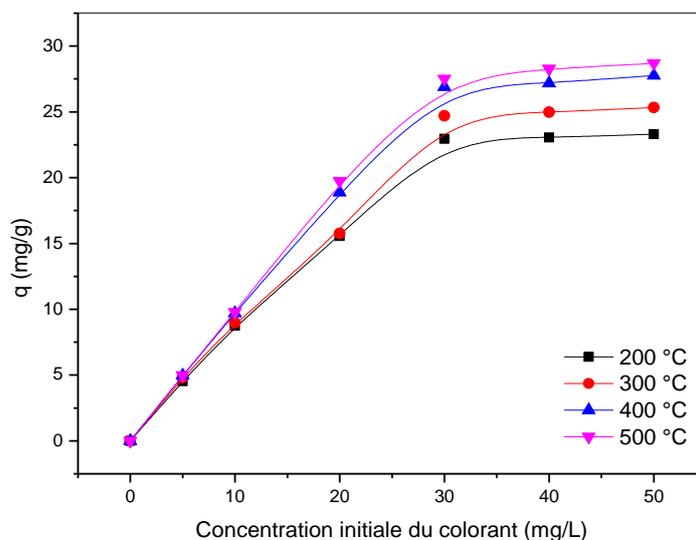


Figure 4.44 Effet de la concentration initiale du Rouge de Méthyle sur la quantité adsorbée du colorant par les charbons (conditions opératoires : concentration du charbon 1 g/L, $T = 25 \pm 2$ °C et temps de contact de 03 hr).

IV.6.3 Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre clé dans l'étude de l'adsorption et tout un phénomène de transfert de matière. L'objectif de cette étude est de déterminer le temps d'équilibre qui correspond au temps nécessaire pour la saturation des sites actifs de l'adsorbant pour une quantité donnée de colorant. Les figures 4.45 et 4.46 représentent l'effet du temps d'agitation, de 30 à 300 min, sur l'adsorption des deux colorants, du RM et la RhB, respectivement. La concentration du charbon a été choisie d'être 1g/L afin de voir l'évolution d'élimination des deux colorants pour un temps de contact étendu allant jusqu'à 5 heures. Les tests d'adsorption ont été effectués en batch pour un volume de solution aqueuse de 100 mL et à une concentration de colorant de 25 mg/L.

Figure 4.45 représente l'évolution de la quantité adsorbée du RM en fonction du temps de contact. La capacité d'adsorption du colorant a augmenté au fur et à mesure le progrès de l'adsorption. Le palier d'équilibre est atteint à 180 min de temps de contact où la quantité adsorbée s'est stabilisée, ce qui est expliqué par la saturation des sites actifs de l'adsorbant. Dans les premières minutes, l'adsorption a été rapide ce qui est attribué au large nombre de sites actifs disponibles qui permettent à une fixation d'une grande quantité d'adsorbat. En avançant dans le temps d'adsorption, le nombre des sites actifs libres diminue, et par

conséquent la capacité d'adsorption sera moins importante et la saturation des sites actifs aura lieu qui se traduit par les différents paliers d'équilibre obtenus (Figure 4.45).

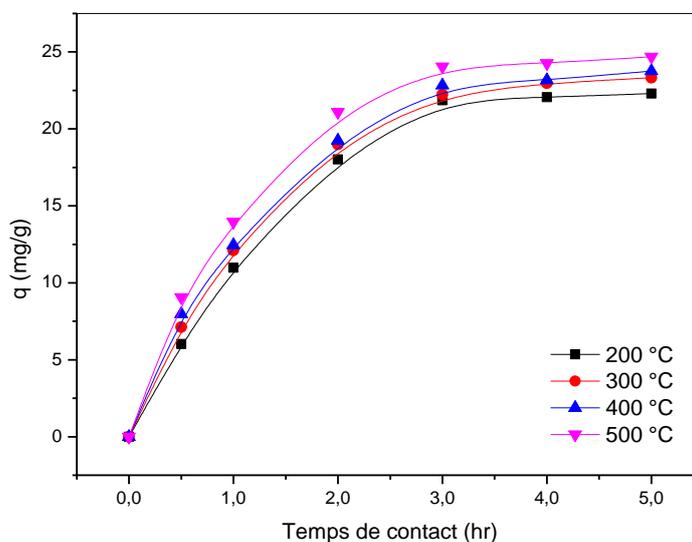


Figure 4.45 Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge de Méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C).

L'effet de temps de contact pour l'élimination de la RhB dans les mêmes conditions opératoires appliquées pour le RM, a connu une allure de variation de quantité de RhB adsorbée pareille (Figure 4.46). La quantité de colorant adsorbé a augmenté en avançant dans le temps d'adsorption. Mais, l'équilibre n'a pas été atteint pour tous les adsorbants testés dans l'intervalle étudié (300 min). Il est noté que l'équilibre pour le cas du charbon préparé à 500 °C par exemple a été atteint dans 300 min de temps de contact en enregistrant environ 18 mg/g de quantité adsorbée. Ce résultat confirme l'affinité du RM vis-à-vis le support par rapport RhB.

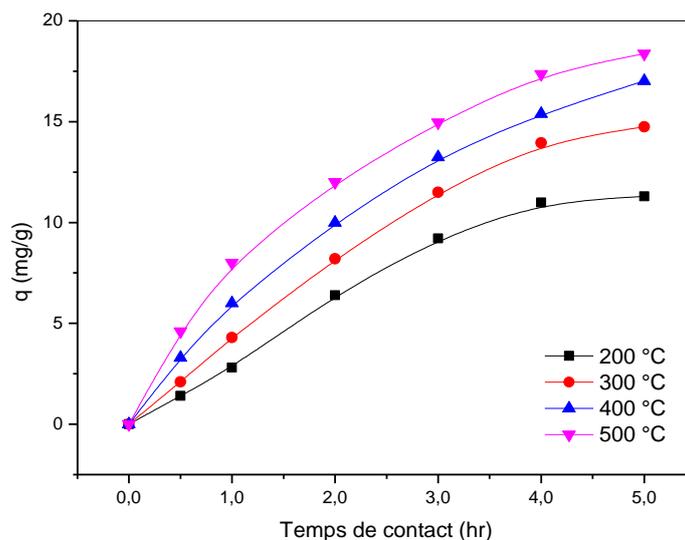


Figure 4.46 Effet du temps de contact sur l'adsorption du Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C).

IV.6.4 Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur l'élimination des deux colorants étudiés, la Rhodamine B et le Rouge de Méthyle, de la solution a été effectué dans des conditions identiques sélectionnées selon les résultats obtenus précédemment (concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L, temps de contact 3 heures et $T = 25 \pm 2$ °C) pour les quatre adsorbants préparés, dont le pH de la solution aqueuse a été varié pour les valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8, 10 et 12.

Le pH est l'un des paramètres les plus importants dans contrôle du processus d'adsorption puisqu'il conditionne l'état de charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat. Les résultats de l'effet de pH sur la capacité de rétention des deux colorants sur les différents supports sont illustrés dans les figures 4.47 et 4.49.

Il a été révélé que la rétention minimale et maximale du RM a été réalisée à des pH de 12 et 2, respectivement (Figure 4.47). Les résultats indiquent que le comportement d'adsorption du colorant sur chacun des adsorbants était similaire, du pH 2 à pH 12, dont la quantité adsorbée de RM sur les différents supports a été presque constante, lorsque le pH est passé de 2 à 8. Une diminution importante de la capacité d'adsorption de ce colorant a été observée dans les conditions de base (c.-à-d. un pH supérieur à 8). L'aspect de la capacité de rétention change en raison de la formation de différentes espèces ioniques au

changement de pH (figure 4.48), tandis que le mécanisme principal est de la théorie soft-hard qui est accéléré par la présence de liaison d'hydrogène (Ghaedi *et al.*, 2016). L'adsorption de RM sur les différents supports préparés de cosses de *M. oleifera* est une interaction douce-douce de liaison d'hydrogène avec les divers groupes fonctionnels du support. À un pH plus faible, la force d'attraction électrostatique des groupes fonctionnels du support et les molécules de RM entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant. À un pH supérieur à 7, l'existence des OH^- sur la surface de charbon crée une concurrence entre les molécules du colorant ionique et diminue la rétention du RM.

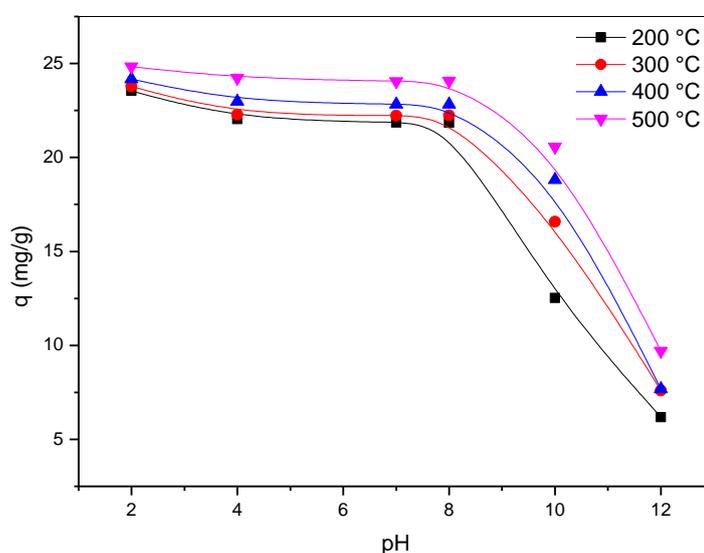


Figure 4.47 Effet de pH sur l'adsorption du Rouge de méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L, temps de contact 3 heures et $T = 25 \pm 2$ °C).

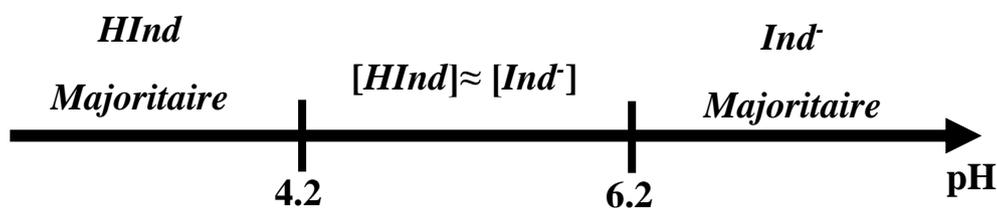


Figure 4.48 Distribution chimique des espèces du rouge de méthyle en fonction de pH.

Les résultats obtenus pour l'effet de pH sur l'adsorption de la RhB sont représentés sur la figure 4.49. Les résultats montrent une diminution importante et continue de la capacité d'adsorption de la RhB en fonction de pH suite à la nature cationique du colorant. La diminution de la quantité adsorbée est due aux interactions hydrophobiques entre le support et le colorant tout en augmentant le pH. Il semble aussi qu'un changement de pH de la solution entraîne la formation de différentes espèces ioniques et de différentes charges de surface de carbone. À des valeurs de pH faibles, les ions du colorant RhB sont des molécules cationiques monomériques (Guo *et al.*, 2005). Ainsi, les ions RhB peuvent entrer dans la structure des pores de taille microscopique. À des pH supérieurs, la forme zwitterionique de RhB dans l'eau peut augmenter l'agrégation du colorant pour former des molécules plus grandes (des dimer par exemple) et devenir incapable d'entrer dans les petits pores induisant une diminution de la capacité d'adsorption du charbon. Il est possible également que ce résultat est traduit par la neutralisation de la charge négative à la surface d'adsorbant due à un faible pH et donc une augmentation de la protonation de l'adsorbant aura lieu. Ceci facilite la diffusion et résulte en un plus grand nombre de sites actifs sur les surfaces des adsorbants améliorant ainsi l'adsorption à la surface, donc cela entraîne une adsorption plus élevée du colorant sur chaque adsorbant (Al-degs *et al.*, 2007).

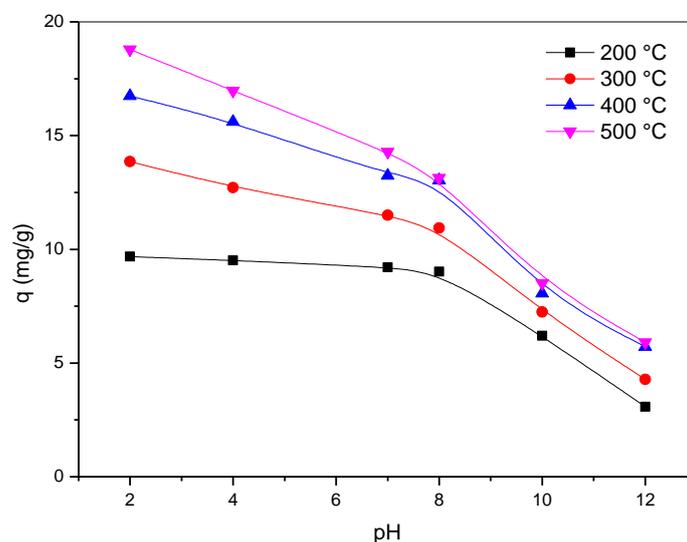


Figure 4.49 Effet de pH sur l'adsorption de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L, temps de contact 3 heures et $T = 25 \pm 2$ °C).

IV.6.5 Effet de la température

Dans le processus d'adsorption, le transfert de matière peut être endothermique comme il peut être exothermique. La connaissance de la valeur de l'enthalpie (ΔH) est essentielle afin de déterminer le type de l'adsorption en question, chimisorption ou physisorption. L'étude thermodynamique de l'adsorption des différents colorants sur les supports étudiés a été effectuée pour trois températures différentes : 25, 40 et 50 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.50 et 4.51.

D'après la figure 4.50, il est noté que la capacité de rétention de la RhB a légèrement augmentée tout en augmentant la température pour les quatre supports solides préparés. L'amélioration de l'élimination du colorant est expliquée par la facilité de pénétration des molécules du même colorant et de la même taille aux micropores du support (Garcia-Araya *et al.*, 2003). En addition, l'augmentation de température diminue la viscosité du colorant, ce qui permet la diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores (Maria *et al.*, 2018).

Au contraire, ce qui a été obtenu dans le cas d'adsorption du RM sur les différents adsorbants (figure 4.51). Tout en augmentant la température, la capacité de rétention du colorant a diminué. Dans ce cas, l'élévation de température a procuré une énergie cinétique importante aux molécules du Rouge de Méthyle qui a créé une mobilité trop élevée qui a probablement résulté en un phénomène réversible attachement-détachement du soluté et par conséquent une désorption de molécules de RM a eu lieu en diminuant la quantité finale de matière adsorbée (Kaur, Rani and Mahajan, 2012). Une autre directive pouvant s'ajouter en expliquant le comportement de l'adsorption du RM sur les différents supports en augmentant la température que cette diminution pourrait être attribuée à l'exothermicité et la spontanéité du processus d'adsorption. En plus, l'affaiblissement des liaisons entre les molécules de polluant et les sites actifs des charbons dans des températures élevées (Dos Reis *et al.*, 2004). L'augmentation de la température pourrait aussi modifier la structure interne de l'adsorbant en produisant un effet de gonflement pouvant bloquer l'accès des grandes molécules du colorant et les empêcher à pénétrer à l'intérieur des pores (Hamdaoui, 2006).

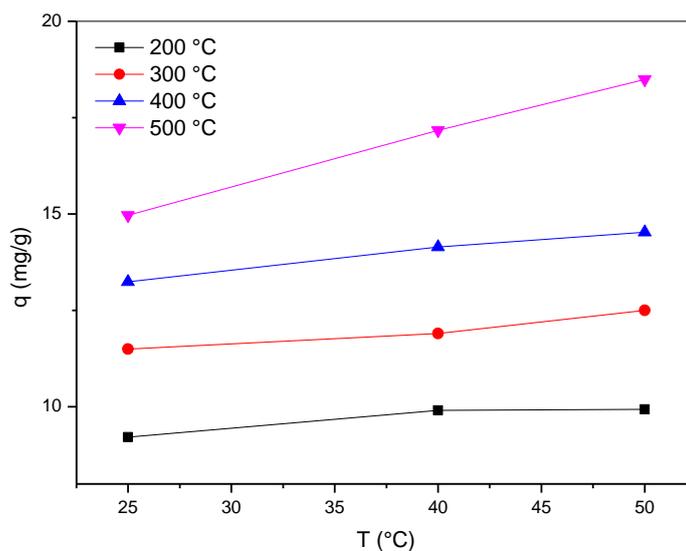


Figure 4.50 Effet de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et temps de contact 3 heures).

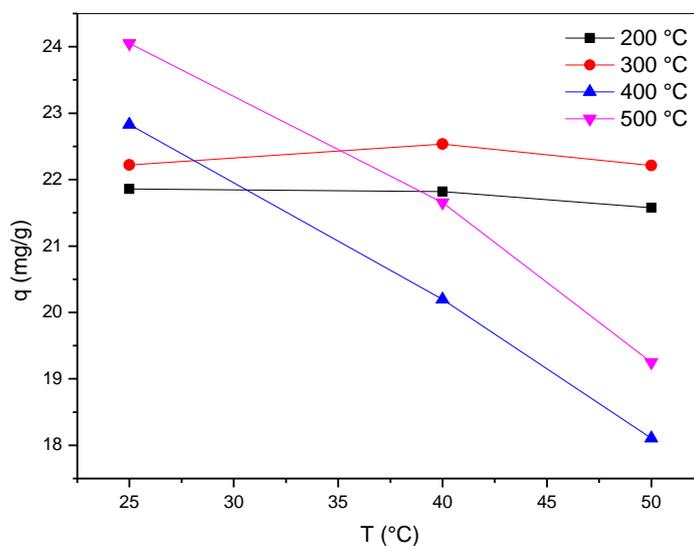


Figure 4.51 Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de méthyle (conditions opératoires : concentration du colorant 25 mg/L, concentration de l'adsorbant 1 g/L et temps de contact 3 heures).

