

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Pharmacie Industrielle**

Intitulé du mémoire

**ADSORPTION DES POLLUANTS EMERGENTS  
PHARMACEUTIQUES SUR LES ECORCES DE  
MORINGAOLEIFERA**

**Encadreur : Dr. BENSACIA Nabila**

**Co-Encadreur : Dr. TAOUALIT Nadjat**

**Réalisé par :**

GUETTAFI Maroua

SADOUK Rosa Yamina

Année universitaire **2020 /2021**

## ملخص

تعتمد الدراسة الحالية على دراسة التخلص من الملوثات الصيدلانية الناشئة (حمض الساليسيليك) بواسطة الكتلة الحيوية المصنوعة من لحاء المورينجا أوليفيرا. ثم بعد ذلك تحضير المادة الماصة التي تتميز بتحديد نقطة الشحنة الصفرية والتحليل الطيفي لتحويل فوريبه. أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص الملوثات الناشئة على لحاء المورينجا أوليفيرا يصل إلى توازنه في الساعات الثلاث الأولى وعند الرقم الهيدروجيني 6 وتركيز أولي 10 ملجم / لتر. أظهرت دراسة امتزاز حمض الساليسيليك أن نسبة الامتصاص أعلى من 73.8% وأنه لمدة أربع دورات متتالية ، تشير هذه النتيجة الممتازة إلى أن هذا الممتز له قوة امتصاص جيدة جدًا ، وقد تم وصف حركية الامتزاز بالدراسة بشكل جيد بالثانية.

**كلمات مفتاح:** حمض الساليسيليك. لحاء المورينجا أوليفيرا. امتزاز

## Résumé

La présente étude consiste à étudier l'élimination de polluant émergent pharmaceutique (acide salicylique) par une biomasse à base des écorces de Moringa Oleifera. L'adsorbant a été préparé ensuite caractérisé par la détermination du pH<sub>pzc</sub> et la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du polluant émergent sur les écorces de Moringa Oleifera **atteint son équilibre pendant 3h à pH de 6 et à concentration initiale de 10mg/L**. L'étude de la désorption de l'acide salicylique a montré que le pourcentage de désorption est supérieur à 73,8% et cela pour quatre cycles consécutifs. L'étude de la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.

**Mots clés :** Acide salicylique-Adsorption-Les écorce de Moringa Oleifera.

## Summary

The present study consists in studying the elimination of emerging pharmaceutical pollutant (salicylic acid) by a biomass made from the bark of Moringa Oleifera. The adsorbent was then prepared characterized by the determination of pH<sub>pzc</sub> and Fourier transform spectroscopy (FTIR). The experimental results showed that the adsorption of the emerging pollutant on the bark of Moringa Oleifera reaches its equilibrium in the first three hours and at pH 6 and at an initial concentration of 10mg / l. The study of the desorption of salicylic acid shows that the percentage of desorption is greater than 73.8% and that for four consecutive cycles, this excellent result indicates that this adsorbent has a very good adsorption power, The study adsorption kinetics are well described by the second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are satisfactorily described by the Freundlich model.

**Key words :** Salicylic acid-Adsorption-The bark of Moringa Oleifera.

# Dédicace

Nous dédions ce travail :

A nos parents qui nous sont très chers, où leurs soutiens, nous poussent toujours à réussir dans la vie. Nous espérons qu'ils sont fiers de nous et de notre travail, car nous sommes fiers d'avoir des tels parents.

A nos chères sœurs et nos chers frères.

A tous nos amis et nos collègues.

A tous ceux et celles qui sont chères à nos cœurs.

A tous ceux qui nous a aidés, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

**MAROUA**

**Rosa**

## **Remerciements**

Nous tenons à remercier avant tous le bon **DIEU** le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail en cette période de pandémie COVID19. Tout d'abord, Un remerciement exceptionnel à Mme **BENCACIA Nabila** et Mme **TAOUALIT Nadjet** pour avoir accepté de nous encadrer, leurs innombrables conseils et surtout leurs patiences lors de la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien pour leurs amours et leurs sacrifices.

Nous tenons à remercier vivement tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de **Génie des Procédés** en particulier.

Nous présentons également nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Liste des abréviations

**A<sub>t</sub>**: Absorbance à l'instant t.

**A<sub>0</sub>**: Absorbance à l'instant t = 0.

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale du polluant en mg/l.

**C<sub>e</sub>**: Concentration du polluant à l'équilibre en mg/l.

**DCO**: Demande chimique en oxygène.

**DBO**: Demande biochimique en oxygène.

**HCl**: acide chlorhydrique.

**IR**: Infra rouge.

**k<sub>1</sub>**: Constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn<sup>-1</sup>).

**k<sub>2</sub>**: Constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre (g/mol.mn).

**K<sub>F</sub>, n**: Constantes thermodynamiques de l'équilibre de l'adsorption du modèle de Freundlich.

**MO**: MoringaOleifera.

**NaOH**: hydroxyde de sodium.

**pH**: Potentiel d'hydrogène.

**PH<sub>pzc</sub>**: point de charge nulle.

**Q<sub>e</sub>**: Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>**: Quantité adsorbée à l'instant t.

**Q<sub>max</sub>**: Capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

**λ<sub>max</sub>**: longueur d'onde du polluant.

## Liste des figures

<b>Figure. I.1.a</b> : Moringa Oleifera. ....	<b>04</b>
<b>Figure. I.1.b</b> : Les feuilles de MoringaOleifera .....	<b>04</b>
<b>Figure. I.2.a</b> : Les fleurs de MoringaOleifera .....	<b>05</b>
<b>Figure. I.2.b</b> : Les graines de MoringaOleifera.....	<b>05</b>
<b>Figure. I.3</b> : Les différents types d'isotherme d'adsorption.....	<b>09</b>
<b>Figure. I.4</b> : Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	<b>16</b>
<b>Figure .II .1</b> : Structure chimique de l'acide salicylique.....	<b>22</b>
<b>Figure. II. 2</b> : Structure chimique de diclofénac.....	<b>23</b>
<b>Figure. II. 3</b> : Structure chimique de paracétamol.....	<b>24</b>
<b>Figure .III .1</b> : Les étapes de préparation de l'adsorbant.....	<b>30</b>
<b>Figure .III .2</b> : Détermination de point de charge nulle (pHpzc) de l'adsorbant(MO).	<b>31</b>
<b>Figure .III .3</b> : Spectre Infra rouge de l'adsorbant (les écorces de MO).....	<b>32</b>
<b>Figure.III. 4</b> : Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de diamètre de l'adsorbant.....	<b>34</b>
<b>Figure.III. 5</b> : Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de temps..	<b>35</b>
<b>Figure.III. 6</b> : Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de temps...	<b>36</b>
<b>Figure.III. 7</b> : Influence de pH sur la phénomène d'adsorption l'acide salicylique..	<b>37</b>
<b>Figure.III.8</b> : Le rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de la concentration initiale.....	<b>38</b>
<b>Figure.III.9</b> : Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de temps d'équilibre avant l'injection de l'acide salicylique.....	<b>40</b>
<b>Figure.III.10</b> : Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de temps d'équilibre après l'injection de l'acide salicylique.....	<b>40</b>
<b>Figure.III .11</b> : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'acide salicylique sur MO.....	<b>42</b>
<b>Figure.III .12</b> : Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption dd l'acide salicylique sur MO.....	<b>43</b>
<b>Figure.III .13</b> : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de l'acide salicylique.....	<b>44</b>
<b>Figure.III .14</b> : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide salicylique.....	<b>45</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau .I.1</b> : Classification systématique de MoringaOleifera.....	<b>03</b>
<b>Tableau. I.2</b> : Conditions environnementales de MoringaOleifera.....	<b>05</b>
<b>Tableau .I.3</b> : Les classes des polluants émergents... ..	<b>13</b>
<b>Tableau. I.4</b> : Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement.....	<b>17</b>
<b>Tableau. II.1</b> : Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique.....	<b>23</b>
<b>Tableau.II.2</b> : Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique.....	<b>25</b>
<b>Tableau. II.3</b> : Les propriétés physico-chimiques de paracétamol.....	<b>28</b>
<b>Tableau.III.1</b> :Les résultats de l'essai d'adsorption des polluants étudiés...	<b>33</b>
<b>Tableau.III.2</b> : Résultats de l'opération de la désorption.....	<b>39</b>
<b>Tableau.III.3</b> : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'acide salicylique sur les écorces de MO.....	<b>43</b>
<b>Tableau.III.4</b> : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.....	<b>46</b>

# Sommaire

**Résumé**

**Dédicace**

**Remerciements**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

Introduction..... 01

## Chapitre I : Etude Bibliographique

<b>I. Généralités sur Moringa Oleifera.....</b>	<b>03</b>
<b>I.1. Historique et distribution du Moringa Oleifera.....</b>	<b>03</b>
<b>I.2. Dénomination et taxonomie.....</b>	<b>03</b>
<b>I.3 .Description botanique.....</b>	<b>03</b>
<b>I.4. Aspect écologique.....</b>	<b>05</b>
<b>I.5. Intérêts de Moringa Oleifera .....</b>	<b>05</b>
<b>I.5.1. Intérêt nutritionnelle.....</b>	<b>06</b>
<b>I.5. 2. Intérêt économique.....</b>	<b>06</b>
<b>I.5. 3. Intérêt médicinale.....</b>	<b>06</b>
<b>I.5. 4. Intérêt thérapeutique.....</b>	<b>07</b>
<b>I.6. Autres intérêts.....</b>	<b>07</b>
<b>I.7. Adsorption.....</b>	<b>07</b>
<b>I.7.1. Définition d'adsorption.....</b>	<b>07</b>
<b>I.7.2. Les type d'adsorption .....</b>	<b>08</b>
<b>I.7.2.1. Adsorption Physique .....</b>	<b>08</b>
<b>I.7.2. 2. Adsorption Chimique.....</b>	<b>08</b>
<b>I.7.3. Facteurs influençant l'adsorption.....</b>	<b>08</b>
<b>I.7.4. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>09</b>
<b>I.7.5. Modélisation de l'équation d'adsorption.....</b>	<b>10</b>
<b>I.7.5.1. Modèle d'adsorption de Langmuir.....</b>	<b>10</b>
<b>I.7.5.2. Modèle d'adsorption de Freundlich.....</b>	<b>11</b>
<b>I.8. Les polluants émergents.....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.1. Concept de polluant émergent.....</b>	<b>12</b>



<b>I.8.2.</b> Impact sur les êtres vivants et l'environnement.....	<b>14</b>
<b>I.8. 2.1.</b> Effets potentiels sur l'homme .....	<b>14</b>
<b>I.8.2.2.</b> Effets potentiels sur la faune et la flore.....	<b>14</b>
<b>I.8.3.</b> Les produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	<b>15</b>
<b>I.8.3.1.</b> Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....	<b>15</b>
<b>I.8.3.2.</b> Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux.....	<b>16</b>

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

<b>II.1.</b> Les produits utilisés.....	<b>19</b>
<b>II.2.</b> Préparation de l'adsorbant .....	<b>19</b>
<b>II. 3.</b> Caractérisation de l'adsorbant.....	<b>20</b>
<b>II.3.1.</b> Détermination du point de zéro charge .....	<b>20</b>
<b>I.3.2.</b> Spectroscopie Infrarouge(IR) .....	<b>21</b>
<b>II.4.</b> Les adsorbats .....	<b>21</b>
<b>II. 4.1.</b> Acide Salicylique.....	<b>21</b>
<b>II.4.2.</b> Diclofénac .....	<b>22</b>
<b>II.4.3.</b> Paracétamol.....	<b>24</b>
<b>II.5.</b> Protocol expérimental de l'adsorption des polluants émergents.....	<b>25</b>
<b>II.5.1.</b> Préparation des solutions.....	<b>25</b>
<b>II.5.2.</b> Tests d'adsorption.....	<b>26</b>
<b>II.5.2.1.</b> Procédure expérimentale.....	<b>26</b>
<b>II.5.2.2.</b> Pourcentage d'adsorption.....	<b>26</b>
<b>II.5.2.3.</b> Calcul de la quantité adsorbée.....	<b>26</b>
<b>II.5.3.</b> Etude de l'effet des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption.....	<b>26</b>
<b>II.5.3.1.</b> Effet du temps de contact.....	<b>27</b>
<b>II.5.3.2.</b> Effet de la masse de l'adsorbant.....	<b>27</b>
<b>II.5.3.3.</b> Effet du pH initial de la solution.....	<b>27</b>
<b>II.5.3.4.</b> Effet de la concentration initial de polluant.....	<b>27</b>
<b>II.6.</b> Traitement du rejet.....	<b>27</b>
<b>II.7.</b> Désorption.....	<b>28</b>

## Chapitre III : Résultats et Discussions

<b>III.1.</b> Préparation de l'adsorbant.....	<b>30</b>
<b>III.2.</b> Caractérisation de l'adsorbant.....	<b>30</b>
<b>III.2.1.</b> Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	<b>30</b>
<b>III.2.2.</b> Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	<b>31</b>
<b>III.3.</b> Résultats d'analyse des polluants émergents étudiés (adsorbats).....	<b>33</b>
<b>III.4.</b> Recherche des conditions optimales de l'adsorption.....	<b>33</b>
<b>III.4.1.</b> Effet de la granulométrie.....	<b>33</b>
<b>III.4.2.</b> Effet du temps de contact.....	<b>34</b>
<b>III.4.3.</b> Effet de la quantité d'adsorbant.....	<b>35</b>
<b>III.4.4.</b> Effet du pH.....	<b>36</b>
<b>III.4.5.</b> Effet de concentration initiale.....	<b>37</b>
<b>III.5.</b> Résultat d'analyse de rejet.....	<b>38</b>
<b>III.5.1.</b> Etude de capacité d'adsorption de l'acide salicylique trouvé dans un rejet par les écorces de MO.....	<b>39</b>
<b>III.6.</b> Désorption .....	<b>41</b>
<b>III.7.1.1.</b> Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	<b>41</b>
<b>III.7.1.2.</b> Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	<b>42</b>
<b>III.7.2.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption.....	<b>44</b>
<b>III.7.2.1.</b> Modèle de Freundlich.....	<b>44</b>
<b>III.7.2.2.</b> Modèle de Langmuir.....	<b>45</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>47</b>
<b>Références Bibliographiques</b> .....	<b>49</b>

**Annexes**

# **Introduction Générale**

## **Introduction Générale**

L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétant à la fois pour les scientifiques et les politiques [1]. Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse).

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et persistance dans les milieux écologiques. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physico-chimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique d'adsorption [2, 3,4].

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

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation des écorces de *MoringaOleifera*. Afin d'éliminer des polluants émergents pharmaceutiques à partir de solutions contaminées ensuite le traitement d'un rejet industriel par la technique d'adsorption en valorisant les écorces de *Moringa Oleifera*.

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui est subdivisée en trois parties : la première partie porte des généralités sur *MoringaOleifera*. La deuxième est consacrée pour des généralités sur les phénomènes d'adsorption. La troisième partie englobe les polluants émergents et les rejets d'origine pharmaceutiques.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats et leurs interprétations concernant l'adsorption de l'acide salicylique par les écorces de *MoringaOleifera* préparées. L'étude de l'effet de certains paramètres susceptibles d'affecter le procédé à savoir : la concentration initiale du polluant, le pH initial de la solution, le temps de contact, la quantité de l'adsorbant et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle une synthèse des résultats est rapportée suivie de quelques perspectives.

**Chapitre I**  
**Etude Bibliographique**

## I.1. Historique et distribution du *MoringaOleifera*

*Moringa Oleifera* est une espèce originaire des régions d'Agra et d'Oudh, au Nord-est de l'Inde, au sud de la chaîne de montagne de l'Himalaya. Elle est appartenue à une famille mono-générique d'arbres et arbustes, les *Moringa-ceaes*. Elle est cultivée aujourd'hui dans toutes les régions tropicales et sub-tropiques du monde. Son introduction en Afrique de l'Est a eu lieu au début du 20<sup>ème</sup> siècle par le biais du commerce et des échanges maritimes durant cette période [5].

## I.2. Dénomination et taxonomie

La *MoringaOleifera* appartient à la classification suivante présentée dans le tableau I-1.

**Tableau I.1:** Classification systématique de *MoringaOleifera* [6]

<b>Règne</b>	Végétale
<b>Embranchement</b>	Spermaphytes
<b>Sous embranchement</b>	Angiosperme
<b>Classe</b>	Dicotylédones
<b>Sous classe</b>	Dillenidae
<b>Ordre</b>	Capparidales
<b>Famille</b>	<i>Moringa-ceae</i>
<b>Genre</b>	<i>Moringa</i>
<b>Espèce</b>	<i>Oleifera</i> Lamarck

## I.3. Description botanique

*MoringaOleifera* est une plante qui a l'aspect d'un arbuste dont la hauteur peut atteindre 4 à 5 m. Le diamètre du tronc varie entre 20 et 40 cm. Son tronc effilé porte parfois des ramifications dès la base, mais en général, le tronc atteint 1,5 à 2 mètres de haut avant de se ramifier ; plusieurs branches partent de celles-ci formant une couronne dense en forme de parasol. Le diamètre d'un fût de 1,30 m de longueur mesure entre 9 à 20 cm. L'écorce

est de couleur brun-pâle et lisse parfois tachetée de marron. Son bois tendre et mou ne supporte pas les vents agressifs [6].

Les feuilles se développent principalement dans la partie terminale des branches. Elles mesurent 20 à 70 cm de long avec un long pétiole et 8 à 10 paires de pennes composées chacune de deux paires de folioles opposées, plus une terminale ; les folioles sont ovales et longues de 1 à 2 cm. [7]. La figure ci-dessous présente *Moringa Oleifera*.

**a****b****Figure.1: a :** *Moringa Oleifera*.**Figure I.1b:** Feuilles de *Moringa Oleifera*[8].

Les fruits sont en forme de gousses à trois valves allongées, déhiscentes et mesurant 20 à 60 cm de long. Les gousses sont situées au sommet des branches et renferment chacune environ 12 à 35 graines [7].