L'étude thermodynamique a été effectuée en calculant les trois grandeurs suivantes : l'enthalpie (ΔH), l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG) et l'entropie (ΔS) représentées par les équations suivantes :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4.4)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.6)$$

Après arrangement des deux équations (4.4) et (4.6), on écrit :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.7)$$

Où : ΔG : Enthalpie libre (kJ/mol)

R : Constante des gaz parfaits (kJ/mol.K)

T : Température absolue (K)

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption (L/g)

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre (mg/g)

ΔH : Enthalpie (kJ/mol)

ΔS : Entropie (kJ/mol.K)

La représentation graphique de $\ln K_d$ vs. $(\frac{1}{T})$ permet de calculer les trois grandeurs ΔH , ΔG et ΔS comme montré dans les figures 4.52-4.53.

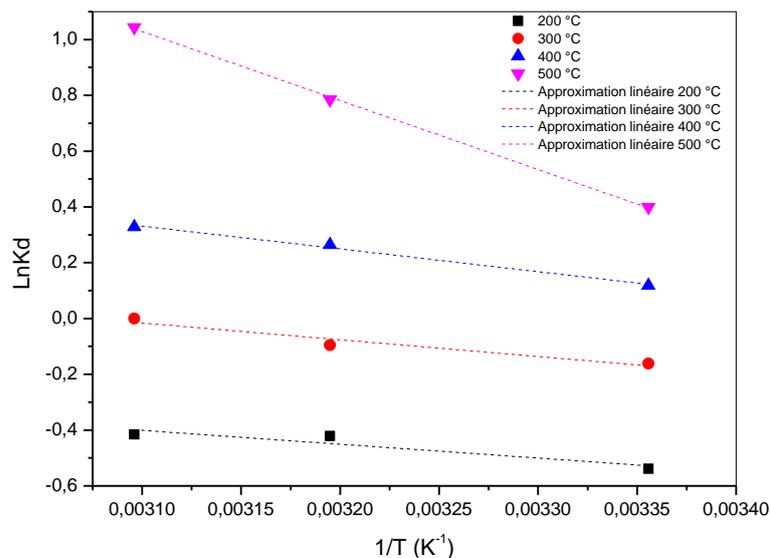


Figure 4.52 Etude thermodynamique d'adsorption de la RhB sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500°C.

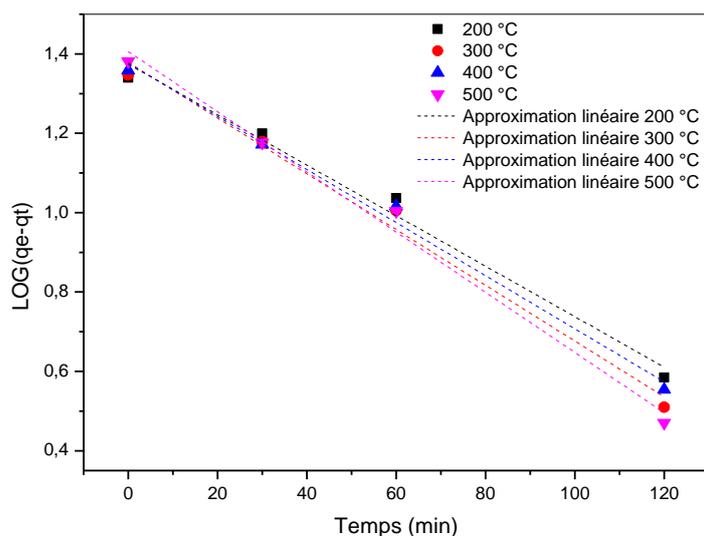


Figure 4.53 Etude thermodynamique d'adsorption du RM sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500°C.

Les grandeurs thermodynamiques calculées à partir des graphes représentés dans les figures 4.52 et 4.53 sont regroupées dans les tableaux 4.15 et 4.16.

Tableau 4.15 Constantes thermodynamiques d'adsorption de la Rhodamine B.

Colorant	Adsorbant	Température d'adsorption (°C)	ΔG (KJ/mol.K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
Rhodamine B	200°C	25	1.31	4.13	0.009459
		40	1.17		
		50	1.07		
	300°C	25	0.42	4.99	0.015348
		40	0.19		
		50	0.04		
	400°C	25	-0.30	6.79	0.023798
		40	-0.66		
		50	-0.90		
	500°C	25	-0.98	20.57	0.072316
		40	-2.07		
		50	-2.79		

Tableau 4.16 Constantes thermodynamiques d'adsorption du Rouge de Méthyle.

Colorant	Adsorbant	Température d'adsorption (°C)	ΔG (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Rouge de Méthyle	200°C	25	-4.84		
		40	-4.93	-2.96	0.006305
		50	-4.99		
	300°C	25	-16.93		
		40	-17.21	-11.48	0.018291
		50	-17.39		
	400°C	25	-83.65		
		40	-85.61	-44.72	0.130629
		50	-86.92		
	500°C	25	-122.86		
		40	-125.76	-65.40	0.192821
		50	-127.69		

D'une façon générale, une variation d'enthalpie entre 40 et 120 KJ/mol représente une chimisorption. Une physisorption est indiquée quand la valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 kJ/mol (Wu, Tseng and Juang, 2010). Par contre une valeur positive révèle une adsorption endothermique et une enthalpie négative indique que l'adsorption est exothermique. Selon les valeurs de l'enthalpie de l'adsorption de la RhB sur les quatre adsorbants (tableau 4.15), l'adsorption a été une physisorption endothermique. Par contre les valeurs d'enthalpie d'adsorption du RM sur les charbons préparés à 200°C et à 300°C sont négative et inférieures à 40 kJ/mol indiquant une physisorption exothermique. Alors, l'adsorption du même colorant sur les charbons préparés à 400°C et 500°C est une chimisorption exothermique.

Les valeurs négatives d'enthalpie libre (ΔG) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et vice versa (Albadarin *et al.*, 2011). Alors les valeurs d'entropie (ΔS) négatives indiquent un faible désordre présentant recouvrement homogène et les valeurs positives désignent un désordre important du milieu et un recouvrement hétérogène non régulier (Albadarin *et al.*, 2011). Les valeurs représentées dans les deux tableaux 4.15 et 4.16 reflètent une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide pendant le processus de biosorption sur tous les adsorbants étudiés.

Les résultats de l'étude thermodynamique sont résumés dans le tableau 4.17.

Tableau 4.17 Résumé de l'étude thermodynamique de l'adsorption de la RhB et du RM.

Colorants	Adsorbant	Adsorption		
		Enthalpie	Enthalpie libre	Entropie
Rhodamine B	200°C	Physisorption	Endothermique	Augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide
	300°C			
	400°C		Exothermique	
	500°C			
Rouge de Méthyle	200°C	Chimisorption	Exothermique	
	300°C			
	400°C	Chimisorption		
	500°C			

IV.6.6 Etude de la cinétique d'adsorption

Il est essentiel de prévoir la vitesse à laquelle un colorant est retiré des solutions aqueuses afin de concevoir un système de traitement basé sur le processus d'adsorption.

La cinétique d'adsorption peut être décrite en utilisant un modèle pseudo-premier ordre et un modèle pseudo-second ordre. Le modèle de pseudo-premier ordre peut être représenté par l'expression de Lagergren suivante (Kebede *et al.*, 2018):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (4.8)$$

Sa forme linéaire s'écrit comme suivant (Kebede *et al.*, 2018):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4.9)$$

Où q_e est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t est la quantité de colorant adsorbé au temps t (mg/g), K_1 est la constante de taux de pseudo-premier ordre (min^{-1}) et t est le temps (min).

Le taux du modèle de pseudo-second ordre dépend de la quantité de colorant adsorbée à la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre (Gücek *et al.*, 2005). Ce modèle peut être donné comme suit (Doulati Ardejani *et al.*, 2008) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.10)$$

Où K_2 est la constante de taux de pseudo-second ordre (g/mg/min).

L'équation (4.10) est linéarisée et écrite sous la forme suivante (Kebede *et al.*, 2018):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (4.11)$$

Les paramètres cinétiques des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre à différentes concentrations initiales des deux colorants, RhB et RM, sont donnés dans les tableaux 4.18 et 4.19, respectivement, et les modèles sont représentés dans les figures 4.54 à 4.57 pour les divers adsorbants.

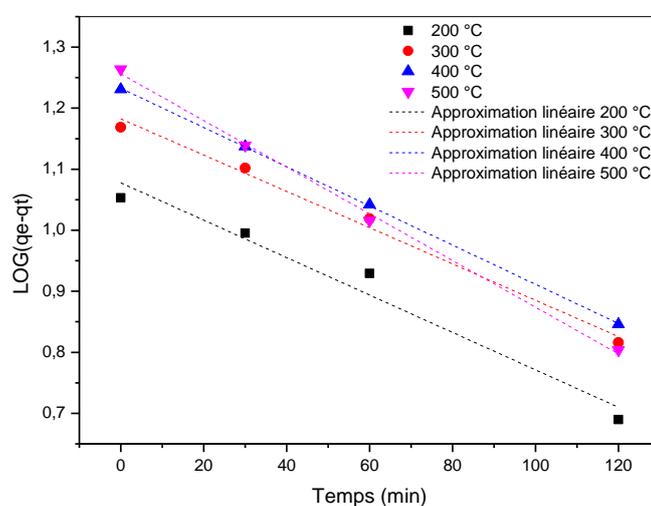


Figure 4.54 Effet de la cinétique sur l'adsorption de la RhB : ajustement à l'équation de pseudo-premier ordre.

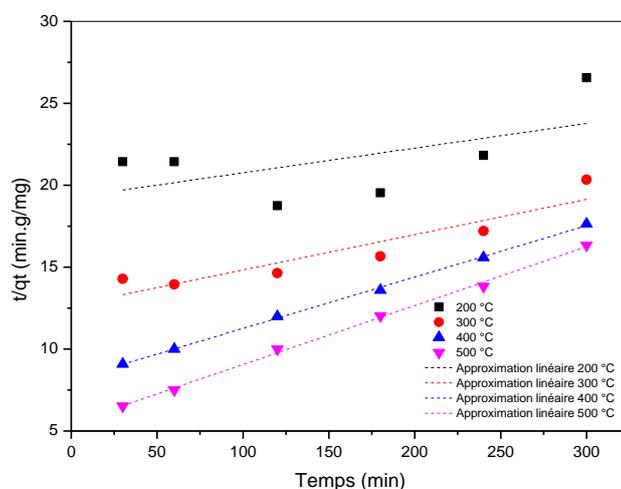


Figure 4.55 Effet de la cinétique sur l'adsorption de la RhB : ajustement à l'équation de pseudo-second ordre.

Comme le montre le tableau 4.18, les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle pseudo-premier ordre varient de 0.9690 (coquilles de graines de *M. oleifera* calcinées à 200 °C) à 0.9998 (coquilles de graines de *M. oleifera* calcinées à 400 °C). Pour le modèle pseudo-second ordre, ce coefficient varie de 0.3344 (charbon préparé à 200 °C) à 0.9989 (charbon préparé à 400 °C). La valeur extrêmement élevée de R^2 pour le modèle de pseudo-second ordre pour tous les types d'adsorbants sauf pour le charbon préparé à 200 °C suggère que le système d'adsorption pour l'élimination de la RhB à l'aide des différentes coquilles de graines de *M. oleifera* peut être bien décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. De plus, les coefficients de corrélation R^2 du modèle de pseudo-premier ordre sont plus proches de l'unité que ceux du pseudo-second ordre. Ainsi que les valeurs de q_e estimées par le modèle pseudo-premier ordre sont plus proches aux quantités adsorbées à l'équilibre obtenues dans les expériences d'adsorption effectuées pour les divers charbons. Par conséquent, ce système d'adsorption a bien obéi au modèle de pseudo-premier ordre.

Tableau 4.18 Paramètres cinétiques d'adsorption de la Rhodamine B des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Paramètre	Modèle du pseudo-premier ordre			Modèle du pseudo-second ordre		
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg/min)	R^2
200 °C	11.96	0.0071380	0.9690	662.251656	1.18416E-07	0.3344
300 °C	15.23	0.0069078	0.9917	46.2962963	3.68153E-05	0.8650
400 °C	17.08	0.0073683	0.9999	31.9488818	0.000120531	0.9989
500 °C	18.04	0.0087498	0.9980	27.8551532	0.000235739	0.9979

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de l'adsorption du RM sont représentés dans les figures 4.56 et 4.57, respectivement. Les coefficients et paramètres des deux modèles : K_1 , K_2 , q_e et R^2 sont présentés dans le tableau 4.19. Les coefficients de corrélation R^2 des deux modèles et pour tous les adsorbants sont proches de l'unité avec l'avantage des coefficients du modèle pseudo-second ordre. Mais les valeurs de q_e estimées à partir du modèle de pseudo-premier ordre étaient plus significatifs et

proches des résultats expérimentaux. Donc, on peut déduire que ce système d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre.

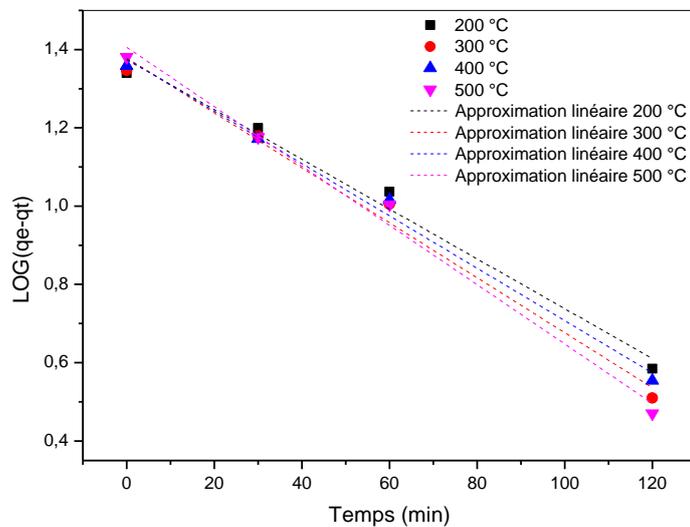


Figure 4.56 Effet du temps de contact sur l'adsorption de rouge de méthyle : ajustement à l'équation de pseudo-premier ordre.

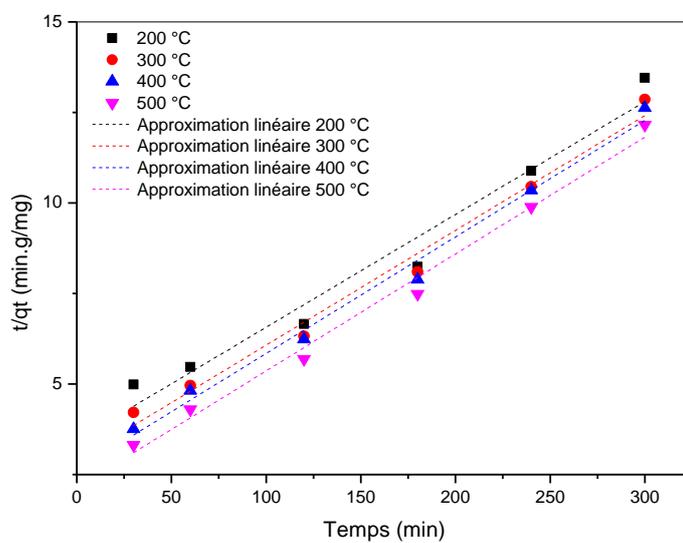


Figure 4.57 Effet du temps de contact sur l'adsorption de rouge de méthyle : ajustement à l'équation de pseudo-second ordre.

Tableau 4.19 Paramètres cinétiques d'adsorption du rouge de méthyle du modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Paramètre	Modèle du pseudo-premier ordre			Modèle du pseudo-second ordre		
	q _e (mg/g)	K ₁ (1/min)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg/min)	R ²
200 °C	23.67	0.0147365	0.9872	32.1543408	0.01679184	0.9675
300 °C	23.92	0.0161181	0.9895	32.0512821	0.01986612	0.9797
400 °C	23.78	0.0154273	0.9932	30.9597523	0.02258203	0.9958
500 °C	25.46	0.0174996	0.9910	30.9597523	0.02922381	0.9911

IV.6.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent comment les adsorbats (ou colorants) interagissent avec les adsorbants et sont cruciaux pour optimiser l'utilisation des adsorbants. Les isothermes d'adsorption démontrent les relations entre les concentrations d'équilibre de l'adsorbat en phase solide q_e et en phase liquide C_e à température constante (Doulati Ardejani *et al.*, 2008).

Les isothermes d'adsorption sont décrites sous de nombreuses formes mathématiques. Elles sont souvent obtenues en laboratoire à l'aide des tests en batch dans lesquels les données d'équilibre sont tentées par divers modèles d'isothermes tels que Langmuir et Freundlich dans cette étude (Doulati Ardejani *et al.*, 2008; Kebede *et al.*, 2018).

L'isotherme de Langmuir a été largement utilisé pour décrire les systèmes à un seul soluté. Cette isotherme suppose que les forces intermoléculaires diminuent rapidement avec la distance et, par conséquent, il peut prédire la couverture monocouche de l'adsorbat sur la surface extérieure de l'adsorbant. Une autre hypothèse est que l'adsorption se produit à des sites homogènes spécifiques dans l'adsorbant et il n'y a pas d'interaction significative entre les espèces adsorbées. L'isotherme de Langmuir est donné par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.12)$$

Ou par sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.13)$$

Où K_L est la constante isotherme de Langmuir (L/mg), où q_e est la concentration du colorant en phase solide à l'équilibre (mg/g), C_e la concentration à l'équilibre du colorant en phase liquide (mg/L), q_m indique la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Dans cette étude, l'expression de Freundlich a également été appliquée pour l'adsorption des deux colorants, RhB et RM, sur les coquilles de graine de *M. oleifera*. Cette expression empirique est utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes (Kebede *et al.*, 2018). L'équation de l'isotherme de Freundlich est donnée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.14)$$

L'expression linéaire de l'isotherme de Freundlich est comme suit :

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4.15)$$

Où K_F et n sont des constantes d'isotherme de Freundlich.

Les équilibres d'isotherme d'adsorption des deux colorants sur les différents supports déterminés pour une concentration initiale de colorants de 25 mg/L sont représentés dans les figures 4.58 à 4.61. Les paramètres empiriques des isothermes de Langmuir et Freundlich déterminés pour les quatre adsorbants sont donnés dans les tableaux 4.20 et 4.21 pour les colorants RhB et RM, respectivement.

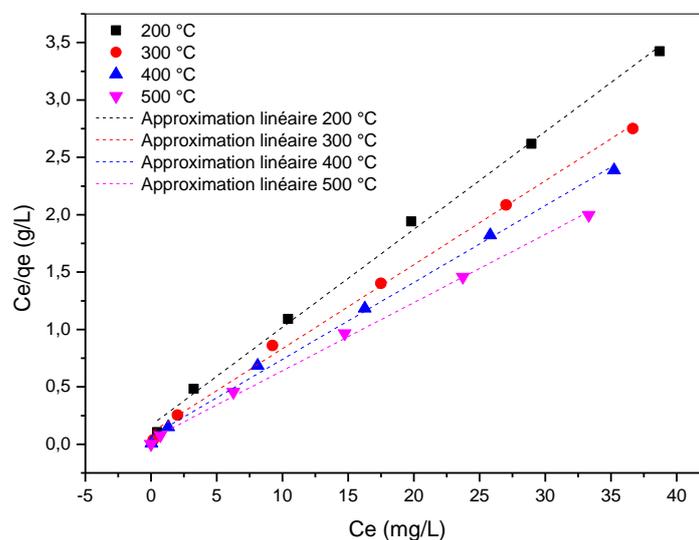


Figure 4.58 Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.

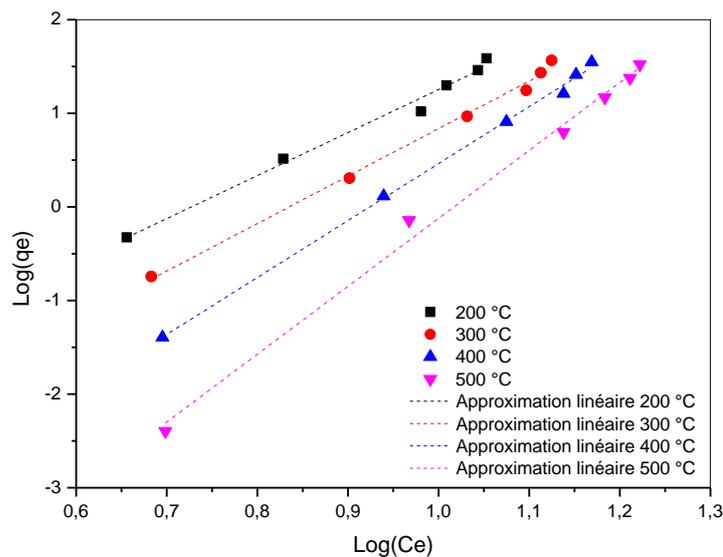


Figure 4.59 Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Rhodamine B sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.

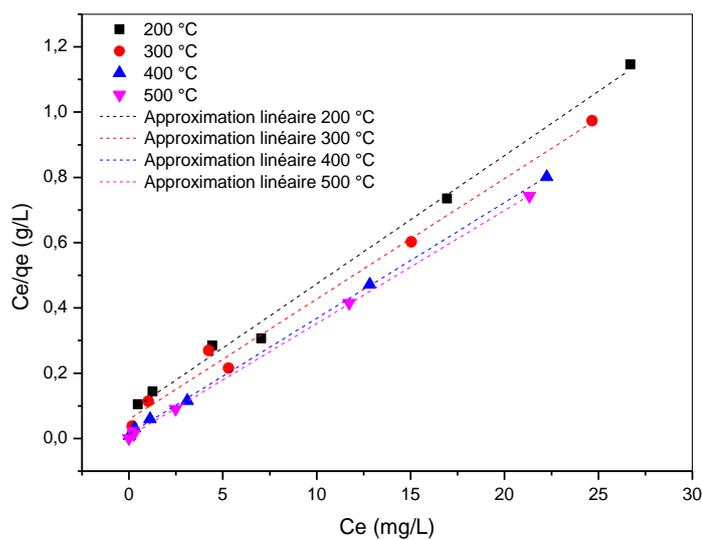


Figure 4.60 Représentation graphique de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de méthyle sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.

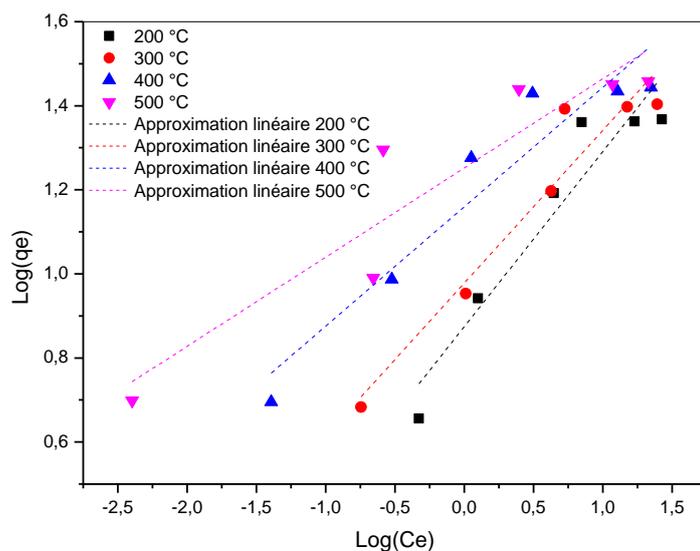


Figure 4.61 Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge de méthyle sur les supports préparés à 200, 300, 400 et 500 °C.

Comme le montre les deux tableaux 4.20 et 4.21, pour les quatre adsorbants testés et pour les deux colorants étudiés, les coefficients de corrélation, R^2 , pour l'isotherme de Langmuir sont plus proches de l'unité. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs de R^2 calculées pour l'isotherme de Freundlich. Cela signifie que le processus d'adsorption des colorants, RhB et RM, sur les adsorbants des coquilles de graines de *M. oleifera* pourrait être bien décrit par le modèle d'isotherme de Langmuir.

Il est donc à bien noter que l'isotherme de Langmuir est un modèle empirique qui suppose que l'épaisseur de la couche adsorbée est une seule molécule (adsorption monocouche) dans laquelle le processus d'adsorption se produit à des sites précis identiques et équivalents. Il ne devrait pas y avoir d'entrave stérile ni d'interaction latérale, même sur les sites adjacents, entre les molécules adsorbées. Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est homogène dans laquelle l'énergie d'activation de sorption et les enthalpies constantes sont possédées par chaque molécule. Tous les sites devraient avoir une affinité égale avec l'adsorbat, ainsi qu'une transmigration sans adsorbat dans le plan de surface (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). Basé sur la théorie de Langmuir, il y a une relation entre l'élévation de distance et la diminution rapide des forces attractives intermoléculaires. Il est donc conclu que les paramètres de l'équation de Langmuir peuvent être comparés qu'entre différents adsorbants, mais ils ne correspondent pas à l'explication du mécanisme de réaction.

Tableau 4.20 Coefficients des isothermes linéarisés, Langmuir et Freundlich, pour l'adsorption du colorant RhB sur les différents charbons.

Paramètre	Modèle du Langmuir			Modèle du Freundlich		
	qm (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
200 °C	12.22	0.31	0.9986	4.65	5.36	0.9878
300 °C	14.43	0.33	0.9997	5.10	6.85	0.9950
400 °C	15.80	0.38	0.9996	6.10	8.40	0.9980
500 °C	17.64	0.51	0.9996	7.30	10.40	0.9941

Tableau 4.21 Coefficients des isothermes linéarisés, Langmuir et Freundlich, pour l'adsorption du colorant RM sur les différents charbons.

Paramètre	Modèle du Langmuir			Modèle du Freundlich		
	qm (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	n	K _F (L/g)	R ²
200 °C	25.45	0.49	0.9951	2.40	7.49	0.9098
300 °C	27.10	0.63	0.9909	2.75	9.50	0.9301
400 °C	28.13	2.61	0.9996	3.52	14.44	0.9066
500 °C	28.90	5.49	0.9997	4.71	17.86	0.8725

IV.6.8 Etude de la cinétique de désorption

La cinétique de désorption des charbons a été réalisée en utilisant trois solvant différents, eau distillée, HCl (0.01M), et NaOH (0.01M). Initialement les tests de désorption ont été effectués pour 3 heures de temps de contact. Une très faible désorption a été obtenue pour tous les charbons étudiés et pour tous les solvants testés. Ensuite, la durée de désorption a été allongée jusqu'à 24 heures. Les résultats de désorption et réadsorption des deux colorants sont illustrés dans les figures 4.62-4.63.

La désorption de la RhB en utilisant les trois milieux (Figure 4.62) permet de déduire que l'eau distillée et HCl ont résulté à une faible désorption pour les quatre charbons. La

solution NaOH a été plus efficace pour les deux adsorbants préparés à 200°C et 300°C en enregistrant un taux de désorption de 72.09% et 91.84%, respectivement. Au contraire, la désorption du colorant des deux adsorbants, préparés à 400°C et 500°C, a montré que la désorption est très faible après 24 heures de temps de contact. Dans ce cas, le phénomène de rétention est considéré comme phénomène physiques et ne s'agit pas d'échange d'ions. Ça permet de suggérer que malgré le taux d'élimination du colorant en utilisant les adsorbants préparés à 400°C et 500°C a été relativement plus élevé par rapport à celui obtenu par l'adsorption sur les supports solides préparés à 200°C et 300°C, mais la désorption a montré que les molécules se détachent plus facilement des deux derniers supports.

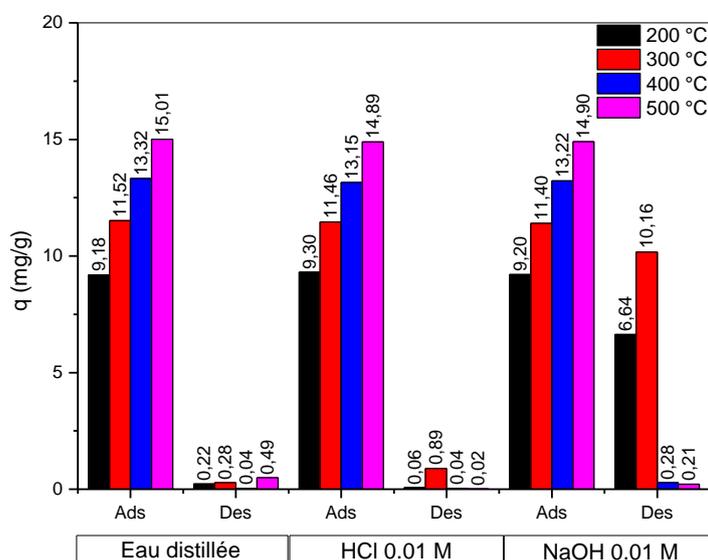


Figure 4.62 Adsorption/Désorption de la Rhodamine B en fonction du milieu de désorption (conditions opératoires : 25 mg/L, temps de contact = 3 heures (adsorption) ; 24 heures (désorption), concentration de l'adsorbant 1 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C).

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'étude de désorption du RM sur les quatre supports testés (Figure 4.63). La désorption en milieu basique (NaOH 0.01M) du colorant des deux adsorbants, préparés à 400°C et 500°C, a été relativement supérieure à celle obtenue pour la RhB qui est probablement attribué à la nature de colorant. Vu que le Rouge de Méthyle est un colorant cationique, le milieu base a contribué dans la désorption du colorant comme l'adsorption a été considérée comme étant une chimisorption pour ces deux charbons.

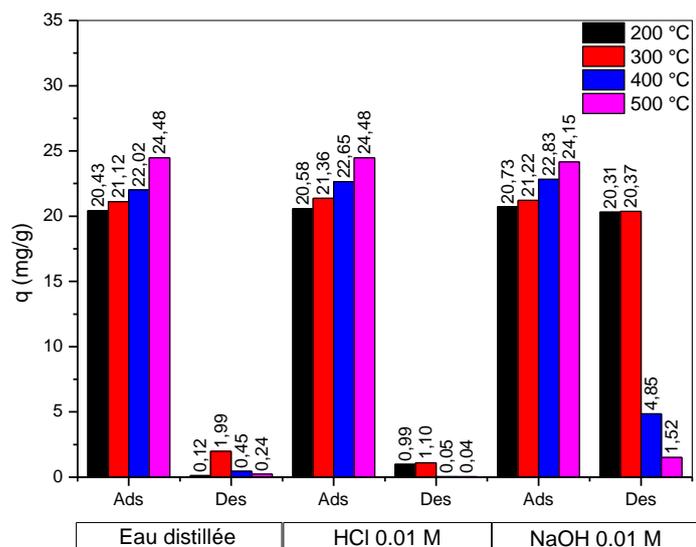


Figure 4.63 Adsorption/Désorption du Rouge de Méthyle en fonction du milieu de désorption (conditions opératoires : 25 mg/L, temps de contact = 3 heures (adsorption) ; 24 heures (désorption), concentration de l'adsorbant 1 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est de développer un système efficace de traitement de l'eau sans déchet en utilisant des matériaux issus des graines de *Moringa oleifera* dans plusieurs processus physicochimiques. Le fruit des graines de *M. oleifera* a été utilisé comme biocoagulant sous forme poudre et même sous forme liquide (extrait des graines) dans le processus de coagulation/floculation. Les graines de *M. oleifera* ont montré une grande capacité d'élimination de la turbidité, demande chimique en oxygène, demande biochimique en oxygène et d'autres formes de pollution. Les boues de coagulation ont été utilisées comme substrat dans un système biologique de digestion anaérobie pour la production du biohydrogène. Les cosses de *M. oleifera* ont été utilisée comme charbons actifs dans un procédé d'adsorption pour l'élimination de colorants toxiques anionique et cationique.

Le jar-test a été utilisé pour le développement des conditions optimales (type de coagulant, dose du coagulant et pH de coagulation) de traitement de plusieurs types d'eaux usées industrielles par procédé de coagulation/floculation en utilisant différents coagulants, chimiques et organiques. Il s'agit de :

- Coagulants chimiques : sulfate d'aluminium, chlorure de fer et chlorure de polyaluminium.
- Coagulants naturels : Poudre de graines de *M. oleifera*, poudre de graines de *M. oleifera* libre de l'huile essentielle et extraits des graines de *M. oleifera* dans divers solvants (eau distillée, solution NaCl à différentes concentrations et application des ondes ultrasoniques)

Les résultats de jar-test ont montré qu'un pH=6 est le pH idéal pour lequel les coagulants chimiques ont eu une meilleure performance en termes d'élimination de turbidité, DCO et/ou DBO₅. Par contre, les biocoagulants ont donné des meilleurs taux d'élimination dans un pH neutre (pH=7).

L'utilisation de la poudre de *M. oleifera* comme biocoagulant pour le traitement d'une eau usée issue de l'industrie de bois a résulté à des efficacités élimination maximales de turbidité et de DCO de 98.7% et 76.3%, respectivement, pour une dose optimale de 2000 mg/L. Le résultat obtenu a montré une fiabilité inférieure par rapport à l'utilisation des coagulants chimiques.

Deux méthodes d'extraction de l'huile de *M. oleifera* ont été élaborées, dont la méthode d'hydrodistillation (Clevenger) et par solvant (éthanol). Deux déchets (solide et liquide) de la première méthode ont été utilisés pour le traitement d'une eau usée issue de l'industrie de chocolat. Les résultats de jar-test ont présenté des taux d'élimination de turbidité de 99.71% et DCO de 87.80% en utilisant le déchet liquide de l'extraction de l'huile de *Moringa*. Ce résultat a marqué même un avantage par rapport aux résultats obtenus par le coagulant chimique (sulfate d'aluminium) et même par la poudre de *M. oleifera*. Cette étape d'étude a montré que l'agent actif responsable à la coagulation/floculation est les protéines contenues dans les graines de *Moringa*. Donc, l'utilisation du déchet liquide comme biocoagulant s'avère plus économique et plus efficace que la poudre de graines de *Moringa* et le sulfate d'aluminium.