Les graines sont arrondies, ailées, avec une coque marron semi-perméable. Le poids moyen d'une graine est de 0,3g dont 25% sont représentés par la coque. La production annuelle par arbre est de 15 000 à 25 000 graines [7]. La figure I.2 représente les fleurs et les graines de *Moringa Oleifera*.





a



b

**Figure I.2 :** a : Fleurs de MoringaOleifera      b : Les graines de MoringaOleifera L [8].

#### I.4. Aspect écologique

MoringaOleifera est une plante qui s'adapte à des milieux différents. Cependant, certaines conditions du milieu favorisent son épanouissement. Voir tableau I.2 ci-dessous.

**Tableau. I.2:** Conditions environnementales de MoringaOleifera [9].

Paramètre	Valeur / Fourchette
<b>Climat</b>	Tropical ou subtropical
<b>Altitude</b>	0-2000m
<b>Température</b>	25-35°C
<b>Pluviométrie</b>	250mm-2000m Irrigation nécessaire pour la production des feuilles si pluviométrie <500mm
<b>Type de sol</b>	Limoneux, sableux ou sablo-limoneux
<b>pH de sol</b>	5-9

#### I.5. Intérêts de MoringaOleifera

MoringaOleifera est un arbre aux multiples vertus médicinales, nutritionnelles et industrielles. De plus les graines peuvent être utilisées pour la clarification et la purification des eaux usées [10].

### **I.5.1. Intérêt nutritionnelle**

MoringaOleifera est riche en composés contenant un sucre simple. Les fleurs renferment neuf acides aminés, le saccharose, le D-glucose, des traces d'alcaloïdes, de cire et de quercétine. La teneur en calcium de MoringaOleifera est plus que cela dans le lait et a également plus de potassium que la banane, plus de fer que les épinards et la qualité protéique de feuilles de MoringaOleifera L. rivalise avec celle du lait et des œufs [10].

### **I.5. 2. Intérêt économique**

L'arbre de MoringaOleifera ouvre une nouvelle dimension dans le domaine de l'agroforesterie en raison de son port facile à établir, à croissance rapide courte rotation, diversifier la nature de ses produits, avantages multiples pour les gens et leur bétail et plusieurs autres avantages directs et indirects. Ces caractéristiques extraordinaires d'un arbre ouvrent une nouvelle dimension dans le domaine de l'agroforesterie. Cependant, il existe plusieurs contraintes qui entravent l'économie réelle de ces arbres miraculeux comme, le manque de marchés, le manque de connaissances appropriées sur les pratiques culturelles et la concurrence pour la terre avec d'autres cultures vivrières. Pour surmonter ces contraintes et pour stimuler l'arbre parmi les producteurs, de nombreuses activités de recherche et de vulgarisation sont nécessaires. La valeur ajoutée des produits bruts de MoringaOleifera L a accru son économie et son utilité parmi les genres qui attirent le plus de producteurs à travers le monde [10].

### **I.5. 3. Intérêt médicinale**

En plus de ses propriétés nutritionnelles MoringaOleifera possède un intérêt médical car il peut être utilisé dans le traitement de nombreuses maladies. Toutes les parties (feuilles, fleurs, fruits, écorces et racines) de MoringaOleifera ont de vertus médicinales confirmées par des travaux et des études expérimentales dans les différents pays africains, asiatiques et panaméricains [11].

#### **I.5. 4. Intérêt thérapeutique**

Les feuilles de *MoringaOleifera* sont maintenant utilisées dans certains programmes de lutte contre la malnutrition en particulier au Sénégal, en Inde, au Bénin et au Zimbabwe. De ce fait, les populations incluent les feuilles de *MoringaOleifera* L dans la formulation de la poudre infantile à base de ces feuilles comme complément alimentaire des nourrissons. Au Sénégal, Mansaly (2001) a confirmé une amélioration nette de la santé des enfants atteints d'infections respiratoires aiguës (IRA), de rougeole, de paludisme ou de diarrhée et mis sous régime de *MoringaOleifera*. L'extrait des feuilles de *MoringaOleifera* possède une activité antioxydant due à la présence des différentes variétés d'antioxydants comme l'acide ascorbique, les flavonoïdes, les composées phénoliques et caroténoïdes.

#### **I.6. Autres intérêts**

Selon Foidl et al, (2001), la poudre des graines de *MoringaOleifera* L constitue un flocculant naturel qui peut clarifier les eaux troubles, dissipant de ce fait 99% des matières colloïdales. Il a démontré également que ce mélange de graines constitue un coagulant de premier ordre pour le traitement de l'eau des rivières possédant un haut niveau de matériel solide en suspension. En outre, un extrait de feuilles de *MoringaOleifera* préparé avec de l'éthanol à 80% contient des facteurs de croissance comme les hormones du type cytokinine. Ces hormones de croissance augmentent la robustesse des plantes et leur résistance aux maladies [11].

#### **I.7. Généralités sur l'Adsorption**

##### **I.7.1. Définition d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée « adsorbat » (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène s'appelle « l'adsorption ». L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organique ou minérales non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau [12].

## **I.7.2. Les types d'adsorption**

On distingue deux types d'adsorption à savoir :

### **I.7.2.1. Adsorption Physique**

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [13].

### **I.7.2.2. Adsorption Chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques. L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [14].

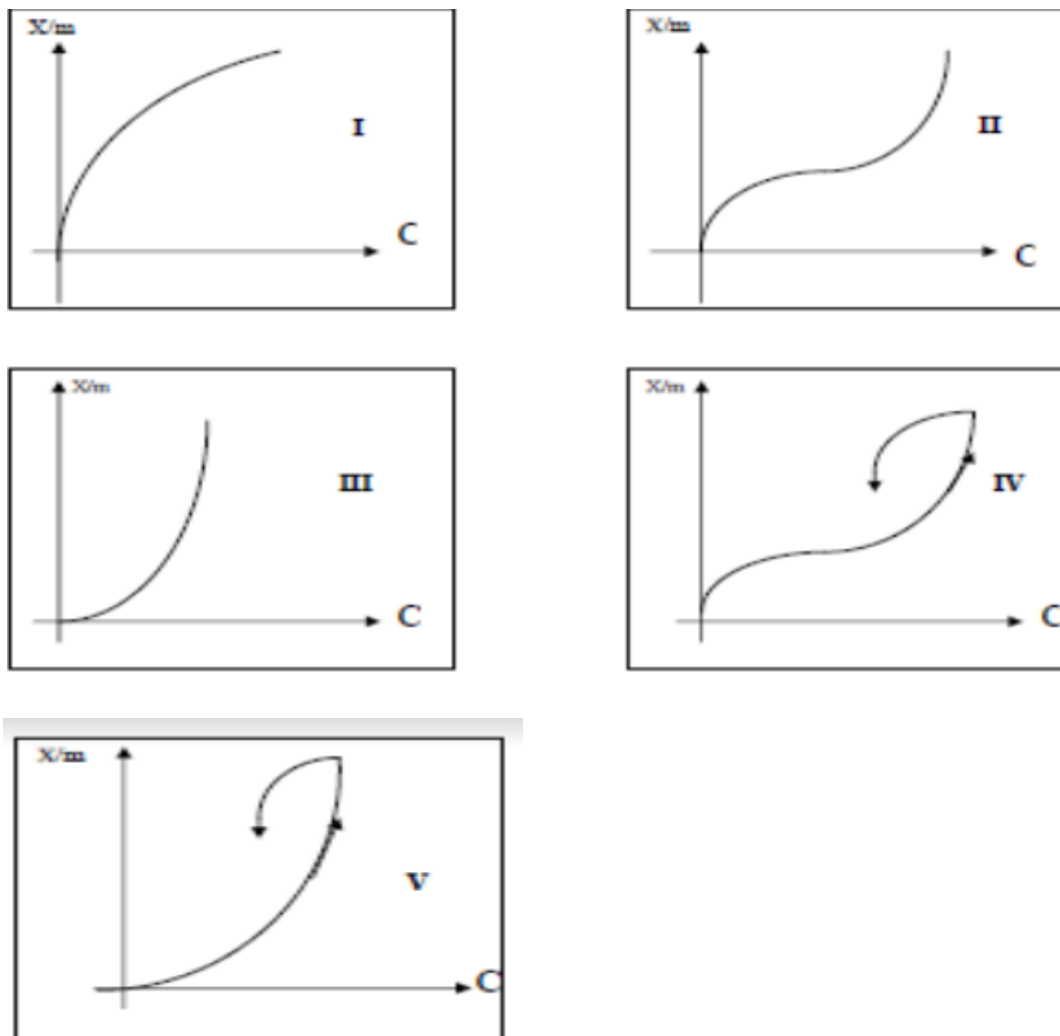
## **I.7. 3. Facteurs influençant l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs à savoir [15]:

- Température,
- Influence du pH,
- Surface spécifique,
- Solubilité de l'adsorbat,
- Polarité,
- Structure moléculaire de l'adsorbat.

### I.7.4. Isothermes d'adsorption :

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis de proposer cinq types d'isotherme. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al (1960) [16]. La figure ci-dessous représente les différentes allures d'isotherme.