Différentes méthodes d'extraction de la molécule active ont été élaborées sur la poudre de *M. oleifera* libre de l'huile (dans l'eau distillée et dans des solutions NaCl à différentes concentrations et par l'application des ondes ultrasoniques). Le temps d'agitation optimal a été déterminé d'être 80 min après dosage de taux de protéines extrait dans la solution. Par conséquent, le critère de base de choix de la méthode pour l'amélioration de l'extraction de l'agent coagulant actif a été le taux d'élimination de la turbidité de l'eau traitée. Les résultats obtenus ont révélé que l'extraction dans une solution NaCl 1 M est le meilleur solvant pour extraire un maximum de molécule active en résultant à un meilleur traitement de l'eau. Il est conclu aussi que l'application d'ondes ultrasonores n'a pas donné une amélioration d'extraction d'agent coagulant pour le cas de graines de *M. oleifera*.

A ce stade, les biocoagulants préparés à partir des graines de *M. oleifera* ont bien éliminé la turbidité, la DCO, la DBO et d'autres polluants dans le processus de coagulation/floculation. L'extrait de *M. oleifera* a aussi montré une bonne efficacité d'élimination des métaux lourds comme le cuivre, le fer et le zinc en enregistrant des taux d'élimination très élevés. L'optimisation de la dose optimale du coagulant a été effectuée par l'analyse de variance en utilisant Minitab.

Les conditions optimales de dose de coagulant et pH de coagulation déterminées en mode batch (jar-test) ont été appliquées en mode continu dans un pilote de coagulation/floculation. Le traitement d'une eau usée issue d'une industrie de lait (lactosérum) en mode continu dans des conditions optimales suivantes : dose de coagulant (extrait de graines de *M. oleifera*) de 150 mg/L et à pH=7, a montré une stabilité de

paramètres après 60 min de traitement en enregistrant 99.36% de taux d'élimination de turbidité et 66.40% d'élimination de DCO.

Il est bien connu que la coagulation/floculation génère des boues au fond du bac de décantation qui nécessite un traitement avant leur décharge à l'environnement qui engendre une augmentation du coût final du procédé de traitement. Ces boues ont été valorisées et utilisées comme substrat en combinaisons avec une boue en excès comme inoculum dans un bioréacteur batch pour la production de biohydrogène. Des rapports I/S ont été testés pour avoir une meilleure production d'hydrogène. Le rapport 1/5 a donné un volume total maximal d'hydrogène de 98.5 mL après 17 jours d'incubation. Des nanoparticules (Fe_2O_3 , CuO et TiO_2) préparées par la méthode hydrothermique ont été étudiées afin d'améliorer la production de biohydrogène pour le rapport I/S optimal de 1/5. L'utilisation de TiO_2 à une concentration de 0.5 mg/L a prouvé une amélioration de quantité d'hydrogène produite par une augmentation de 71.57% soit 169 mL d'hydrogène produit après 23 jours d'incubation.

Les cosses de *M. oleifera* sont des déchets qui sont généralement disposées sans une valeur économique. Dans cette thèse, ce déchet a été utilisé pour la préparation de différents charbons actifs après une activation chimique et une activation thermique. Parmi les températures de calcination étudiées, la calcination à 500 °C a résulté à un charbon d'une large surface spécifique et volume poreux important induisant à une grande capacité d'élimination des deux colorants toxiques, rouge de méthyl et rhodamine B. Le processus d'adsorption des deux colorants testés sur les adsorbants des cosses de graines de *M. oleifera* est décrit par le modèle d'isotherme de Langmuir et modèle de pseudo-premier ordre. L'adsorption du colorant cationique (rhodamine B) sur les supports étudiés a été améliorée par l'augmentation de la température. Au contraire, pour l'adsorption du rouge de méthyle (colorant cationique) en particulier sur les adsorbants préparés à 400 °C et 500 °C, où la quantité adsorbée a diminué avec l'augmentation de la température.

La régénération des charbons après utilisation a été étudiée dans trois milieux différents, eau distillée, HCl 0.01 M et NaOH 0.01 M. Il est conclu que le milieu le plus adéquat pour la régénération du charbon est celui de NaOH 0.01 M. Il est noté aussi que la désorption des charbons préparés à 400 °C et 500 °C a été très faibles par rapport aux charbons de 200 °C et 300 °C.

En fin, cette étude emmène à des perspectives applicables aux différents systèmes étudiés afin d'améliorer leur efficacité.

- Etudier la dégradabilité du biocoagulant avec le temps afin d'établir les conditions de stockage
- Application des divers prétraitements de substrat et boue afin d'augmenter la production du biogaz
- Tester les charbons préparés sur des effluents industriels réel à plusieurs polluants
- Trouver un solvant adéquat ou des conditions convenables pour la régénération des différents charbons

BIBLIOGRAPHIE

- Abidin, Z. Z. *et al.* (2013) 'Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal', *Industrial Crops and Products*, 41(1), pp. 319–323. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.05.003.
- Abu Hassan, M. A., Tan, P. L. and Zainon Noor, Z. (2009) 'Coagulation and Flocculation Treatment of Wastewater in Textile Industry Using Chitosan', *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*, 4(1), pp. 43–53.
- Abu Shmeis, R. M. (2018) *Water Chemistry and Microbiology*. 1st edn, *Comprehensive Analytical Chemistry*. 1st edn. Elsevier B.V. doi: 10.1016/bs.coac.2018.02.001.
- Aceves-Lara, C. A. *et al.* (2008) 'Experimental determination by principal component analysis of a reaction pathway of biohydrogen production by anaerobic fermentation', *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(11), pp. 1968–1975. doi: 10.1016/j.cep.2007.12.007.
- Adjeroud-Abdellatif, N. *et al.* (2020) 'Effect of a natural coagulant extract from *Opuntia ficus-indica* cladode on electrocoagulation-electroflotation water treatment process', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00(00), pp. 1–25. doi: 10.1080/03067319.2020.1804889.
- Agoyi, E. E. *et al.* (2014) 'Ethnobotanical assessment of *Moringa oleifera* Lam. In Southern Benin (West Africa)', *Ethnobotany Research and Applications*, 12(November), pp. 551–560. doi: 10.17348/era.12.0.551-560.
- Ahmad, A. *et al.* (2022) 'Exploring the extraction methods for plant-based coagulants and their future approaches', *Science of the Total Environment*, 818, p. 151668. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151668.
- Ajao, V. *et al.* (2018) 'Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances', *Chemical Engineering Journal*, 349, pp. 622–632. doi: 10.1016/j.cej.2018.05.123.
- Ajay, C. M. *et al.* (2020) 'Review of impact of nanoparticle additives on anaerobic digestion and methane generation', *Fuel*, 277, p. 118234. doi: 10.1016/J.FUEL.2020.118234.

- Al-degs, Y. S. *et al.* (2007) 'Effect of solution pH , ionic strength , and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon', *Dyes and Pigments*, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001.
- Al-Ghouti, M. A. and Da'ana, D. A. (2020) 'Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review', *Journal of Hazardous Materials*, 393, p. 122383. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- Al-ibadi, H., Stephen, K. and Mackay, E. (2019) 'Insights into the fractional flow of low salinity water flooding in the light of solute dispersion and effective salinity interactions', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, pp. 1236–1248. doi: 10.1016/j.petrol.2018.12.001.
- Al-Taweel, S. S. and Saud, H. R. (2016) 'New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2), pp. 620–626.
- Albadarin, A. B. *et al.* (2011) 'Biosorption Characteristics of Sawdust for the Removal of Cd (II) Ions : Mechanism and Thermodynamic Studies Biosorption Characteristics of Sawdust for the Removal of Cd (II) Ions : Mechanism and Thermodynamic Studies', *Chemical Engineering Transactions*, 24, pp. 1297–1302. doi: 10.3303/CET1124217.
- Alshikh, O. (2007) *Parameters affecting Coagulation/ Flocculation of Drinking Water under Cold Temperatures*. Windsor, Ontario, Canada. Available at: https://scholar.uwindsor.ca/etd/6987/?utm_source=scholar.uwindsor.ca%2Fetd%2F6987&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages.
- Amabilino, D. B. (2016) 'Surfaces for supramolecular systems', in Gale, P. and Steed, J. (eds) *Monographs in Supramolecular Chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, pp. 1–54. doi: 10.1039/9781782622161-00001.
- Aminnejad, M. (2017) 'Investigation of Bio-Hydrogen and Bio-Methane Production from Potato Waste'. scholar.uwindsor.ca.
- Anderson, G. K. and Yang, G. (2013) 'Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration 18:07:07 PM All use subject to JSTOR Terms and Conditions', *Source: Water Environment Research*, 64(1), pp. 53–59.
- Ang, T. H. *et al.* (2020) 'Insight on extraction and characterisation of biopolymers as the

green coagulants for microalgae harvesting’, *Water (Switzerland)*, 12(5). doi: 10.3390/W12051388.

Aniyikaiye, T. E. *et al.* (2019) ‘Physico-chemical analysis of wastewater discharge from selected paint industries in Lagos, Nigeria’, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(7). doi: 10.3390/ijerph16071235.

Anwar, F. and Rashid, U. (2007) ‘Physico-chemical characteristics of Moringa oleifera seeds and seed oil from a wild provenance of Pakistan’, *Pakistan Journal of Botany*, 39(5), pp. 1443–1453.

Araújo, C. S. T. *et al.* (2010) ‘Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents’, *Water Science and Technology*, 62(9), pp. 2198–2203. doi: 10.2166/wst.2010.419.

Arulmathi, P. *et al.* (2019) ‘Treatment of Textile Wastewater by Coagulation–Flocculation Process Using Gossypium herbaceum and Polyaniline Coagulants’, *Clean - Soil, Air, Water*, 47(7). doi: 10.1002/clen.201800464.

Arvanitoyannis, I. S. and Kassaveti, A. (2008) *Dairy Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste, Waste Management for the Food Industries*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-012373654-3.50016-X.

Axelsson, L. *et al.* (2012) ‘Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers’ experiences’, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(3), pp. 246–256. doi: 10.1002/bbb.

Ayerza h, R. (2012) ‘Seed and oil yields of Moringa oleifera variety Periyakalum-1 introduced for oil production in four ecosystems of South America’, *Industrial Crops and Products*, 36(1), pp. 70–73. doi: 10.1016/j.indcrop.2011.08.008.

Baghvand, A. *et al.* (2010) ‘Optimizing Coagulation Process for Low to High Turbidity Waters Using Aluminum and Iron Salts’, *American Journal of Environmental Sciences*, 6(5), pp. 442–448.

Baj, J. *et al.* (2020) ‘Magnesium, calcium, potassium, sodium, phosphorus, selenium, zinc, and chromium levels in alcohol use disorder: A review’, *Journal of Clinical Medicine*, 9(6), pp. 1–24. doi: 10.3390/jcm9061901.

Balaji, V., Anand Kumar Varma, S. and Ashwin, R. (2018) ‘Industrial effluent treatment by Moringa Oleifera as natural coagulant of different particle size’, *Asian Journal of*

- Microbiology, Biotechnology and Environmental Sciences*, 20(2), pp. 550–556.
- Balogun, O. *et al.* (2017) ‘Chemical Composition and In-vitro Antibacterial Activity of the Essential Oil of Nigerian *Moringa oleifera* Lam. Flowers’, *European Journal of Medicinal Plants*, 18(1), pp. 1–9. doi: 10.9734/ejmp/2017/31834.
- Baptista, A. T. A. *et al.* (2015) ‘Coagulation-flocculation process with ultrafiltered saline extract of *moringa oleifera* for the treatment of surface water’, *Chemical Engineering Journal*, 276, pp. 166–173. doi: 10.1016/j.cej.2015.04.045.
- Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P. and Bilyeu, B. (2018) ‘Electrocoagulation: Fundamentals and prospectives’, *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, pp. 61–76. doi: 10.1016/B978-0-12-813160-2.00003-1.
- Barros, A. R. *et al.* (2010) ‘Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8), pp. 3379–3388. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.108.
- Beamonte, E. *et al.* (2007) ‘A statistical study of the quality of surface water intended for human consumption near Valencia (Spain)’, *Journal of Environmental Management*, 83(3), pp. 307–314. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.03.010.
- Bell, D. and Towler, B. (2011) ‘Coal Gasification and Its Applications’, *Coal Gasification and Its Applications*.
- Beluci, N. de C. L. *et al.* (2020) ‘Biopolymer extracted from *Moringa oleifera* Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces’, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 41(23), pp. 3069–3080. doi: 10.1080/09593330.2019.1597172.
- Bhat, S. A. *et al.* (2021) *Challenges and opportunities associated with wastewater treatment systems*, *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. BV. doi: 10.1016/b978-0-12-821009-3.00008-7.
- Bhateria, R. and Jain, D. (2016) ‘Water quality assessment of lake water: a review’, *Sustainable Water Resources Management*, 2(2), pp. 161–173. doi: 10.1007/s40899-015-0014-7.
- Bhuptawat, H., Folkard, G. K. and Chaudhari, S. (2007) ‘Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant’, *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), pp. 477–482. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.044.

- Boelee, E. *et al.* (2019) 'Water and health: From environmental pressures to integrated responses', *Acta Tropica*, 193(March), pp. 217–226. doi: 10.1016/j.actatropica.2019.03.011.
- de Boer, S. *et al.* (2022) 'Benchmarking tertiary water treatments for the removal of micropollutants and pathogens based on operational and sustainability criteria', *Journal of Water Process Engineering*, 46(January). doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102587.
- Bolón-Canedo, V. and Alonso-Betanzos, A. (2018) 'Basic concepts', *Intelligent Systems Reference Library*, 147, pp. 1–11. doi: 10.1007/978-3-319-90080-3_1.
- Boran, E. *et al.* (2012) 'Biohydrogen production by *Rhodobacter capsulatus* Hup - mutant in pilot solar tubular photobioreactor', *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), pp. 16437–16445. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.171.
- Borthakur, A. and Singh, P. (2020) *Sustainability science—below and above the ground as per the United Nation's sustainable development goals, Climate Change and Soil Interactions*. LTD. doi: 10.1016/b978-0-12-818032-7.00017-5.
- Bouchareb, E. M. *et al.* (2021) 'Production of bio-hydrogen from bulgur processing industry wastewater', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, pp. 1–14. doi: 10.1080/15567036.2021.1877853.
- Boulaadjoul, S. *et al.* (2018) 'A novel use of *Moringa oleifera* seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent', *Chemosphere*, 206, pp. 142–149. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.123.
- Bourque, B. (2008) 'T0315_Production de biohydrogène par digestion anaérobie dans un réacteur UASB'.
- Bozorg-Haddad, O., Delpasand, M. and Loáiciga, H. A. (2021) *Water quality, hygiene, and health*. First Edit, *Economical, Political, and Social Issues in Water Resources*. First Edit. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/b978-0-323-90567-1.00008-5.
- Bundhoo, M. A. Z. and Mohee, R. (2016) 'Inhibition of dark fermentative bio-hydrogen production: A review', *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(16), pp. 6713–6733. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.03.057.
- Cabrol, L. *et al.* (2017) 'Microbial ecology of fermentative hydrogen producing bioprocesses: useful insights for driving the ecosystem function', *FEMS Microbiology Reviews*, 043, pp. 158–181. doi: 10.1093/femsre/fuw043.

- Çelik, D. and Yıldız, M. (2017) 'Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles', *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(36), pp. 23395–23401. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.104.
- Chatsungnoen, T. and Chisti, Y. (2019) *Flocculation and electroflocculation for algal biomass recovery*. Second Edi, *Biofuels from Algae*. Second Edi. Elsevier B.V. doi: 10.1016/b978-0-444-64192-2.00011-1.
- Chen, C. Y. *et al.* (2008) 'Biohydrogen production using sequential two-stage dark and photo fermentation processes', *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(18), pp. 4755–4762. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.055.
- Chezeau, B. (2018a) "Production de biohydrogène par fermentation sombre : cultures , impact des hétérogénéités spatiales et modélisation d ' un bioréacteur anaérobie"Thèse de doctorat Université Clermont Auvergne,'.
- Chezeau, B. (2018b) 'Production de biohydrogène par fermentation sombre : cultures, impact des hétérogénéités spatiales et modélisation d'un bioréacteur anaérobie', <http://www.theses.fr>.
- Chezeau, B. (2018c) 'Production de biohydrogène par fermentation sombre : cultures , impact des hétérogénéités spatiales et modélisation d ' un bioréacteur anaérobie To cite this version : HAL Id : tel-02402287 ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L ' INGENIEUR Thèse présentée à l ' '.
- Chong, M. L. *et al.* (2009) 'Effects of pH, glucose and iron sulfate concentration on the yield of biohydrogen by *Clostridium butyricum* EB6', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), pp. 8859–8865. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.061.
- Christensen, M. L. *et al.* (2015) 'Dewatering in biological wastewater treatment: A review', *Water Research*, 82, pp. 14–24. doi: 10.1016/j.watres.2015.04.019.
- Chu, T. *et al.* (2017) 'The use of *Moringa oleifera* seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal', *Applied Water Science*, 7(3), pp. 1369–1376. doi: 10.1007/s13201-016-0499-8.
- Ciranna, A. *et al.* (2014) 'Inhibitory effects of substrate and soluble end products on biohydrogen production of the alkalithermophile *Caloramator celer*: Kinetic, metabolic and transcription analyses', *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(12), pp. 6391–6401. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.02.047.

- Cossu, R., Morello, L. and Stegmann, R. (2018) *Biochemical Processes in Landfill, Solid Waste Landfilling*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/b978-0-12-407721-8.00006-1.
- Cronje, K. J. *et al.* (2011) 'Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride', *Desalination*, 275, pp. 276–284. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.019.
- Ćurko, J. *et al.* (2016) 'Adsorption Characteristics of Different Adsorbents and Iron(III) Salt for Removing As(V) from Water', *Food Technology and Biotechnology*, 54(2), p. 250. doi: 10.17113/FTB.54.02.16.4064.
- Cusioli, L. F. *et al.* (2021) 'Modified *Moringa oleifera* Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 42(7), pp. 1092–1103. doi: 10.1080/09593330.2019.1653381.
- Danquah, M. K. *et al.* (2009) 'Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: Exploring polymer flocculation and tangential flow filtration', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(7), pp. 1078–1083. doi: 10.1002/jctb.2137.
- Dauptain, K. *et al.* (2021) 'Impact of microbial inoculum storage on dark fermentative H₂ production', *Bioresource Technology*, 319(October 2020), p. 124234. doi: 10.1016/j.biortech.2020.124234.
- Debora Peruço Theodoro, J. *et al.* (2013) 'Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water', 2(3), pp. 55–62. Available at: www.seipub.org/papt.
- Detman, A. *et al.* (2021) 'Evaluation of acidogenesis products' effect on biogas production performed with metagenomics and isotopic approaches', *Biotechnology for Biofuels*, 14(1), pp. 1–25. doi: 10.1186/s13068-021-01968-0.
- Dharmaprabakaran, T. *et al.* (2020) 'Algal biodiesel-promising source to power CI engines', *Materials Today: Proceedings*, 33(March), pp. 2870–2873. doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.775.
- Doble, M. and Kumar, A. (2005) 'Groundwater Decontamination and Treatment', *Biotreatment of Industrial Effluents*, pp. 285–294. doi: 10.1016/b978-075067838-4/50029-4.
- Dodds, W. K. and Whiles, M. R. (2020) *Responses to Stress, Toxic Chemicals, and Other Pollutants in Aquatic Ecosystems, Freshwater Ecology*. doi: 10.1016/b978-0-12-813255-5.00016-8.

- Domínguez, J. R. *et al.* (2005) 'Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence of the operating conditions on the removal of organic matter and settleability parameters', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(17), pp. 6539–6548. doi: 10.1021/ie0487641.
- Dongyu, L. *et al.* (2018) 'Coagulation of colloidal particles with ferrate(vi)', *Environmental Science: Water Research and Technology*, 4(5), pp. 701–710. doi: 10.1039/c8ew00048d.
- Dotto, J. *et al.* (2018) 'Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater', *Journal of Cleaner Production*, 208, pp. 656–665. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.112.
- Doulati Ardejani, F. *et al.* (2008) 'Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type', *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), pp. 730–737. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.048.
- Driouich, A. *et al.* (2020) 'Modeling and optimizing synthesis of irreversible gel by sol-gel using experimental design', *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 195(1), pp. 50–59. doi: 10.1080/10426507.2019.1634718.
- Driscoll et al., T. P. (2008) *INDUSTRIAL WASTEWATER MANAGEMENT, TREATMENT, AND DISPOSAL*. Water Environment Federation.
- Drouineau, H. *et al.* (2018) 'Freshwater eels: A symbol of the effects of global change', *Fish and Fisheries*, 19(5), pp. 903–930. doi: 10.1111/faf.12300.
- Ejimofor, M. I., Ezemagu, I. G. and Menkiti, M. C. (2021) 'Physiochemical, Instrumental and thermal characterization of the post coagulation sludge from paint industrial wastewater treatment', *South African Journal of Chemical Engineering*, 37(May), pp. 150–160. doi: 10.1016/j.sajce.2021.05.008.
- Elbeshbishy, E. *et al.* (2017) 'A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, pp. 656–668. doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.075.
- Elbeshbishy, E., Hafez, H. and Nakhla, G. (2010) 'Enhancement of biohydrogen producing using ultrasonication', *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(12), pp. 6184–6193. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.03.119.
- Englande, A. J., Krenkel, P. and Shamas, J. (2015) *Wastewater Treatment & Water*

Reclamation ☆, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Inc. doi: 10.1016/b978-0-12-409548-9.09508-7.

Etefagh, R., Azhir, E. and Shahtahmasebi, N. (2013) 'Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi', *Scientia Iranica*, 20(3), pp. 1055–1058.

Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques-Fiches Traitements ADSORPTION (2011).

Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques (2011).

Fatombi, J. K. *et al.* (2007) 'Parametres Physico-Chimiques de l'eau d'Opkara traitée par les graines de Moringa Oleifera', *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, pp. 75–79.

Feria, J. J., Polo Corrales, L. and Hernández Ramos, E. (2016) 'Evaluación de lodos de coagulación de agua cruda tratada con Moringa oleífera para uso agrícola', *Ingeniería e Investigación*, 36(2), p. 14. doi: 10.15446/ing.investig.v36n2.56986.

Foidl, N. *et al.* (2001) 'The potential of Moringa Oleifera for agricultural and industrial uses', in *What development potential for Moringa products ?* Dar Es Salaam, Tanzania.

Gani, P. *et al.* (2017) 'Effect of pH and alum dosage on the efficiency of microalgae harvesting via flocculation technique', *International Journal of Green Energy*, 14(4), pp. 395–399. doi: 10.1080/15435075.2016.1261707.

Garcia-Araya, J. F. *et al.* (2003) 'Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater', *Adsorption*, 9, pp. 107–115.

Gauthier, E. *et al.* (2000) 'Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease', *Environmental Research*, 84(3), pp. 234–246. doi: 10.1006/enrs.2000.4101.

Ge, L. *et al.* (2012) 'Synthesis and Efficient Visible Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of Polymeric g-C₃N₄ Coupled with CdS Quantum Dots', *Journal of Physical Chemistry C*, 116(25), pp. 13708–13714. doi: 10.1021/JP3041692.

Gerba, C. P. and Pepper, I. L. (2015) *Municipal Wastewater Treatment*. 3rd edn, *Environmental Microbiology: Third Edition*. 3rd edn. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-394626-3.00025-9.

Ghaedi, M. *et al.* (2016) 'Adsorption of methyl red onto palladium nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design optimization', *Desalination and Water Treatment*,

57(47), pp. 22646–22654. doi: 10.1080/19443994.2015.1136963.

Ghimire, A. *et al.* (2015) ‘A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products’, *Applied Energy*, 144, pp. 73–95. doi: 10.1016/J.APENERGY.2015.01.045.

Ghosh, D. (2013) ‘Improving the Microbial Production of Biofuels through Metabolic Engineering Dipankar Ghosh Improving the Microbial Production of Biofuels through Metabolic Engineering’.

Gohil, J. M. and Choudhury, R. R. (2018) *Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification, Nanoscale Materials in Water Purification*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0.

Gope, M. and Saha, R. (2021) *Removal of heavy metals from industrial effluents by using biochar, Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/b978-0-12-819671-7.00002-6.

Grangeiro, L. C. *et al.* (2019) ‘New trends in biogas production and utilization’, *Sustainable Bioenergy: Advances and Impacts*, pp. 199–223. doi: 10.1016/B978-0-12-817654-2.00007-1.

Grenda, K. *et al.* (2020) ‘Up-scaling of tannin-based coagulants for wastewater treatment: performance in a water treatment plant’, *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), pp. 1202–1213. doi: 10.1007/s11356-018-2570-5.

Grizzetti, B. *et al.* (2016) ‘Assessing water ecosystem services for water resource management’, *Environmental Science and Policy*, 61, pp. 194–203. doi: 10.1016/j.envsci.2016.04.008.

Gücek, A. *et al.* (2005) ‘Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions.’, *Journal of colloid and interface science*, 286(1), pp. 53–60. doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.012.

Guo, R. (2021) *Cross-border environmental pollution and human health, Cross-Border Resource Management*. doi: 10.1016/b978-0-323-91870-1.00010-0.

Guo, Y. *et al.* (2005) ‘Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions’, *Dyes and Pigments*, 66, pp. 123–128. doi: 10.1016/j.dyepig.2004.09.014.

- Gupta, P. (2018) *General toxicology, Illustrated Toxicology*. doi: 10.1016/b978-0-12-813213-5.00001-8.
- Gupta, R. C. (2012) *Avitrol*. Second Edi, *Veterinary Toxicology*. Second Edi. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-385926-6.00069-7.
- Hamdad, B. and Rahem, A. (2015) *Utilisation du moringa oleifera dans le traitement des eaux*, Université Akli Mohand Oulhadj, Bouira. Université Akli Mohand Oulhadj, Bouira.
- Hamdani, A. *et al.* (2004) 'Caractérisation et traitement par coagulation-décantation d'un effluent de laiterie', *Le Lait*, 84(3), pp. 317–328. doi: 10.1051/LAIT:2004005.
- Hamdaoui, O. (2006) 'Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick', *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), pp. 264–273. doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.062.
- Hargreaves, A. J. *et al.* (2018a) 'Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(2), pp. 393–402. doi: 10.1007/s10098-017-1481-3.
- Hargreaves, A. J. *et al.* (2018b) 'Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater', *Water Research*, 128, pp. 120–128. doi: 10.1016/j.watres.2017.10.050.
- Harmon, S. M. (2015) *The Toxicity of Persistent Organic Pollutants to Aquatic Organisms*, *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-444-63299-9.00018-1.
- Hidayatul, Z. (2018) 'Development of water treatment sachets from the seeds of Moringa Oleifera and activated', *MATTER: International Journal of Science and Technology*, 3(January), pp. 240–252. doi: 10.20319/mijst.2018.33.240252.
- Hock, P. E. and Zaini, M. A. A. (2018) 'Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary', *Acta Chimica Slovaca*, 11(2), pp. 99–106. doi: 10.2478/ACS-2018-0015.
- Hospitalier-Rivillon, J. and Poirier, R. (2008) 'L'eau destinée à la consommation humaine', *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69(3), pp. 496–505. doi: 10.1016/j.admp.2008.06.004.

- Hu, G. *et al.* (2020) ‘Human health risk-based life cycle assessment of drinking water treatment for heavy metal(oids) removal’, *Journal of Cleaner Production*, p. 121980. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121980.
- Hu, H. and Xu, K. (2019) *Physicochemical technologies for HRP and risk control, High-Risk Pollutants in Wastewater*. doi: 10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3.
- Huck, P. and Sozański, M. (2011) ‘Chemical Basis for Water Technology’, *Treatise on Water Science*, 3, pp. 429–469. doi: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00069-5.
- Iftekhhar, S. *et al.* (2018) ‘Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review’, *Chemosphere*, 204, pp. 413–430. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.
- Ijarotimi, O. S., Adeoti, O. A. and Ariyo, O. (2013) ‘Comparative study on nutrient composition, phytochemical, and functional characteristics of raw, germinated, and fermented *Moringa oleifera* seed flour’, *Food Science & Nutrition*, 1(6), pp. 452–463. doi: 10.1002/fsn3.70.
- Inglezakis, V. J., Balsamo, M. and Montagnaro, F. (2020) ‘Liquid-Solid Mass Transfer in Adsorption Systems - An Overlooked Resistance?’, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(50), pp. 22007–22016. doi: 10.1021/acs.iecr.0c05032.
- Ismail, A. F., Khulbe, K. C. and Matsuura, T. (2019) *RO Membrane Fouling, Reverse Osmosis*. doi: 10.1016/b978-0-12-811468-1.00008-6.
- Jayabalan, T. *et al.* (2020) ‘Enhancing biohydrogen production from sugar industry wastewater using metal oxide/graphene nanocomposite catalysts in microbial electrolysis cell’, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), pp. 7647–7655. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.068.
- Jena, P. R., Basu, J. K. and Sirshendu, D. (2004) ‘A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes’, *Chemical Engineering Journal*, 102(3), pp. 267–275. doi: 10.1016/j.cej.2003.12.006.
- Jing, X. *et al.* (2011) ‘Biosorption of Cr (VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom’, *Desalination*, 269(1–3), pp. 120–127. doi: 10.1016/j.desal.2010.10.050.
- Julien, F., Güeroux, B. and Mazet, M. (1994) ‘Comparaison de l’élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d’hydroxyde métallique

- preformes', *Water Research*, 28(12), pp. 2567–2574. doi: 10.1016/0043-1354(94)90075-2.
- Kaiser, S. (2018) 'Grinded Moringa Seeds as Bio-Coagulant Compared with Synthetic Coagulant on the Basis of Turbidity and Color', (November 2017), pp. 0–4.
- Karthickeyan, V. (2019) 'Effect of cetane enhancer on Moringa oleifera biodiesel in a thermal coated direct injection diesel engine', *Fuel*, 235(March 2018), pp. 538–550. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.030.
- Katata-Seru, L. *et al.* (2018) 'Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli', *Journal of Molecular Liquids*, 256, pp. 296–304. doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.093.
- Katayon, S. *et al.* (2006) 'Effects of storage conditions of Moringa oleifera seeds on its performance in coagulation', *Bioresource Technology*, 97(13), pp. 1455–1460. doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.031.
- Kaur, S., Rani, S. and Mahajan, R. K. (2012) 'Congo Red Biowaste Materials as Adsorbents', *Journal of Chemistry*, 2013, p. 12.
- Kebede, T. G. *et al.* (2018) 'Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by Moringa stenopetala seed powder', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), pp. 1378–1389. doi: 10.1016/j.jece.2018.01.012.
- Kecili, R. and Hussain, C. M. (2008) 'Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials', *Nanomaterials in Chromatography*, pp. 89–115. doi: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
- Kleiman, R., Ashley, D. A. and Brown, J. H. (2008) 'Comparison of two seed oils used in cosmetics, moringa and marula', *Industrial Crops and Products*, 28(3), pp. 361–364. doi: 10.1016/j.indcrop.2008.04.003.
- Koohestanian, A., Hosseini, M. and Abbasian, Z. (2008) 'The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water', *Euras. J. Agric. & Environ. Sci*, 4(2), pp. 266–273. Available at: [http://idosi.org/aejaes/jaes4\(2\)/20.pdf](http://idosi.org/aejaes/jaes4(2)/20.pdf).
- Koshani, R., Tavakolian, M. and Van De Ven, T. G. M. (2020) 'Cellulose-based dispersants and flocculants', *Journal of Materials Chemistry B*, 8(46), pp. 10502–10526. doi: 10.1039/d0tb02021d.

- Kosourov, S. *et al.* (2007) 'A comparison of hydrogen photoproduction by sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* under different growth conditions', *Journal of Biotechnology*, 128(4), pp. 776–787. doi: 10.1016/J.JBIOTECH.2006.12.025.
- Kumar, G. *et al.* (2017) 'A comprehensive overview on light independent fermentative hydrogen production from wastewater feedstock and possible integrative options', *Energy Conversion and Management*, 141, pp. 390–402. doi: 10.1016/j.enconman.2016.09.087.
- Kumar, M., Borah, P. and Devi, P. (2020) 'Priority and emerging pollutants in water', *Inorganic Pollutants in Water*, pp. 33–49. doi: 10.1016/b978-0-12-818965-8.00003-2.
- Kumar, P. S. *et al.* (2016) 'Removal of turbidity from washing machine discharge using *Strychnos potatorum* seeds: Parameter optimization and mechanism prediction', *Resource-Efficient Technologies*, 2, pp. S171–S176. doi: 10.1016/j.reffit.2016.09.006.
- Kumar, V., Othman, N. and Asharuddin, S. (2017) 'Applications of Natural Coagulants to Treat Wastewater - A Review', *MATEC Web of Conferences*, 103, pp. 1–9. doi: 10.1051/mateconf/201710306016.
- Kurniawan, S. B. *et al.* (2020) 'Challenges and opportunities of biocoagulant/bioflocculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery', *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(24), pp. 1–33. doi: 10.3390/ijerph17249312.
- Lassoued, A. *et al.* (2017) 'Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method', *Results in Physics*, 7, pp. 3007–3015. doi: 10.1016/j.rinp.2017.07.066.
- Leone, A. *et al.* (2016) 'Moringa oleifera seeds and oil: Characteristics and uses for human health', *International Journal of Molecular Sciences*, 17(12), pp. 1–14. doi: 10.3390/ijms17122141.
- Li, S. and Yang, X. (2016) *Biofuel production from food wastes, Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*. doi: 10.1016/B978-0-08-100455-5.00020-5.
- Liang, L. *et al.* (2019) 'Nutritional compositions of Indian Moringa oleifera seed and antioxidant activity of its polypeptides', *Food Science and Nutrition*, 7(5), pp. 1754–1760. doi: 10.1002/fsn3.1015.
- Litti, Y. V. *et al.* (2021) 'Characteristics of the process of biohydrogen production from

- simple and complex substrates with different biopolymer composition', *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(52), pp. 26289–26297. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.165.
- Loganathan, K., Saththasivam, J. and Sarp, S. (2018) 'Removal of microalgae from seawater using chitosan-alum/ferric chloride dual coagulations', *Desalination*, 433(February), pp. 25–32. doi: 10.1016/j.desal.2018.01.012.
- Łukasiewicz, E. (2016) 'Post-coagulation sludge management for water and wastewater treatment with focus on limiting its impact on the environment', *Economic and Environmental Studies*, 16(04), pp. 831–841.
- Mahmudul, H. M. *et al.* (2021) 'A comprehensive review of the recent development and challenges of a solar-assisted biodigester system', *Science of the Total Environment*, 753. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141920.
- Malik, Q. H. (2018) 'Performance of alum and assorted coagulants in turbidity removal of muddy water', *Applied Water Science*, 8(1), pp. 1–4. doi: 10.1007/s13201-018-0662-5.
- Mameri, I. (2017) *Etude d'adsorption du rouge congo sur charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube*. Université de Bouira.
- Mancini, G., Roccaro, P. and Vagliasindi, F. G. A. (2005) 'Water intended for human consumption - Part II: Treatment alternatives, monitoring issues and resulting costs', *Desalination*, 176(1-3 SPEC. ISS.), pp. 143–153. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.007.
- Mareddy, A. R. (2017) *Impacts on water environment, Environmental Impact Assessment*. doi: 10.1016/b978-0-12-811139-0.00006-2.
- Maria, I. *et al.* (2018) 'Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds', *Journal of Cleaner Production*, 171, pp. 85–97. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.237.
- Matheri, A. N. *et al.* (2020) 'Influence of pyrolyzed sludge use as an adsorbent in removal of selected trace metals from wastewater treatment', *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, p. 100018. doi: 10.1016/j.cscee.2020.100018.
- Mathialagan, T. and Viraraghavan, T. (2005) 'Biosorption of Pentachlorophenol by Fungal Biomass from Aqueous Solutions : a Factorial Design Analysis', *Environmental Technology*, 26, pp. 571–579. doi: 10.1080/09593332608618542.