**Figure. I.3 :** Les différents types d'isotherme d'adsorption [16].

- **Isotherme de type I** : interprétation classique de cette isotherme qu'elle est relative à une adsorption pour une couche mono-moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à 25Å [17].
- **Isotherme de type II** : c'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient dans le cas où les poly-couches n'apparaissent que lorsque la surface est totalement recouverte d'une couche mono-moléculaire [18].
- **Isotherme de type III** : cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono-moléculaire. Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption [19].
- **Isotherme de type IV** : la pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. [20]
- **Isotherme de type V** : cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions.

### **I.7.5. Modélisation de l'équation d'adsorption**

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants :

#### **• Modèle d'adsorption de LANGMUIR**

Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide ; qui est liée à la couverture des sites d'adsorption par une monocouche ; C'est un modèle simple qui est basé sur les conditions suivantes :

- ✓ Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [21].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$x = xm \frac{bc}{bc+1} \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

**x** : Masse du soluté adsorbé (mg)

**x<sub>m</sub>** : Masse du soluté pour former la monocouche.

**b** : constante.

**c** : concentration du soluté (mg/l).

Sa formule linéaire sous la forme suivante :

$$\frac{ce}{qe} = \frac{ce}{qm} + \frac{1}{qm.b} \dots\dots\dots(2)$$

Avec :

**c<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/l).

**q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g).

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

### • Modèle d'adsorption de FREUNDLICH

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- ✓ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- ✓ Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante :

$$\frac{x}{m} = KC^n \dots\dots\dots(3)$$

**Avec**

**x/m** : La quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg /g).

**K, n** : Constante.

**C** : la concentration du soluté (mg/l).

D'où **k** et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque adsorbant à température T.

L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + n \ln C \dots \dots \dots (4)$$

**Avec :**

**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**K, n** : Constante.

## **I.8. Les polluants émergents**

### **I.8.1. Concept de polluant émergent**

Les composés dits "polluants émergents" sont les substances retrouvées dans l'environnement à faibles concentrations grâce à l'amélioration de la surveillance et le développement des techniques analytiques. Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis [22].

Le terme « **polluants émergents** » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle. Peuvent être classés comme polluants émergents les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates etc. Le tableau ci-dessous englobe les différentes classes des polluants émergent.



**Tableau I.3:** Classes des polluants émergents [23].

<b>Produits</b>	<b>Exemples de composé</b>
<b>Produits pharmaceutiques</b>	
Antibiotiques	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine,
Analgésiques, anti-inflammatoires	sulfaméthoxazole Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine,
Médicaments psychotiques	diclofénac, fénoprofène
Régulateurs de lipide	Diazépam
ù-bloquants	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique Métoprolol, propanol, timolol
Stéroïdes et hormones	Estradiol, oestrone, oestriol, diéthylstibestrol
Parfums	Polycyclique, macrocyclique
Produits solaires	Benzophénone, méthylbenzylidène
Insecticides	N,N-diéthyltoluamide
Antiseptiques	Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs Métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

Les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations variables allant de l'ordre du ng/L au µg/L. Ces derniers se trouvent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges. Les êtres vivants se retrouvent ainsi exposés à une multitude des composés qui peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des humains. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'homme, la faune et la flore [23].

## **I.8.2. Impact sur les êtres vivants et l'environnement**

### **I.8.2.1. Effets potentiels sur l'homme**

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact de ces polluants sur les humains est mis en évidence par des études épidémiologiques en faisant des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer la stérilité chez les humains.

### **I.8.2.2. Effets potentiels sur la faune et la flore**

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevée sou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. En plus des effets mis en évidence dans les études en laboratoires, il existe des observations d'effet dans le milieu naturel. Un des exemples d'effet observé dans le milieu naturel, qui fut également largement médiatisé, est celui observé sur la reproduction des alligators du lac Apopka en Floride. La présence de ces organochlorés a entraîné une démasculinisation des alligators mâles. Les chercheurs ont également observé un faible taux de reproduction et une baisse de la capacité de maturation des œufs des oiseaux se nourrissant des poissons du lac Apopka.

### **I.8.3. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement**

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau et principalement retrouvés dans les eaux usées. De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines, peuvent aussi être considérés comme micropolluants. Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de 90%, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface. Certains composés, comme le diclofénac ou la carbamazépine, ne se dégradent quasiment pas. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable [24].

#### **I.8.3.1. Origine des micropolluants pharmaceutiques dans les eaux**

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par des substances pharmaceutiques. De même, la présence de ces dernières s'est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable [25].

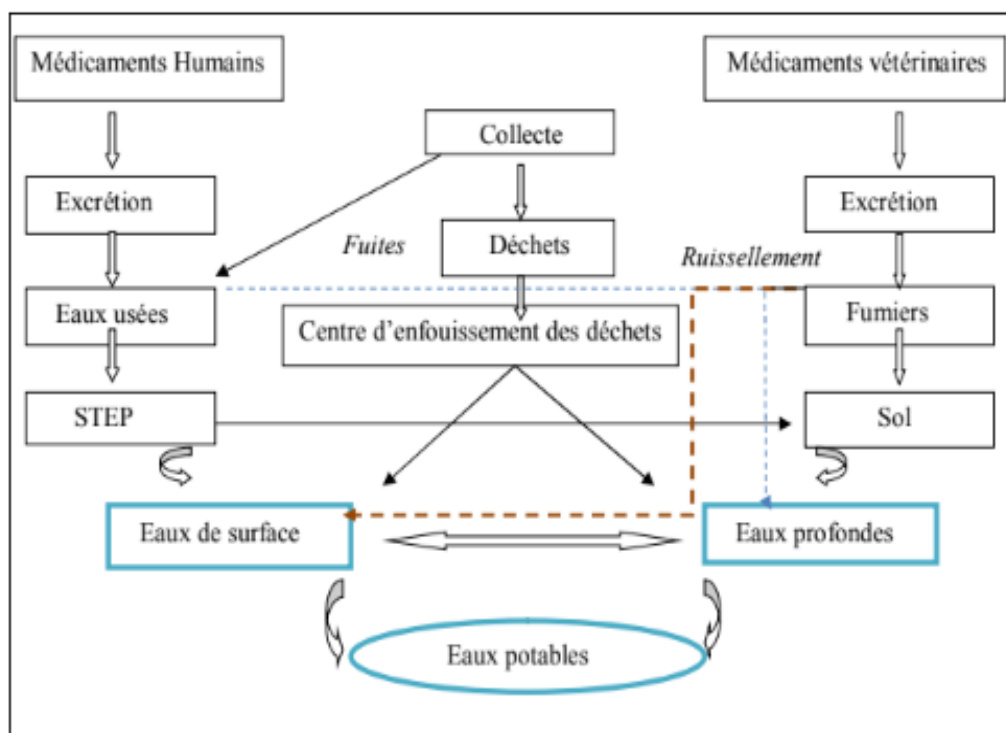
Les principales sources de pollution des eaux par les micropolluants pharmaceutiques, peuvent être distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales qui représentent la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émission de ces substances, ces dernières sont beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique.

On retrouve, parmi les sources diffuses :

- Stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés,
- Excrétion métabolique, par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés, par les hommes et les animaux,
- Rejet direct des médicaments dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,

- Elimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc...),
- Dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,
- Dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture.

La figure suivante résume ces principales voies de pollution des eaux par les micropolluants pharmaceutiques :



**Figure. I.4** : Différentes voies de contamination des eaux par les substances Pharmaceutiques [26]

### I.8.3.2. Principaux micropolluants pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

De nombreuses classes pharmaceutiques telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des normo-lipémies, des antihypertenseurs, des ù-bloquants, des agents de contraste ou des antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux. D'une manière

générale, les concentrations en substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'une substance à une autre, mais également d'un site à l'autre. Les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre. Les différences régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement [27]. Voir tableau I.4 ci-dessous.

**Tableau I.4:** Substances pharmaceutiques abondants dans l'environnement [28]

<b>Groupe</b>	<b>Produits pharmaceutiques</b>	<b>Concentrations (µg/L)</b>
<b>Antibiotique</b>	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim	1.7
<b>Antidépresseurs</b>	Miansérine	0.004
<b>Tranquillisants</b>	Diazépam	0,97
<b>Antiépileptiques</b>	Carbamazépine	1.21
<b>Anti- inflammatoires/ Analgésiques</b>	Acide acétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Paracétamol	10
<b>Agent de contraste</b>	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide	1,13
<b>Beta-Bloquants</b>	Métoprolol, Propranolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol,	1.07
<b>Anticancéreux</b>	Cyclophosphamide, Ifosfamide	1.46

# **Chapitre II**

## **Méthodes et Matériels**

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes, techniques et matériel utilisés au cours de la réalisation de ce travail. Il est subdivisé en deux parties, la première partie porte sur le protocole utilisé pour préparer la poudre des écorces de *Moringa Oleifera* (MO) employé comme adsorbant, ainsi que les différentes techniques qui ont servi à son caractérisation. La seconde partie englobe la procédure expérimentale de l'adsorption des polluants d'origine pharmaceutique (acide salicylique, diclofénac, paracétamol) et les protocoles expérimentaux ainsi que les méthodes d'analyse utilisés au cours de cette étude.

### **II.1. Les produits utilisés**

- Hydroxyde de sodium (NaOH 98%) a été fourni par Aldrich.
- (HNO<sub>3</sub>, 65%) a été fourni par Panreac.
- Acide salicylique a été fourni par Aldrich.
- Paracétamol et diclofénac.

### **II.2. Préparation de l'adsorbant**

Dans le but de la valorisation de la plante *MoringaOleifera* (MO) qui se trouve d'une manière abondante dans la nature, les écorces de MO ont été utilisées dans l'adsorption des polluants émergents pharmaceutiques. La préparation de l'adsorbant à la base des écorces de MO a été obtenue après décorticage de fruit de la plante. Cette dernière a été faite par quatre étapes principales à savoir : séchage, broyage, lavage et tamisage comme suit :

#### **➤ Séchage**

Après lavage des écorces avec l'eau distillée, ce dernier a été séché à l'air libre jusqu'à ce qu'il durcisse. Le séchage de l'adsorbant a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant [29].

#### **➤ Broyage**

Pour les essais d'adsorption, les écorces de MO ont été broyées dans le but d'obtenir des matériaux homogènes et afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation des adsorbants en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs [30].

### ➤ **Lavage**

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur pendant 24h. Le matériau a été à nouveau séché à une température modérée entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

### ➤ **Tamissage**

La poudre obtenue est tamisée en utilisant 3 tamis de diamètre : 0,5mm ; 0,2mm ; 0,1mm, pour obtenir des fractions. L'effet de diamètre des granulés a été étudié en faisant des essais préliminaires.

## **II.3. Caractérisation de l'adsorbant**

Plusieurs techniques ont été effectuées pour la caractérisation de l'adsorbant à savoir :

### **II.3.1. Détermination du point de zéro charge**

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son caractère acide ou basique, il est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une méthode simple et rapide est utilisée pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> [31]. Le point de charge nulle de l'échantillon étudié a été déterminé selon la procédure suivante :

Dans un bécher on prélève un volume de 100ml d'eau distillée ensuite une masse de 0,1g d'adsorbant a été ajoutée. Le pH initial de la suspension préparée a été déterminé en dosant cette dernière par une solution de HNO<sub>3</sub> (0,01M) en notant la variation de pH selon le volume de l'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale du pH. La même procédure a été effectuée en remplaçant l'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M).

Calcul de la charge de surface par un ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium a été fait par les formules ci-dessous :

$$\text{Pour l'ajout de HNO}_3 : Q_s = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots \dots \dots (1)$$



Pour l'ajout de NaOH : 
$$Q_s = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

$$[OH^-] = 10^{-14+pH} ; [H^+] = 10^{-pH}$$

Avec

$Q_s$ : Charge de surface en mol/g.

$C_a$  : Concentration d'acide ajoutée en mol/l.

$C_b$  : Concentration de base ajoutée en mol/l.

$m$  : Prise d'essai en g.

### II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les spectres FTIR ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu=1/\lambda$ ) compris entre 400 et 4000  $cm^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR-8900 (SHIMADZU) et la préparation des échantillons consiste à mélanger des masses des produits séchées initialement à  $50 \pm ^\circ C$  pendant 24h et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à  $105 \pm 1 ^\circ C$ , après cette préparation et organisation les mélanges résultants (rapport KBr/le produit (0,02)) en poids sont broyés, transférés dans des moules à pastilles et une pression d'environ 10tonnespendant quelques dizaines de secondes à température ambiante  $20 \pm 2 ^\circ C$ . Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, conséquent sont facilement analysables par l'analyse FTIR. [32]

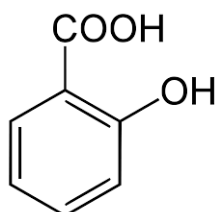
## II.4. Les adsorbats

Au cours de cette étude, trois polluants émergents pharmaceutiques ont été testés à savoir : l'acide salicylique, paracétamol et diclofénac de sodium.

### II.4.1. Acide Salicylique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxy - benzoïque est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères de l'acide hydrox-benzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule (d'où il tire son nom), utilisé comme

médicament et comme précurseur de l'acide acétylsalicylique, l'aspirine. Les propriétés médicales de l'acide salicylique sont connues depuis longtemps, surtout pour son action contre la fièvre. Son extraction est faite principalement du saule, *sali* en latin dont il tire son nom. Dans la lutte contre la fièvre, il est désormais supplanté par d'autres médicaments plus efficaces comme l'aspirine (qui en est un dérivé), ou le paracétamol [33]. La figure II.1 représente sa structure chimique et le tableau ci-dessous englobe ses caractéristiques physico-chimiques.



**Figure II .1 :** Structure chimique de l'acide salicylique.

**Tableau. II .1:** Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique. [33]

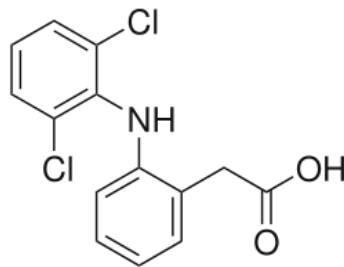
<b>Formule brute</b>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
<b>Formule semi-développée</b>	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH
<b>Autre dénomination</b>	Acide 2-hydroxybenzoïque
<b>Masse molaire</b>	138 ,12 g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	211°C
<b>Température de fusion</b>	158-161°C
<b>pka</b>	3
<b>Solubilité</b>	Eau : 1,8g/l à 20°C ; 66,6 g/l à 100°C Ethanol : 370 ,4 g/l Acétone : 333,3 g/l

#### II. 4.2 Diclofénac

Le diclofénac est un dérivé arylacétique, produit qui entre dans la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) et qui est largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations.

Au Canada, aux États-Unis, en Grèce et au Royaume-Uni, il est commercialisé sous le nom de Pennsaid, un produit développé par la compagnie canadienne Nuvo Research. Le diclofénac a été très utilisé en médecine vétérinaire, mais suscite des controverses en raison de sa rémanence environnementale, à partir des cadavres d'animaux d'élevage [33].

La figure II.2 représente sa structure chimique et le tableau ci-dessous englobe ses caractéristiques physico-chimiques.



**Figure. II .2 :** Structure chimique de Diclofénac.

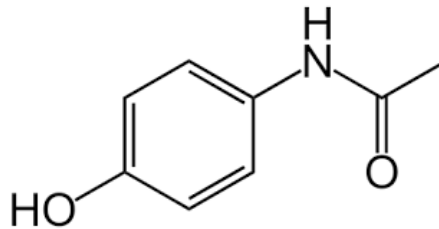
**Tableau. II. 2 :** Les propriétés physico-chimiques de Diclofénac [34].

<b>Formule brute</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Autre dénomination</b>	acide 2-[2-(2,6 dichlorophényl)aminophényl]éthanoïque
<b>Masse molaire</b>	296,149 g/mol
<b>Pka</b>	4,15
<b>T° fusion</b>	283 à 285°C
<b>Solubilité</b>	2,37 mg/l (eau ,25°C)
<b>Demi-vie</b>	1 à 2 heures

### I.4.3. Paracétamol

Le paracétamol est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un analgésique et un antipyrétique particulièrement bien toléré et possédant peu d'effets secondaires. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « Paracétamol », mais au National Formulary<sup>13</sup> (U.S.A), figure l'appellation « Acétaminophène ». Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-para aminophénol. [35]

D'un point de vue chimique, le paracétamol a un cycle aromatique sur lesquels sont fixés divers groupements fonctionnels azotés, phénoliques ou acides. La figure II .3 représente sa structure chimique. Les principales propriétés physico-chimiques du paracétamol sont données dans le tableau ci-dessous.



**Figure .II .3 :** Structure chimique de paracétamol.

**Tableau. II .3 :** Les propriétés physico-chimiques de paracétamol. [35]

<b>Formule brute</b>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Masse molaire</b>	151,2 g/mol
<b>Point de fusion</b>	168-172°C
<b>Solubilité</b>	Eau : assez soluble Alcool : facilement soluble Ether : très peu soluble
<b>Masse Volumique</b>	1,293g/ml à 20°C
<b>Pka</b>	9,5
<b>Hydrophobicité</b>	0,46

## II.5. Protocol expérimental de l'adsorption des polluants émergents

La démarche utilisée pour mettre en évidence l'efficacité de l'adsorbant étudié vis-à-vis les trois polluants choisis repose sur des tests préliminaires d'adsorption en mode de batch.

### III.5.1. Préparation des solutions

Les solutions mères de chacun des polluants modèles choisis ont été préparées par dissolution d'un 1g de chaque polluant dans un litre d'eau distillée afin de préparer une solution mère de 1g/L. Les solutions filles de concentrations plus faibles sont préparées par simples dilutions à partir des solutions mères. Pour cela des courbes d'étalonnage (l'absorbance en fonction de la concentration du polluant) ont été effectuées. L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU (UV-1700).

### III.5.2. Tests d'adsorption

#### III.5.2. 1. Procédure expérimentale

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption et de choisir le polluant émergent le plus retenu par notre adsorbant. Plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence des différents paramètres à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH, l'effet de la taille de fraction des écorces.

#### III.5.2. 2. Pourcentage d'adsorption

L'estimation du pourcentage d'adsorption a été faite en utilisant l'équation suivante :

$$R_t(\%) = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \dots \dots \dots (3)$$

Où :

$C_0$  (mg/l) la concentration de la solution à  $t = 0$  min.