- McLachlan, D. R. C. (1995) 'Aluminium and the risk for alzheimer's disease', *Environmetrics*, 6(3), pp. 233–275. doi: 10.1002/env.3170060303.
- Meena, M. *et al.* (2018) *Virulence factors and their associated genes in microbes, New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Microbial Genes Biochemistry and Applications*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/B978-0-444-63503-7.00011-5.
- Meher Kotay, S. and Das, D. (2008) 'Biohydrogen as a renewable energy resource- Prospects and potentials', *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), pp. 258–263. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.031.
- Merchán, D. *et al.* (2019) 'Dissolved solids and suspended sediment dynamics from five small agricultural watersheds in Navarre, Spain: A 10-year study', *Catena*, 173(May 2018), pp. 114–130. doi: 10.1016/j.catena.2018.10.013.
- Miller, S. M. *et al.* (2008) 'Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment', *Environment Science and Technology*, 42(12), pp. 498–509. doi: 10.1021/es7025054.
- Mishra, P. *et al.* (2019) 'NiO and CoO nanoparticles mediated biological hydrogen production: Effect of Ni/Co oxide NPs-ratio', *Bioresource Technology Reports*, 5(2017), pp. 364–368. doi: 10.1016/j.biteb.2018.02.004.
- Mofijur, M. *et al.* (2014) 'Properties and use of *Moringa oleifera* biodiesel and diesel fuel blends in a multi-cylinder diesel engine', *Energy Conversion and Management*, 82, pp. 169–176. doi: 10.1016/j.enconman.2014.02.073.
- Mokarram, M., Saber, A. and Sheykhi, V. (2020) 'Effects of heavy metal contamination on river water quality due to release of industrial effluents', *Journal of Cleaner Production*, 277, p. 123380. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123380.
- Monson, P. A. (2012) 'Microporous and Mesoporous Materials Understanding adsorption / desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory', *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, pp. 47–66. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.04.043.
- Moreno, J. and Peinado, R. (2012) 'The Colloidal State', *Enological Chemistry*, pp. 303–321. doi: 10.1016/b978-0-12-388438-1.00018-2.
- Mowla, D., Tran, H. N. and Allen, D. G. (2013) 'A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes', *Biomass and Bioenergy*, 58, pp. 365–

378. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.09.002.

Muralikrishna, I. V and Manickam, V. (2017) 'Chapter One - Introduction', in Muralikrishna, I. V and Manickam, V. B. T.-E. M. (eds) *Environmental Management*. Butterworth-Heinemann, pp. 1–4. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811989-1.00001-4>.

Narassimhan, E. *et al.* (2018) 'Carbon pricing in practice: a review of existing emissions trading systems', *Climate Policy*, 18(8), pp. 967–991. doi: 10.1080/14693062.2018.1467827.

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

Ndabigengesere, A. and Subba Narasiah, K. (1998) 'Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds', *Water Research*, 32(3), pp. 781–791. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00295-9.

Nechifor, G. *et al.* (2013) 'Study of adsorption kinetics and Zeta potential of phosphate and nitrate ions on a cellulosic membrane', *Revue Roumaine de Chimie*, 58, pp. 591–597.

Nemerow, N. L. (2007) 'Removal of suspended solids', *Industrial Waste Treatment*, pp. 53–77. doi: 10.1016/b978-012372493-9/50040-5.

Newsom, S. W. B. (2006) 'Pioneers in infection control: John Snow, Henry Whitehead, the Broad Street pump, and the beginnings of geographical epidemiology', *Journal of Hospital Infection*, 64(3), pp. 210–216. doi: 10.1016/j.jhin.2006.05.020.

Nguyen, P. Q. *et al.* (2018) 'Engineered Living Materials: Prospects and Challenges for Using Biological Systems to Direct the Assembly of Smart Materials', *Advanced Materials*, 30(19), pp. 1–34. doi: 10.1002/adma.201704847.

Niaounakis, M. and Halvadakis, C. P. (2006) 'Physico-Chemical Processes', in *Olive Processing Waste Management*. Elsevier, pp. 139–169.

Niederberger, M. *et al.* (2001) 'An Iron Polyolate Complex as a Precursor for the Controlled Synthesis of Monodispersed Iron Oxide Colloids', *Chemistry of Materials*, 14, pp. 78–82. doi: 10.1021/cm0110472.

Van Niel, E. W. J. *et al.* (2002) 'Distinctive properties of high hydrogen producing

- extreme thermophiles, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and *Thermotoga elfii*', *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11–12), pp. 1391–1398. doi: 10.1016/S0360-3199(02)00115-5.
- van Nieuwenhuijzen, A. F. *et al.* (2004) 'Particle related fractionation and characterisation of municipal wastewater', *Water Science and Technology*, 50(12), pp. 125–132. doi: 10.2166/wst.2004.0704.
- Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017) 'A comparative overview of hydrogen production processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, pp. 597–611. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- Noblecourt, A. *et al.* (2018) 'Hydrogen production by dark fermentation from pre-fermented depackaging food wastes', *Bioresource Technology*, 247, pp. 864–870. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2017.09.199.
- Nonfodji, O. M. *et al.* (2020) 'Performance of Moringa oleifera seeds protein and Moringa oleifera seeds protein-polyaluminum chloride composite coagulant in removing organic matter and antibiotic resistant bacteria from hospital wastewater', *Journal of Water Process Engineering*, 33(September 2019). doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101103.
- Oh, Y. K. *et al.* (2013) *Metabolic Engineering of Microorganisms for Biohydrogen Production*. 1st edn, *Biohydrogen*. 1st edn. Elsevier B.V. doi: 10.1016/B978-0-444-59555-3.00003-9.
- Okuda, T. *et al.* (1999) 'Improvement of extraction method of coagulation active components from Moringa oleifera seed', *Water Research*, 33(15), pp. 3373–3378. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00046-9.
- Okuda, T. *et al.* (2001) 'Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in Moringa oleifera seeds', *Water Research*, 35(3), pp. 830–834. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00296-7.
- Olatunji, M A *et al.* (2015) 'INFLUENCE OF ADSORPTION PARAMETERS ON CESIUM UPTAKE FROM AQUEOUS SOLUTIONS-A BRIEF REVIEW'. doi: 10.1039/C5RA10598F.
- Oliveira, J. T. A. *et al.* (1999) 'Compositional and nutritional attributes of seeds from the multiple purpose tree Moringa oleifera Lamarck', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(6), pp. 815–820. doi: 10.1002/(SICI)1097-

0010(19990501)79:6<815::AID-JSFA290>3.0.CO;2-P.

Ondarza, P. M. *et al.* (2019) 'Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization', *Science of the Total Environment*, 649, pp. 1029–1037. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.383.

Othmani, B., Rasteiro, M. G. and Khadhraoui, M. (2020) 'Toward green technology: a review on some efficient model plant-based coagulants/flocculants for freshwater and wastewater remediation', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(5), pp. 1025–1040. doi: 10.1007/s10098-020-01858-3.

Pachapur, V. L. *et al.* (2019) 'Seed pretreatment for increased hydrogen production using mixed-culture systems with advantages over pure-culture systems', *Energies*, 12(3), pp. 1–26. doi: 10.3390/en12030530.

Pal, P. (2015) *Chemical Treatment Methods in Arsenic Removal, Groundwater Arsenic Remediation*. doi: 10.1016/b978-0-12-801281-9.00002-3.

Pan, S. Y. *et al.* (2021) 'Anaerobic co-digestion of agricultural wastes toward circular bioeconomy', *iScience*, 24(7), p. 102704. doi: 10.1016/j.isci.2021.102704.

Park, J. G. *et al.* (2018) 'Control of accumulated volatile fatty acids by recycling nitrified effluent', *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 16(1), pp. 19–25. doi: 10.1007/s40201-018-0291-9.

Parthiba Karthikeyan, O. *et al.* (2018) 'Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review', *Bioresource Technology*, 249, pp. 1025–1039. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.105.

Patel, H. and Vashi, R. T. (2015) 'Use of Naturally Prepared Coagulants for the Treatment of Wastewater from Dyeing Mills', *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*, pp. 147–158. doi: 10.1016/b978-0-12-802326-6.00006-x.

Pavithra, K. G. *et al.* (2019) 'Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75(March), pp. 1–19. doi: 10.1016/j.jiec.2019.02.011.

Penniston, J. and Gueguim Kana, E. B. (2018) 'Impact of medium pH regulation on biohydrogen production in dark fermentation process using suspended and immobilized microbial cells', *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 32(1), pp. 204–212. doi: 10.1080/13102818.2017.1408430.

- Pereira, F. *et al.* (2015) 'Moringa oleifera as Sustainable Source for Energetic Biomass', *International Journal of Chemistry*, 7(2), p. 177. doi: 10.5539/ijc.v7n2p177.
- Pike, J. *et al.* (2006) 'Formation of Stable Cu₂O from Reduction of CuO Nanoparticles', *Applied Catalysis A: General*, 303, pp. 273–277. doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.008.
- Primack, R. B. and Morrison, R. A. (2013) 'Extinction, Causes of', *Encyclopedia of Biodiversity: Second Edition*, 3, pp. 401–412. doi: 10.1016/B978-0-12-384719-5.00050-2.
- Pyzik, A. *et al.* (2018) 'Comparative analysis of deep sequenced methanogenic communities: identification of microorganisms responsible for methane production', *Microbial Cell Factories*, 17(1), p. 197. doi: 10.1186/s12934-018-1043-3.
- Quesada, H. B. *et al.* (2019) 'Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of Moringa oleifera Lam . seed husks', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(10), pp. 3147–3157. doi: 10.1002/jctb.6121.
- Raffaello Cossu, Hans-Jürgen Ehrig and Aldo Muntoni (2013) 'PHYSICAL-CHEMICAL LEACHATE TREATMENT'.
- Rakshit, A. K., Naskar, B. and Moulik, S. P. (2021) 'Stability of hydrophobic colloids: Perspectives and current opinion', *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(4), pp. 503–513. doi: 10.1080/01932691.2019.1700133.
- Rama Krichna Srinivas, C., Kishore, M. and Sekharao, K. S. (2014) 'Adsorption model for the removal of Cu (II) from aqueous solution using agri-byproduct activated carbon', *International Journal of engineering research-online*, 2(4).
- Ramírez-Morales, J. E. *et al.* (2015) 'Simultaneous production and separation of biohydrogen in mixed culture systems by continuous dark fermentation', *Water Science and Technology*, 71(9), pp. 1271–1285. doi: 10.2166/wst.2015.104.
- Ranade, V. V. and Bhandari, V. M. (2014) *Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse-Past, Present and Future, Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-099968-5.00014-3.
- Ravikumar, K. *et al.* (2007) 'Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent', *Dyes and Pigments*, 72, pp. 66–74. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.07.018.
- Razis, A. F. A., Ibrahim, M. D. and Kntayya, S. B. (2014) 'Health benefits of Moringa

- oleifera', *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 15, pp. 8571–8576. doi: 10.7314/APJCP.2014.15.20.8571.
- Dos Reis, M. J. *et al.* (2004) 'Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), pp. 487–492. doi: 10.1016/J.JPCS.2003.09.020.
- Roccaro, P., Mancini, G. and Vagliasindi, F. G. A. (2005) 'Water intended for human consumption - Part I: Compliance with European water quality standards', *Desalination*, 176(1-3 SPEC. ISS.), pp. 1–11. doi: 10.1016/j.desal.2004.11.010.
- Rosenwinkel, K. H. *et al.* (2001) 'Suspended solids from industrial and municipal origins', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 50(2), pp. 135–142. doi: 10.1006/eesa.2001.2082.
- Rosman, N. *et al.* (2018) 'Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue', *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, pp. 236–260. doi: 10.1016/j.jcis.2018.07.118.
- Sakhi, D. *et al.* (2020) 'Optimization of the treatment of a real textile wastewater by coagulation– flocculation processes using central composite design', *Desalination and Water Treatment*, 196, pp. 33–40. doi: 10.5004/dwt.2020.25929.
- El Samrani, A. G., Lartiges, B. S. and Villiéras, F. (2008) 'Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization', *Water Research*, 42(4–5), pp. 951–960. doi: 10.1016/j.watres.2007.09.009.
- Sangita, S., Nayak, N. and Panda, C. R. (2017) 'Extraction of aluminium as aluminium sulphate from thermal power plant fly ashes', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(9), pp. 2082–2089. doi: 10.1016/S1003-6326(17)60231-0.
- Saranya, P., Ramesh, S. T. and Gandhimathi, R. (2014) 'Effectiveness of natural coagulants from non-plant-based sources for water and wastewater treatment—a review', *Desalination and Water Treatment*, 52(31–33), pp. 6030–6039. doi: 10.1080/19443994.2013.812993.
- Saravanan, A. *et al.* (2021) 'Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development', *Chemosphere*, 280, p. 130595. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130595.

- Saritha, V., Srinivas, N. and Srikanth Vuppala, N. V. (2017) 'Analysis and optimization of coagulation and flocculation process', *Applied Water Science*, 7(1), pp. 451–460. doi: 10.1007/s13201-014-0262-y.
- Sarrai, A. E. *et al.* (2016) 'Using central composite experimental design to optimize the degradation of Tylosin from aqueous solution by Photo-Fenton reaction', *Materials*, 9(6). doi: 10.3390/ma9060428.
- Seol, E. *et al.* (2008) 'Comparison of hydrogen-production capability of four different Enterobacteriaceae strains under growing and non-growing conditions', *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19), pp. 5169–5175. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.007.
- Shah, S. (2014) *Hydrogen production processes from biomass*.
- Sharma, R. K., Gulati, S. and Puri, A. (2014) *Green Chemistry Solutions to Water Pollution, Water Reclamation and Sustainability*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-411645-0.00003-1.
- Shortle, J. S. and Braden, J. B. (2013) *Economics of Nonpoint Pollution*. 1st edn, *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics*. 1st edn. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-375067-9.00028-0.
- Show, K.-Y., Yan, Y. and Lee, D.-J. (2019) *Bioreactor and Bioprocess Design for Biohydrogen Production, Biohydrogen*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/b978-0-444-64203-5.00016-2.
- Sindhu, R. *et al.* (2019) *Agroresidue-based biorefineries, Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts: Technology, Advances, Life Cycle Assessment, and Economics*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-818996-2.00011-9.
- Sinha, P. and Pandey, A. (2011) 'An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), pp. 7460–7478. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.03.077.
- Sivakumar, M., Jones, B. G. and Yang, S.-Q. (2020) *Chapter 3 - Water quality considerations: from catchment to coastal reservoir, Sustainable Water Resource Development Using Coastal Reservoirs*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-818002-0.00003-4.
- Song, Z. X. *et al.* (2012) 'Effect of microwave irradiation pretreatment of cow dung compost on bio-hydrogen process from corn stalk by dark fermentation', *International*

- Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), pp. 6554–6561. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.01.121.
- Sood, S. *et al.* (2011) *Inoculum Preparation*. Second Edi, *Comprehensive Biotechnology, Second Edition*. Second Edi. Elsevier B.V. doi: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00090-8.
- Sorokhaibam, L. G. and Ahmaruzzaman, M. (2014) *Phenolic Wastewater Treatment: Development and Applications of New Adsorbent Materials, Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-099968-5.00008-8.
- Sun, H. *et al.* (2019) ‘ScienceDirect The influence of particle size and concentration combined with pH on coagulation mechanisms’, *Journal of Environmental Sciences*, 82, pp. 39–46. doi: 10.1016/j.jes.2019.02.021.
- Sunyoto, N. M. S. *et al.* (2016) ‘Effect of biochar addition on hydrogen and methane production in two-phase anaerobic digestion of aqueous carbohydrates food waste’, *Bioresource Technology*, 219, pp. 29–36. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.07.089.
- Theodoro, J. D. P. *et al.* (2013) ‘Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water’, 2(3), pp. 55–62. Available at: www.seipub.org/papt.
- Thommes, M. *et al.* (2015) ‘Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)’, *Pure and Applied Chemistry*, 87, pp. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- Tran, H. N. *et al.* (2017) ‘Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review’, *Water Research*, 120, pp. 88–116. doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- Turner, R. K. (2014) ‘Water Pollution’, *The Valuation of Social Cost*, pp. 97–119.
- Ueda Yamaguchi, N. *et al.* (2021) ‘A review of Moringa oleifera seeds in water treatment: Trends and future challenges’, *Process Safety and Environmental Protection*, 147(April), pp. 405–420. doi: 10.1016/j.psep.2020.09.044.
- Uphadek, B. *et al.* (2018) ‘Moringa Oleifera As a Pharmaceutical Excipient’, *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 10(2), p. 13. doi: 10.22159/ijcpr.2018v10i2.25883.
- Valenga, M. G. P. *et al.* (2019) ‘Agro-industrial waste and Moringa oleifera leaves as antioxidants for biodiesel’, *Industrial Crops and Products*, 128(August 2018), pp. 331–

337. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.11.031.