$C_t$  (mg/l) la concentration de la solution à l'instant  $t$ .

#### III.5 .2..3.Calcul des quantités adsorbées

Afin de calculer la quantité adsorbée à un instant  $t$ , nous avons utilisé l'équation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \dots \dots \dots (4)$$

Où :

$Q_t$ (mg/g) : quantité adsorbée.

$V$ (l) : le volume de la solution utilisée.

$m$ (g) : la masse de l'adsorbant.

#### III.5 .2.4.Etude de l'effet des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'adsorption du polluant émergent choisi sur les écorces de MO, implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que :

- **Effet du temps de contact**

Nous avons préparé une solution de l'acide salicylique (le polluant choisi après les tests préliminaires) de concentration de 10 mg/L, où un volume de 50mL de cette solution a été mis dans plusieurs flacons en verre de 250mL. Les flacons ont été ensuite placés dans secoueur à la température ambiante. Le temps de contact a été choisi dans l'intervalle suivant : 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 180 ; 240 ; 360 et 1440 minutes. Après filtration, les solutions obtenues ont été analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée de l'acide salicylique,  $\lambda_{\max} = 296$  nm. Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe, donnant le rendement d'élimination en fonction du temps afin de déterminer le temps d'équilibre.

- **Effet de la masse de l'adsorbant**

Différentes masses (0.05, 0.1, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4, 1.6 et 1.8 g) de MO ont été mélangées avec un V=50ml d'une solution aqueuse de l'acide salicylique de concentration 10 mg/L dans des flacons de 250 ppm, puis placés sous agitation pendant un temps de contact constant optimisé par les essais ci-dessus.

- **Effet du pH initial de la solution**

Une variation de pH dans la gamme de 2, 4,6, 8, 10 et 12 a été effectuée. L'ajustement du pH a été effectué en ajoutant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium 0,1N.

- **Effet de la concentration initiale de polluant**

Dans des flacons de 250ml différentes concentrations de l'acide salicylique comprises entre 5 et 50 mg/L de volume égal à 50ml puis placés sous agitation durant un temps de contact et de pH optimisés par les essais ci-dessus.

## **II.6. Traitement d'un rejet industriel**

Après les tests effectués sur l'efficacité de l'adsorbant à base des écorces de MO dans l'élimination de l'acide salicylique à partir d'une solution contaminée, un rejet récupéré en aval de la station d'épuration a été testé aussi en utilisant notre adsorbant préparé. Le tableau II .4 regroupe les différentes caractéristiques du rejet traité.

**Tableau II.4** : Caractéristiques du rejet traité.

<b>Température (°C)</b>	23,8
<b>pH</b>	7,56
<b>Conductivité (S.m<sup>-1</sup>)</b>	1749
<b>Oxygène dissout (%)</b>	0,14
<b>MES (g.l<sup>-1</sup>)</b>	224
<b>DBO5</b>	356
<b>DCO (mg/l)</b>	788

Le rejet a été utilisé en premier lieu comme adsorbat en utilisant notre adsorbant en travaillant dans les conditions optimales trouvées pour la solution contaminée selon le protocole suivant :

Une masse de 0,05g de l'adsorbant a été mise dans un erlenmeyer en ajoutant 100ml de rejet puis placé sous agitation pendant un temps de contact égal à 3heures et de pH égale à 6. Le filtrat obtenu à la fin de l'opération a été analysé par spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde égale à 296nm.

En second lieu, le rejet a été contaminé par l'acide salicylique pour avoir une concentration de 10mg/L et le même protocole a été refait.

## **II.7. Désorption**

La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat.

### **II.7. 1. Mode opératoire de désorption**

Dans notre cas, une masse de 0,05 g de l'adsorbant (les écorces de MO) a été mise dans une solution de concentration 10mg/L de l'adsorbat (l'acide salicylique) avec un V=50mL. En utilisant un agitateur sur lequel un flacon de capacité de 100ml a été placé pendant 3h (le temps d'équilibre de l'opération d'adsorption), ensuite l'adsorbant a été filtré puis émergé dans une solution aqueuse de HNO<sub>3</sub> (1M) où le pH est de l'ordre de 2 en tenant l'agitation pendant 1h.30min en utilisant une plaque chauffante. Après ce temps, un prélèvement de la solution a été effectué, ce dernier a été filtré ensuite analysé par UV-visible à la longueur d'onde de l'ordre de 296 nm. Cette opération a été effectuée quatre



fois (adsorption - désorption) en utilisant le même adsorbant. Le rapport de désorption (R) a été calculé par la relation suivante :

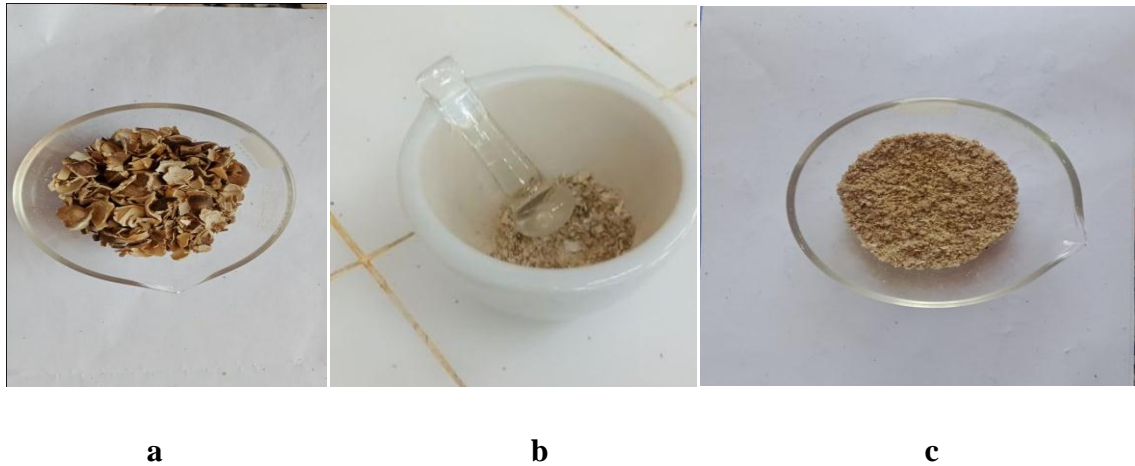
$$R\% = \frac{\text{la quantité de l'acide salicylique désorbée dans la solution}(mg)}{\text{la quantité de l'acide salicylique adsorbée par l'adsorbant}(mg)} * 100 \dots (5)$$

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussions**

### III.1. Préparation d'adsorbant

La figure ci-dessous représente les étapes qui ont été bien expliquée dans le chapitre II de préparation de l'adsorbant à base des écorces *Moringa Oleifera*.



**Figure III.1** : Les étapes de préparation de l'adsorbant **a** : écorces lavés et séchés, **b** : broyage, **c** : adsorbant à base des écorces de *Moringa Oleifera*.

### III. 2. Caractérisation de l'adsorbant

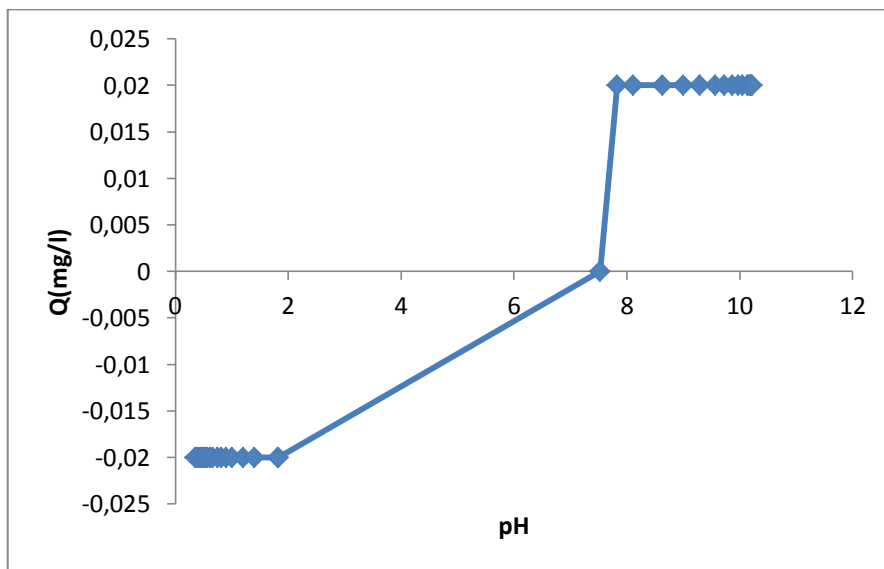
L'adsorbant étudié a été caractérisé par détermination de  $pH_{pzc}$  et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

#### III. 2.1. Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

Le  $pH_{pzc}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Les suspensions préparées ont été maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h. En traçant la courbe  $QS = f(pH)$  puis la détermination de point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $QS$  (mg/g) est nulle ( $QS = 0$ ).

La figure.III.1 représente l'évolution de la charge de surface  $Q$  en fonction du pH pour l'adsorbant(MO). Analysant la figure, le  $pH_{pzc}$  a été trouvé de l'ordre de 7.20. Lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{pzc}$ , les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$  de la solution, donc la surface est chargée positivement. Cependant, lorsque le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$  les groupements fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution et par conséquent la surface est chargée négativement.

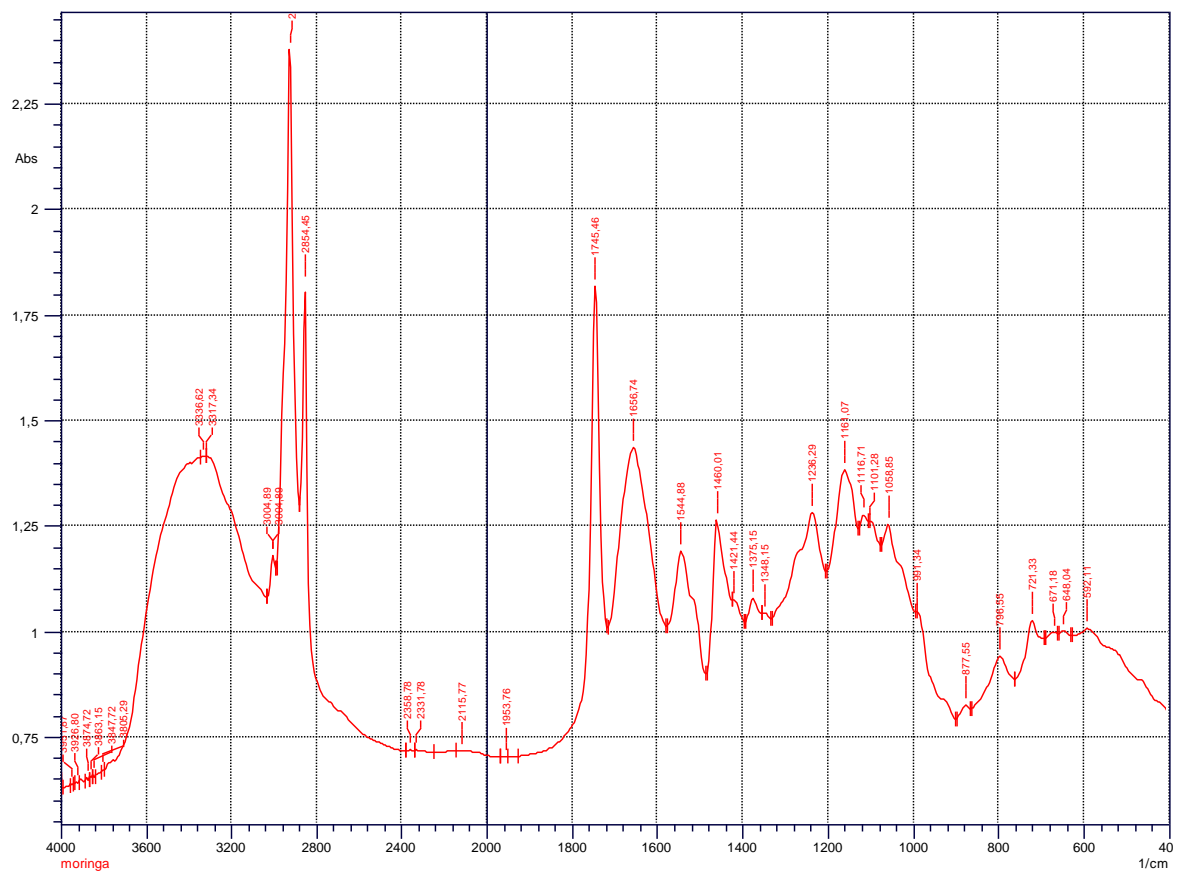


**Figure.III.2 :** Détermination de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) de l'adsorbant (MO).

### III. 2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier constitue un outil pour élucider les groupes fonctionnels et les modifications structurales dans les échantillons, en particulier en ce qui concerne la disponibilité des principaux groupes impliqués dans les phénomènes d'adsorption. Cette technique a une capacité de discordance que ne permettent pas certaines autres techniques, car elle possède une région unique appelée empreinte digitale où la position et l'intensité des bandes sont spécifiques à chaque matrice. La figure III.2 montre le spectre FTIR des granulés des écorces de *Moringa Oleifera*. Ce spectre montre l'apparition de plusieurs pics traduisant l'existence de nombreux groupements fonctionnels

au sein de notre adsorbant, indiquant ainsi la nature complexe de ce matériau. La bande passante centrée sur  $3336\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à l'étirement des liaisons O-H présentes dans les protéines, les acides gras, les glucides et les unités de lignine ; ce groupe fonctionnel (OH) apparaît principalement dans les structures des protéines et acides gras présents dans les écorces de *Moringa Oleifera*. En raison de la teneur élevée en protéines dans ces écorces, cette bande  $3285\text{ cm}^{-1}$  contribuerait également dans cette région à l'étirement NH de la liaison amide. Dans la région comprise entre  $1800$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ , un certain nombre de bandes se chevauchent sont observées et celles-ci pourraient être attribuées à l'étirement de la liaison carbonyle C=O. En raison de la nature hétérogène de l'écorce de *Moringa Oleifera* le groupe carbonyle peut être lié à différentes parties dont la partie lipidique des acides gras bandes à  $1745\text{ cm}^{-1}$  ou la partie protéique des amides bande  $1656\text{ cm}^{-1}$ . [36]



**Figure.III.3** : Spectre FTIR de l'adsorbant (les écorces de MO).

### III.3. Etude de l'adsorption des polluants émergents sur l'adsorbant (MO)

La quantification des quantités adsorbées de différents polluants émergents (acide salicylique, paracétamol et diclofénac) sur l'adsorbant (MO) a été réalisée par un spectrophotomètre UV-VIS à des longueurs d'onde bien appropriées. Les différentes courbes d'étalonnages sont mentionnées en annexe I. Après les différents essais d'adsorption des polluants émergents étudiés par les écorces de *Moringa Oleifera*, on a obtenu des résultats qui ont été englobés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Les résultats des essais d'adsorption pour les polluants étudiés.

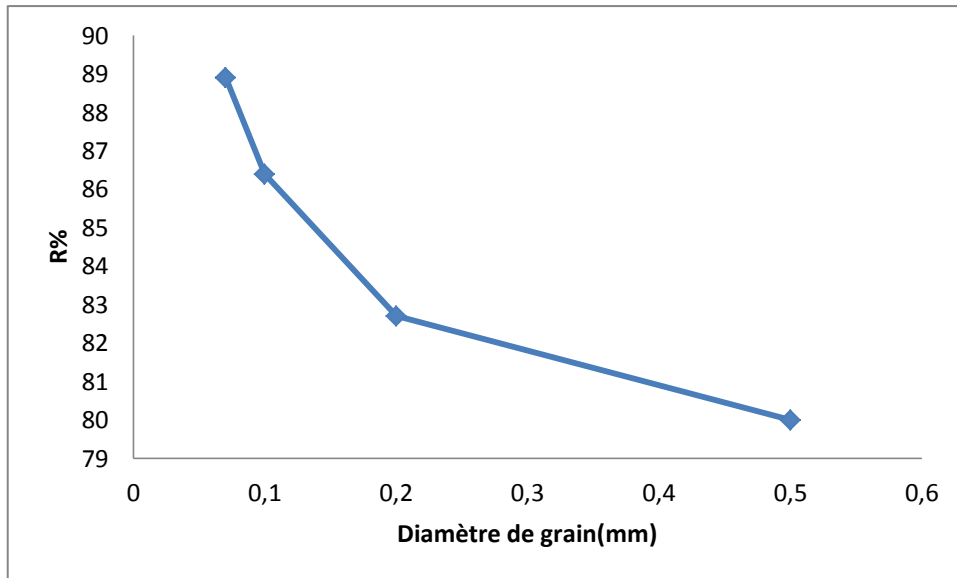
<b>Polluants</b>	<b>Longueur d'onde (nm)</b>	<b>Absorbance</b>	<b>Rendement d'élimination %</b>
<b>Paracétamol</b>	244	0,124	64,3
<b>Diclofénac</b>	282	0,102	70,9
<b>Acide salicylique</b>	296	0,021	91,4

D'après le tableau III.1, il a été remarqué que l'acide salicylique donne des bons résultats selon le rendement d'élimination de 91.4 % d'élimination sur les écorces de *Moringa Oleifera*. Par conséquent, l'acide salicylique a été choisi comme adsorbat pour le reste de cette étude. Afin de déterminer les conditions optimales à savoir : la masse de l'adsorbant, le temps d'équilibre, la concentration initiale et le pH de solution.