Valérie MOUTON - CHAZEL (1994) *ANALYSE DES PROCESSUS D'ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE - GAZ PAR L'ETUDE DU PHENOMENE DE POLARISATION*.

Varjani, S. *et al.* (2020) *Current developments in biotechnology and bioengineering : resource recovery from wastes*.

Večeř, M. and Pospíšil, J. (2012) 'Stability and rheology of aqueous suspensions', *Procedia Engineering*, 42(October), pp. 1720–1725. doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.564.

Velázquez-Zavala, M. *et al.* (2016) 'Moringa (*Moringa oleifera* Lam.): Potential uses in agriculture, industry and medicine', *Revista Chapingo, Serie Horticultura*, 22(2), pp. 95–116. doi: 10.5154/r.rchsh.2015.07.018.

Vijayaraghavan, G., Sivakumar, T. and Kumar, V. (2011) 'Application of Plant Based Coagulants for Waste Water Treatment', *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, 1(1), pp. 88–92.

Vogel, K. E. (2006) 'Chapter 14 Biological treatment 14.1', *Wetland Systems to Control Urban Runoff*, 100, pp. 81–83. doi: 10.1016/B978-0-444-52734-9.50017-7.

Waller, W. T. and Allen, H. J. (2008) 'Acute and Chronic Toxicity', *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, pp. 32–43. doi: 10.1016/B978-008045405-4.00368-2.

Wang, A. *et al.* (2011) 'Integrated hydrogen production process from cellulose by combining dark fermentation, microbial fuel cells, and a microbial electrolysis cell', *Bioresource Technology*, 102(5), pp. 4137–4143. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2010.10.137.

Wang, J. and Guo, X. (2020) 'Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods', *Journal of Hazardous Materials*, 390, p. 122156. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

Wang, M., Liu, G. and Wang, X. (2021) 'Wastewater post-coagulation sludge recycled as a multifunctional adsorbent via pyrolysis enhanced in carbon dioxide (CO₂)', *Chemosphere*, (August), p. 132964. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132964.

Wang, S. *et al.* (2021) 'Slurry treatment for shield tunnelling and waste slurry recycling', in *Shield Tunnel Engineering*. Elsevier, pp. 491–521. doi: 10.1016/B978-0-12-823992-6.00010-2.

Ward, J. S. T. *et al.* (2020) 'Large-scale survey of seasonal drinking water quality in

- Malawi using in situ tryptophan-like fluorescence and conventional water quality indicators', *Science of the Total Environment*, 744, p. 140674. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140674.
- Wasewar, K. L., Singh, S. and Kansal, S. K. (2020) *Process intensification of treatment of inorganic water pollutants, Inorganic Pollutants in Water*. INC. doi: 10.1016/b978-0-12-818965-8.00013-5.
- Webb, P. A. (2003) 'Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis'.
- Wei, H. *et al.* (2018) *Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review, Water Research*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.watres.2018.07.029.
- WELTE, B. (2017) 'Eaux destinées à la consommation humaine', *Techniques de l'ingénieur*, 2.
- Wibowo, N. and Nurcahyo, R. (2021) 'Environmental awareness factor of used cell phones', *Global Journal of Environmental Science and Management*, 0(1), pp. 101–116. doi: 10.22034/gjesm.2022.01.08.
- Wilhelm, F. M. (2009) 'Pollution of Aquatic Ecosystems I', *Encyclopedia of Inland Waters*, pp. 110–119. doi: 10.1016/B978-012370626-3.00222-2.
- WOH (2006) 'A compendium of standards for wastewater reuse in the Eastern Mediterranean Region World Health Organization Regional Office for the Eastern Mediterranean Regional Centre for Environmental Health Activities CEHA', *World Health Organization*, p. 19. Available at: <http://applications.emro.who.int/dsaf/dsa1184.pdf>.
- Woodard & Curran, Inc. (2006) 'Methods for Treating Wastewaters from Industry', *Industrial Waste Treatment Handbook*, pp. 149–334. doi: 10.1016/B978-075067963-3/50009-6.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. and Juang, R. S. (2010) 'Kinetics of Color Removal by Adsorption from Water Using Activated Clay', *Environmental Technology*, 22, pp. 721–729. doi: 10.1080/09593332208618235.
- Yang, G. and Wang, J. (2018) 'Kinetics and microbial community analysis for hydrogen production using raw grass inoculated with different pretreated mixed culture', *Bioresource Technology*, 247, pp. 954–962. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2017.09.041.

- Yang, T. and Lua, A. C. (2003) 'Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation', *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, pp. 408–417. doi: 10.1016/S0021-9797(03)00689-1.
- Yang, Z. *et al.* (2011) 'Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants', *Chemical Engineering Journal*, 172(1), pp. 287–295. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.106.
- Yang, Z., Gao, B. and Yue, Q. (2010) 'Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al₂(SO₄)₃ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment', *Chemical Engineering Journal*, 165(1), pp. 122–132. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.076.
- Yargeau, V. (2012) 'Water and wastewater treatment: Chemical processes', *Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment*, 1854, pp. 390–405. doi: 10.1533/9780857096463.3.390.
- Yin, C. (2010) 'Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment', *Process Biochemistry*, 45, pp. 1437–1444. doi: 10.1016/j.procbio.2010.05.030.
- Yusoff, M. A. M., Lee, C. W. and Bong, C. W. (2019) 'Analysis of water treatment by *Moringa oleifera* bioflocculant prepared via supercritical fluid extraction', *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(4), pp. 2995–3002. doi: 10.15244/pjoes/92119.
- Zagrodnik, R. and Łaniecki, M. (2017) 'Hydrogen production from starch by co-culture of *Clostridium acetobutylicum* and *Rhodobacter sphaeroides* in one step hybrid dark- and photofermentation in repeated fed-batch reactor', *Bioresource Technology*, 224, pp. 298–306. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.10.060.
- Zaharia, C. and Suteu, D. (2016) 'Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview', *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, pp. 55–86.
- Zainuri, M. (2017) 'Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges', *Materials Science and Engineering*. doi: 10.1088/1757-899X/196/1/012008.
- Zheng, H. *et al.* (2017) 'Effect of the cationic block structure on the characteristics of sludge flocs formed by charge neutralization and patching', *Materials*, 10(5), p. 487. doi:

10.3390/ma10050487.

ANNEXE A

1. Courbes d'étalonnage**1.1 Courbe d'étalonnage des protéines**

Le dosage des protéines a été effectué selon la méthode de Bradford (1976). Les données de la courbe d'étalonnage sont illustrées dans le tableau 1.

Tableau 1 Données de la courbe d'étalonnage des protéines.

[C _{BSA}] (mg/L)	0	200	400	600	800	1000
Abs	0	0.139	0.317	0.348	0.458	0.592

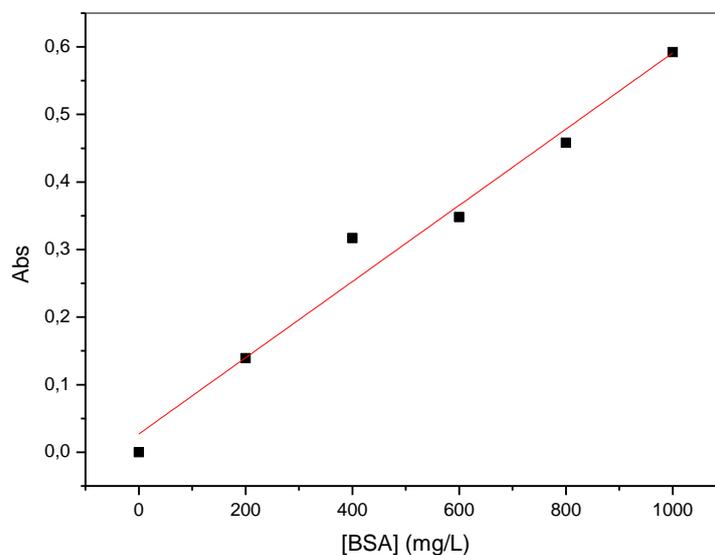


Figure 1 Courbe d'étalonnage des protéines (Absorbance vs. Concentration de BSA).

1.2 Courbe d'étalonnage des carbohydrates

La courbe d'étalonnage des carbohydrates a été élaborée en variant la concentration du glucose de 0.1 mg/L à 0.5 mg/L et en lisant l'absorbance correspondante.

Tableau 2 Données de la courbe d'étalonnage des sucres totaux (carbohydrates).

[C _{Glucose}] (mg/L)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Abs	0	0.54	1.142	1.29	1.8	2.58

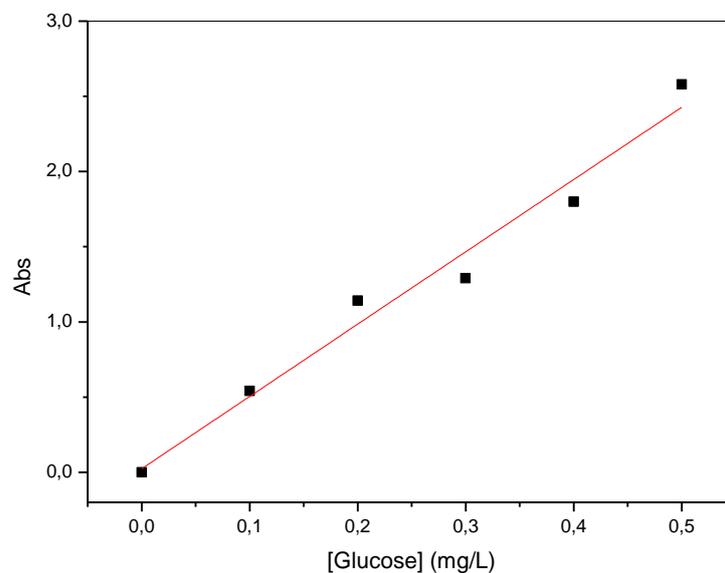


Figure 2 Courbe d'étalonnage des carbohydrates (Absorbance vs. Concentration de glucose).

1.3 Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B

Tableau 3 Données de la courbe d'étalonnage de la Rhodamine B.

[C _{RhB}] (mg/L)	0	20	30	40	50	60
Abs	0	0,049	0,078	0,097	0,137	0,157

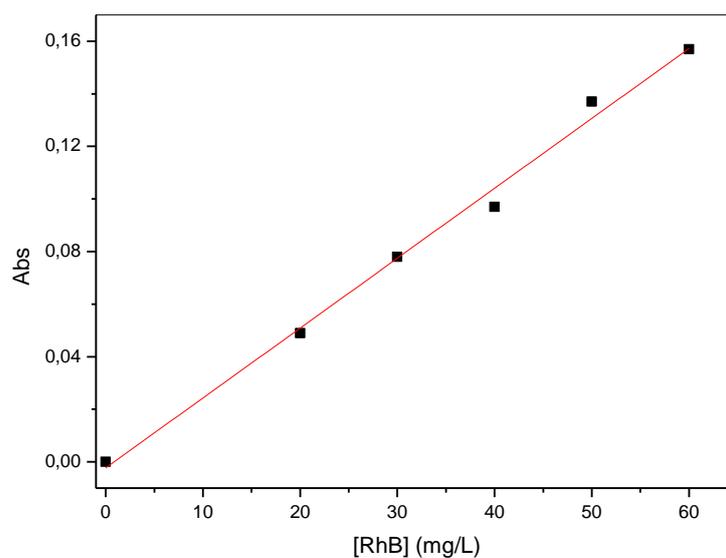


Figure 3 Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B.

1.3 Courbe d'étalonnage du Rouge de méthyle

Tableau 4 Données de la courbe d'étalonnage du Rouge de méthyle en milieu acide.

[C _{RM}] (mg/L)	0	5	10	15	20	25
Abs	0	0.221	0.381	0.633	1.049	1.33

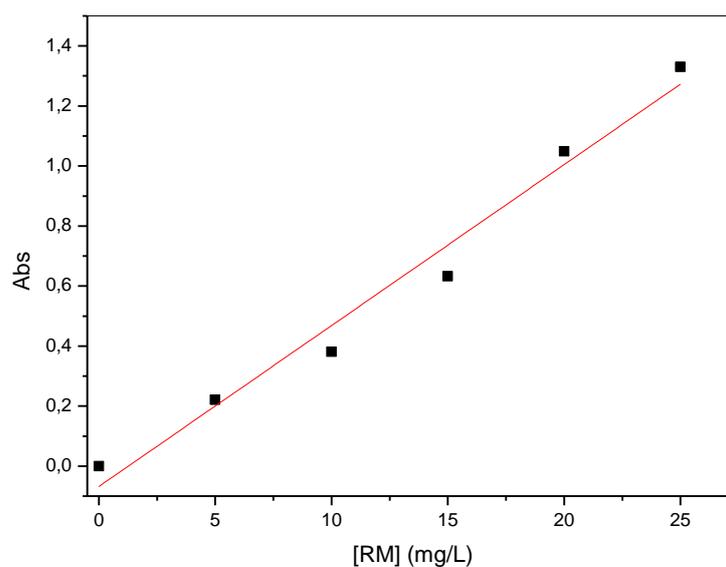
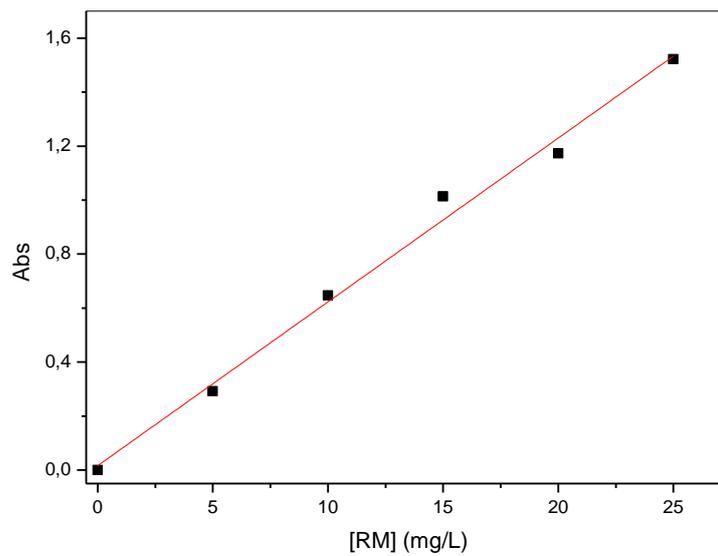


Figure 4 Courbe d'étalonnage du Rouge de méthyle en milieu acide.

Tableau 5 Données de la courbe d'étalonnage du Rouge de méthyle en milieu basique.

[C _{RM}] (mg/L)	0	5	10	15	20	25
Abs	0	0.292	0.647	1.014	1.173	1.522

**Figure 5** Courbe d'étalonnage du Rouge de méthyle en milieu basique.

ANNEXE B

1. Production scientifique

Journal of Water Process Engineering 37 (2020) 101521



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Water Process Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jwpe

Combined natural/chemical coagulation and membrane filtration for wood processing wastewater treatment

Raouf Bouchareb^{a,c}, Kerroum Derbal^b, Yasin Özyay^c, Zeynep Bilici^c, Nadir Dizge^{c,*}^a Department of Environmental Engineering, Process Engineering Faculty, Sidi Boumedjer University, Constantine, 25000, Algeria^b Department of Process Engineering, National Polytechnic School of Constantine, Constantine, 25000, Algeria^c Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin, 33345, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

Moringa oleifera powder
 Natural coagulation
 Chemical coagulation
 Wood processing wastewater
 Membrane filtration

ABSTRACT

In this study, a wide range of inorganic and organic coagulants such as alum ($Al_2(SO_4)_3$), iron(III) chloride ($FeCl_3$), polyaluminium chloride (PAC), and processed Moringa Oleifera powder (PMOP) supported with membrane process were applied for wood processing wastewater treatment. Several parameters were investigated in the first stage of wastewater treatment, in terms of turbidity, chemical oxygen demand (COD), and colour removal, as coagulant dosage and pH variation. The optimum results for chemical coagulation were obtained for the use of alum at 500 mg/L dosage at pH = 7, where turbidity was removed by 99.5 %, COD reduced by 89.8 %, and colour declined to 51.1 % of their initial values. Besides, the natural coagulant results were as good as chemical ones and turbidity, COD, and colour were reduced to 98.9 %, 84.7 % and 73.7 %, respectively, for 2000 mg/L of PMOP concentration. The final water quality was assessed after membrane filtration. A series of different membranes such as UP150, UP005, NF270, and NF90 were tested for different operating pressures. An operating pressure of 20 bar for NF90 membrane filtration supplied the best water quality for both chemical and natural coagulation pre-treatments. Combined process with chemical coagulation and nanofiltration removed turbidity to 99.9 %, COD to 99.5 %, and colour to 99.4 % when alum was used for the pre-treatment. Moreover, for PMOP usage combined with NF90 at 20 bar of pressure, the final obtained water characteristics in terms of turbidity, COD, and colour were decreased to 99.6 %, 93.0 %, and 99.5 %, respectively.

1. Introduction

Increasing water utilization with socioeconomic expansion and population growth plus shrinking water availability due to climatic and anthropogenic changes have carried out conflict-laden issues of water resources allocation [1,2]. Therefore, water resources management has become a challenging task. With the enormous industry development speed, most of the planet water is used by the industry [3].

In the last decade, the wood industry has known phenomenal growth in worldwide in particular, the production of laminated flooring, melamine-faced medium density fibreboard (MDF), particle-board (PB), front panels, painted panels, and door skin. These products require the use of large quantities of water. In a typical wood process facility, more than 300 m³ of water is used in just one day [4]. The water is used for wood chips wetting in the lifting unit. Wastewater

generated from wood processing industries has got harmful effects on the aquatic environment due to important concentrations of dangerous chemicals. These chemicals are characterized by their high chemical oxygen demand (COD) and colour values. Reactive dyes and persistent organic chemicals that are the dominant pollutant of such wastewater are very common in the wood industries [5]. Those chemicals in the coloured wastewater can have serious effects on the exposed environment in many rivers and shipping canal. The features of the generated wastewater from a wood processing industry are very high where chemical oxygen demand (COD) is more than 10,000 mg/L, pH between 5.5 and 6.5, total solids (TS) are 2.52 g/L and the turbidity is 2400–2800 NTU [4]. Furthermore, the biodegradation of the dye agents containing in wood industry wastewater is not effective as their molecular structure is complicated. Consequently, the degradation of such coloured and toxic substances in wastewater is a significant processing

Abbreviations: COD, Chemical oxygen demand; NF, Nanofiltration; NF270, Nanofiltration 270; NF90, Nanofiltration 90; TA, Partial alkalinity; PAC, Polyaluminium chloride; PMOP, Processed Moringa Oleifera powder; TMP, Transmembrane pressure; TAC, Total alkalinity; TS, Total solids; TVS, Total volatile solids; UF, Ultrafiltration; UP150, Ultrafiltration 150; UP005, Ultrafiltration 005

* Corresponding author.

E-mail address: ndizge@mersin.edu.tr (N. Dizge).<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101521>Received 2 May 2020; Received in revised form 4 June 2020; Accepted 8 July 2020
2214-7144/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

RESEARCH ARTICLE

Effective Treatment of Chocolate Industry Effluent Using Waste from Biocosmetic Industry

Raouf Bouchareb, Kerroum Derbal,* Assia Yelfouf, Dounia Ben Diaf, Esma Mahfouf Bouchareb, and Nadir Dizge

The revaluation of industrial wastes has great environmental benefits. Bio-cosmetic industry has known huge success worldwide and eventually large amounts of wastes are produced. A bio-cosmetic industrial waste (BCIW) was experimentally evaluated for its efficiency compared to *Moringaoleifera* seeds powder (MOSP) and aluminum sulfate (alum) coagulants to treat chocolate industry wastewater (CIWW). Confectionery industrial wastewater is commonly defined by high turbidity, chemical oxygen demand (COD), total solids, total volatile solids, and carbohydrates that may cause detrimental environmental pollution if discharged directly. *M.oleifera* seeds are largely studied by several researchers and alum is widely used in the industrial wastewater treatment due to its performance and low price. However, industrial bio-cosmetic waste has never been used as a coagulant in previous studies. In this study, the removal of turbidity and COD from CIWW is investigated in relation to coagulant concentration and coagulation pH. It is found that the industrial waste performs better than MOSP and alum in removing turbidity and COD. The results show that BCIW removes more than 99% turbidity and over 87% COD at optimal treatment conditions of coagulant concentration and pH. The findings suggest that the BCIW has the potential to be utilized as a bio-coagulant for treating CIWW.

1. Introduction

In the last decades, chocolate production has enormously increased in the world, where in 2019, more than 4 824 000 tons of cocoa were designated for the chocolate industry.^[1] A typical chocolate factory generates ≈6000 L of wastewater per day.^[2] Chocolate wastewater is a thick and viscous brown liquid that comprises large colloidal organic and inorganic particles.^[3] Although chocolate wastewater is considered as non-toxic industrial wastewater with a pleasant odor, high turbidity and chemical oxygen demand (COD) can cause substantial environmental pollution if the chocolate effluent is discharged without treatment.^[4] The huge amount of chocolate industry wastewater (CIWW) produced every year necessitates appropriate wastewater management to protect the environment and the industry's sustainability.

The most common methods for chocolate wastewater are mechanical pre-treatment, anaerobic, and aerobic biological treatments, followed by coagulation/flocculation.^[5] The coagulation/flocculation process usually aims at suspending solids removal along with other toxic materials from wastewater.^[6,6] Coagulation/flocculation is considered a fundamental process in wastewater treatment because of its efficiency in turbidity elimination and reducing COD.^[6] Many studies have been conducted over the past years using commercial chemical-based coagulants, namely alum, poly-aluminum chloride, and iron(III) chloride, to treat chocolate facility effluent and aid preserve the environment and ecosystem from food industry pollution.^[6–9] Although alum coagulant is an effective coagulant for chocolate and most industrial wastewater,^[10] the produced sludge is reported to be a harmful waste that requires costly disposal.^[4] In addition to their harm to the environment,^[11,12] chemical coagulants are comparatively expensive resulting in high wastewater treatment costs. Consequently, ecologists are looking for different coagulants from a natural source as starch,^[13] cactus,^[14] okra,^[15] *Gossypium herbaceum*,^[16] and *M. oleifera*,^[6,17] which can be utilized as efficient coagulants for industrial wastewater treatment with inferior operational costs and less environmental impacts.^[6]

Moringa oleifera seeds have been used as natural coagulant and have proven to be efficient bio-coagulant for different in-

R. Bouchareb, E. Mahfouf Bouchareb
 Environmental Department Engineering
 Process Engineering Faculty
 Saleh Boubnider University
 Constantine 25000, Algeria

K. Derbal
 Process Engineering Department
 National Polytechnic School of Constantine
 Constantine 25000, Algeria
 E-mail: derbal_kerroum@yahoo.fr; kerroum.derbal@enp-constantine.dz

R. Bouchareb, A. Yelfouf, D. B. Diaf, E. Mahfouf Bouchareb
 Engineering Department
 National High School of Biotechnology Toufik Khaznadar
 Constantine 25000, Algeria

N. Dizge
 Department of Environmental Engineering
 Mersin University
 Mersin 33343, Turkey

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/clean.202100033>

DOI: 10.1002/clean.202100033

Optimization of active coagulant agent extraction method from Moringa Oleifera seeds for municipal wastewater treatment

Raouf Bouchareb^{a,b}, Kerroum Derbal^{b,*} and Abderrezzak Benalia^{a,c}

^a Environmental Department Engineering, Process Engineering Faculty, Saleh Boubnider University, Constantine, 25000, Algeria

^b Process Engineering Department, National Polytechnic School of Constantine, Constantine, 25000, Algeria

^c Higher Normal School of Constantine, Constantine, 25000, Algeria

*Corresponding author. E-mail: derbal_kerroum@yahoo.fr

 RB, 0000-0001-5375-8163; KD, 0000-0002-2885-8178

ABSTRACT

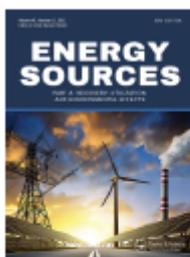
An enhanced and different method for the active coagulant agent extraction from Moringa Oleifera seeds powder (MOSP) was established and compared to the conventional extraction method in distillate water. In the improved method, MOSP were extracted using sodium chloride as solvent at different concentrations to extract more coagulant agent from Moringa Oleifera and enhance coagulation activity. In this study, MOSP were initially processed and oil content was removed to minimize coagulant concentration usage (MOSP-EO). Moringa Oleifera seeds powder was characterized by both X-ray and FTIR analysis. Ultrasound treatment as well was considered as an additional treatment for MOSP-EO to investigate its effect on coagulant agent extraction process improvement. Coagulation/flocculation experiments were conducted to assess coagulant extraction performance realized through various conditions. The effect of coagulant dosage, solvent concentration and ultrasound exposition duration were investigated for a real effluent of municipal wastewater treatment. Among the three studied NaCl concentrations, 1.0 M was found to be the best solvent concentration for high turbidity removal of more than 97% using 140 mg/L of MOSP-EO compared to extraction in distillate water 88% using 170 mg/L of the same coagulant. NaCl 1.0 M demonstrated the best performance in biochemical oxygen demand (BOD₅) removal as well, where more than 98% of municipal wastewater initial BOD₅ was eliminated. Mixing MOSP-EO assisted with ultrasound waves at different treatment periods did decrease the active coagulant agent extraction and thus showed its inconvenient for Moringa Oleifera coagulation activity usage.

Key words: coagulant agent extraction, coagulation activity, Moringa Oleifera, municipal wastewater, sodium chloride, turbidity

HIGHLIGHTS

- Application of different methods to extract active coagulant agent from Moringa Oleifera seeds.
- Biodegradable natural coagulant for municipal wastewater treatment.
- Use of physicochemical treatment process instead of biological treatment system.
- High performance of Moringa Oleifera seeds in municipal wastewater treatment.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence (CC BY 4.0), which permits copying, adaptation and redistribution, provided the original work is properly cited (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects



ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/ueso20>

Application of nanotechnology in anaerobic digestion for biohydrogen production improvement from natural coagulation/flocculation sludge using metallic oxide nanoparticles

Raouf Bouchareb, Kerroum Derbal, Yasin Ozay, Chahrazed Niboucha, Maroua Bouti, Esma Mahfouf Bouchareb & Nadir Dizge

To cite this article: Raouf Bouchareb, Kerroum Derbal, Yasin Ozay, Chahrazed Niboucha, Maroua Bouti, Esma Mahfouf Bouchareb & Nadir Dizge (2022) Application of nanotechnology in anaerobic digestion for biohydrogen production improvement from natural coagulation/flocculation sludge using metallic oxide nanoparticles, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44:3, 8184-8197, DOI: [10.1080/15567036.2022.2120931](https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2120931)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2120931>



Published online: 06 Sep 2022.



[Submit your article to this journal](#)



Article views: 20



[View related articles](#)



[View Crossmark data](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ueso20>



Contents lists available at ScienceDirect

Cleaner Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clce

Uptake of Methyl Red dye from aqueous solution using activated carbons prepared from *Moringa Oleifera* shells



Amel Khalifaoui^a, Esmâ Mahfouf Bouchareb^{a,b,c}, Kerroum Derbal^{c,d}, Souheila Boukhaloua^b, Bouchra Chahbouni^b, Raouf Bouchareb^{a,b,d,*}

^a Environmental Department Engineering, Process Engineering Faculty, Salah Boudrider University, Constantine 25000, Algeria

^b Process Engineering Department, National High School of Biotechnology Toufik Khazmalaf, Constantine 25000, Algeria

^c Laboratory of Process Engineering for Sustainable Development and Health Products (GPDDPS), National Polytechnic School of Constantine, Department of Process Engineering, Constantine 25000, Algeria

^d Process Engineering Department, National Polytechnic School of Constantine, Constantine 25000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Methyl red
Dye removal
Adsorption
Moringa Oleifera shells
Calcination temperature

ABSTRACT

The present work was successfully designed to prepare effective adsorbents from *Moringa oleifera* shells (PMOS) and chemically activated by zinc chloride ($ZnCl_2$) and calcined at different temperatures as 200, 300, 400 and 500 °C, for methyl red (MR) dye removal. Thereafter, the prepared materials were characterized using diverse analytical techniques as SEM, FTIR, XRD and BET. The results showed that the activated carbon prepared at 500 °C had a larger specific surface area (610.031 m²/g) compared to its original precursor (only 3.16 m²/g) or even the rest of prepared adsorbents. The maximum MR sorption capacity of the PMOS of 500 °C was the highest as much as 28.67 mg/g at ambient temperature.

The sorption capacity of raw *M. oleifera* shells and the tests of calcination effect of this material on the improvement of their capacity were studied in batch system by varying operating conditions such as: contact time, dye concentration, adsorbent dose, pH and temperature. The results confirmed that PMOS calcined at 500 °C with 1.0 g/L of dose and in acidic to neutral media at 25 °C, gives the most significant elimination rate (25.46 mg/g). Thermodynamic study shows that the retention of MR is an exothermic physisorption using PMOS calcined at 200 and 300 °C. Unlike materials calcined at 400 and 500 °C, the process was exothermic chemisorption.

In addition, adsorption isotherms and kinetics were studied using experimental data fitting to further understand and describe the dynamic equilibrium, dynamic kinetics, and mechanism of MR adsorption onto the calcined materials. As compared to Freundlich isotherm model, the Langmuir isotherm model provided a better fit with the experimental data for the different calcined PMOS (at 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C) exhibiting a maximum monolayer adsorption capacity of 25.45, 27.10, 28.13 and 28.91 mg/g, respectively. The linear pseudo-first-order kinetic model was found to be suitable for describing the adsorptive kinetics of all prepared activated carbons.

1. Introduction

It is well known that our environment and water contain various pollutants. Amongst them, the most hazardous and toxic are organic dyes. Dyes are very stable and barely biodegradable which leads to poisonous effects on aquatic life and human beings due to their inherent toxicity, mutagenicity, and carcinogenicity (Ali, 2011). Synthetic dyes are known to cause immediate visible pollution in water effluents causing serious contamination by interfering with light, which may retard photosynthesis and biota growth. Toxic dyes may increase oxidation de-

mand and lower vital oxygen levels in water (Ozer and Dursun, 2007; (Beradjemia et al., 2011).

The disposal of liquid effluent from various industries, such as textile, paper, plastics, leather, food, and cosmetics, receives special attention by environmentalists. Untreated or partially treated wastewaters and industrial effluents discharged into the natural ecosystems pose a critical problem to the environment. Among industrial wastewaters, dye wastewater from textile and dyestuff industries is one of the most difficult waters to treat because dyes usually have a synthetic and complex aromatic molecular structure, which makes them more

* Corresponding author at: Environmental Department Engineering, Process Engineering Faculty, Salah Boudrider University, Constantine 25000, Algeria.
E-mail address: boucharebraouf@yahoo.fr (R. Bouchareb).

<https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100069>

Received 21 July 2022; Received in revised form 18 September 2022; Accepted 28 September 2022

2772-7823/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Nom et Prénom : Raouf BOUCHARB



Titre : Utilisation des graines de *Moringa oleifera* dans différents procédés de traitement des eaux usées industrielles

Thèse en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat Science en
Génie des Procédés en Génie de l'environnement

Résumé

Le but de ce travail est d'exploiter les graines de *Moringa oleifera* et les utiliser pour le traitement des eaux usées industrielles. Les graines ont été utilisées comme poudre et comme liquide (extraits) en qualité de biocoagulants. Le déchet de ces graines a été utilisé comme adsorbants pour l'élimination des colorants toxiques après activation chimique et thermique.

Des différentes techniques de caractérisation ont été effectuées pour les divers matériaux utilisés (DRX, MEB-EDX, FT-IR, BET et potentiel Zeta). Le processus de coagulation/floculation a été étudié pour des différents coagulants, chimiques et naturels, en batch dans Jar-test et en continu dans un pilote de coagulation. La dose du coagulant et le pH de coagulation ont été optimisés. Des différentes méthodes d'extraction ont été appliquées sur les graines de *Moringa oleifera* afin d'extraire un maximum d'agent coagulant actif contenu dans les graines. Différents effluents industriels ont été testés : eau usée issue de l'industrie de bois, eau usée issue de l'industrie de chocolat, eau usée issue de d'une station d'épuration et le lactosérum (eau usée issue de l'industrie du lait et fromagerie). L'étude a été menée principalement sur l'élimination de la turbidité, DCO, DBO₅ et d'autres formes de pollution.

La boue de coagulation a été valorisée et utilisée comme un substrat dans un bioréacteur en batch pour la production de biohydrogène. Plusieurs rapport I/S ont été testés pour maximiser le rendement de la digestion anaérobie. Des nanoparticules (CuO, Fe₂O₃ et TiO₂) ont été synthétisées par la méthode hydrothermique. Ces nanoparticules ont été utilisées pour améliorer le volume total du biohydrogène produit.

Dans le processus d'adsorption, les différents charbons actifs ont été préparés à des différentes températures de calcination : 200, 300, 400 et 500 °C. Les adsorbants ont été utilisés pour l'élimination des deux colorants toxiques : Rhodamine B et rouge de méthyle. Plusieurs paramètres ont été étudiés : concentration initiale du colorant, concentration initiale du charbon, temps de séjour, pH de la solution et la température. Le phénomène inverse (désorption) a été également étudié afin de déterminer le solvant adéquat et la possibilité de régénération des différents adsorbants.

Mots clés : *Moringa oleifera*, coagulation/floculation, adsorption, eau usée industrielle, valorisation et extraction.

Directeur de thèse : Kerroum DERBAL – Ecole Nationale Polytechnique de Constantine

Année Universitaire : 2021-2022