### III.4. Détermination des conditions optimales

#### III.4.1. Effet de la granulométrie

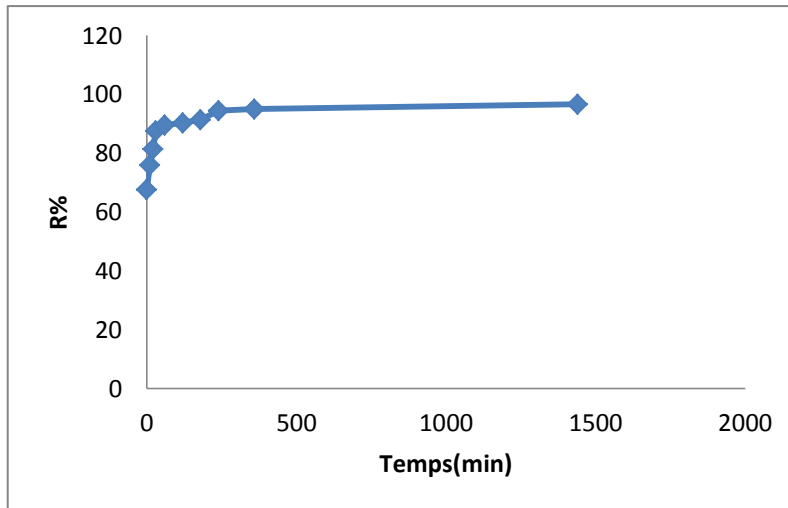
Les résultats illustrés par figure III.4 révèlent que les différentes granulométries de MO présentent une bonne adsorption, la fraction de l'ordre inférieur à 0,1 mm donne le meilleur rendement d'adsorption de 88.9% et pour les autres fractions 0,1mm et 0,2mm et 0,5mm donnent respectivement 86,4%, 82,7% et 80%.



**Figure.III.4 :** Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de diamètre de grain de l'adsorbant. (pH=7, t= 3h concentration initiale=10mg/l).

### III.4.2. Effet du temps de contact

Le temps de contact joue généralement un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, car il fournit des informations sur le temps nécessaire au système adsorbat-adsorbant pour atteindre le temps d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de polluant augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La figure III.5 représente l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de polluant émergent étudié. La courbe met en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une adsorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant les premiers 3 heures de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Le résultat trouvé est en parfaite accord avec les travaux [2,3].



**Figure.III.5:** Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de temps.

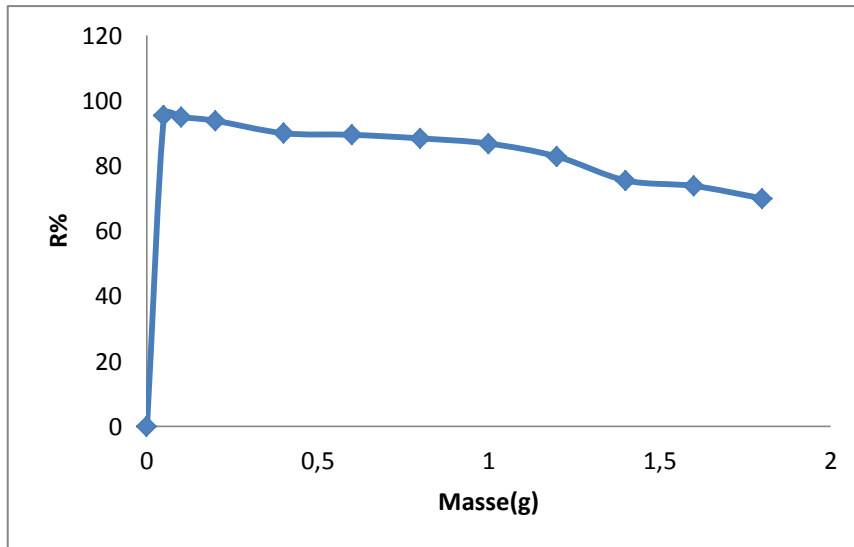
(pH=7, t=3h, C=10mg/l).

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant (MO) augmente avec le temps jusqu'à atteindre un pseudo-équilibre au bout de 3 heures et le rendement d'élimination se stabilise à la valeur de 94,4%. Par conséquent un temps de contact de 3 heures est choisi comme optimal.

#### III.4.3. Effet de la masse d'adsorbant

Pour examiner l'effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination de l'acide salicylique, la masse initiale de l'adsorbant a été variée de 0.05 jusqu'au 1.8g. Les essais d'adsorption ont été réalisés pour un temps de 3h et une concentration initiale de l'acide salicylique de l'ordre de 10mg/l et un pH de 7. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure.III.6.



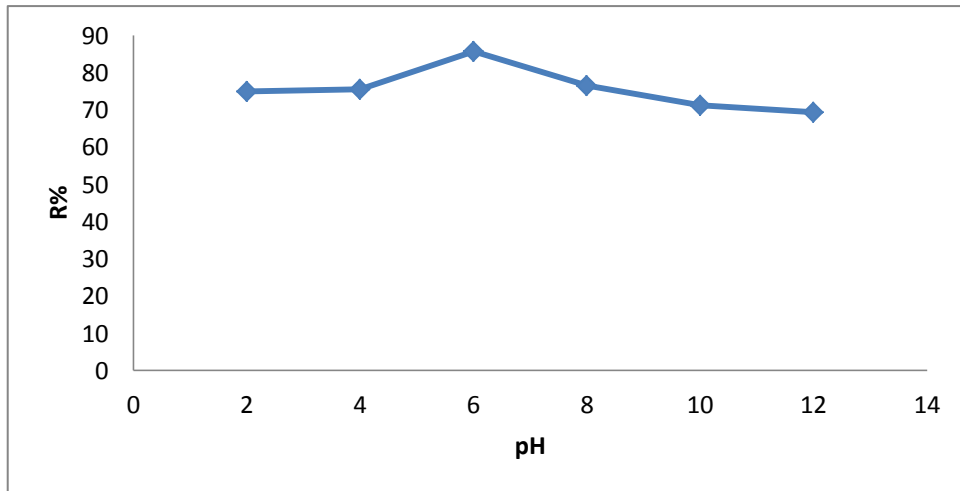


**Figure.III.6 :** Rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de masse de l'adsorbant ( pH=7, t=3h, C=10mg /l).

Les résultats obtenus montrent que lorsque la masse est de 0,05g, le rendement d'élimination atteint son équilibre de 97%. Lorsque la masse de MO varie entre 0.05 et 1.8 g, il a été constaté que l'allure de graphe enregistre une légère diminution par rapport le rendement d'adsorption. Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption. Cette même tendance a été rapportée par D. Imessaoudene [37] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire. Par conséquent une masse de 0.05g est considérée comme suffisante pour atteindre le meilleur rendement d'adsorption.

#### III.4.4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité de l'adsorbant pour l'acide salicylique, en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH désiré.



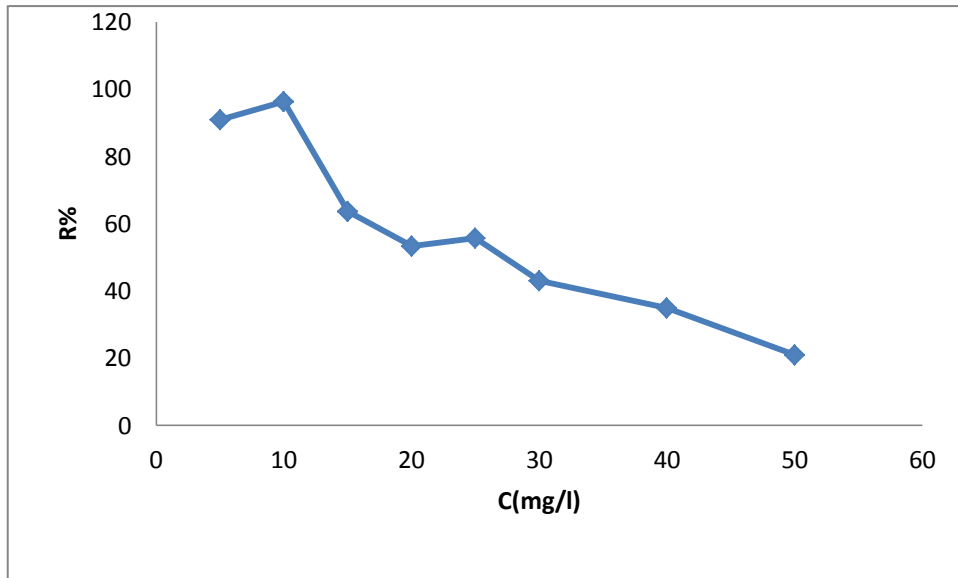
**Figure.III.7 :** Influence de pH sur le rendement d'adsorption de l'acide salicylique  
( $t=3h$ ,  $C=10mg/l$ ).

En effet à pH inférieur à 7,2 l'adsorbant est chargé positivement ce qui implique des interactions entre les sites chargés positivement du matériau et le polluant anionique ( $pK_a=2,98$ ). Par contre aux pH supérieurs à 7,2 le matériau est chargé négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du polluant la surface des écorces de MO. Cela a été remarqué aussi par les travaux de [37,38].

Les résultats présentés sur la figure ci-dessus montrent que le meilleur rendement d'élimination de l'acide salicylique par le MO est de 85,7%. Par conséquent, un pH de 6 est considéré comme étant le pH optimal.

#### III.4.5. Effet de concentration initiale

La figure.III.8 présente l'évolution de rendement d'élimination de l'acide salicylique sur les écorces de MO en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat. Il a été remarqué que la quantité du polluant fixé sur l'adsorbant s'accroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration optimale de 10mg/l ensuite elle décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption [37]. La concentration initiale optimale est de l'ordre de 10mg/L.



**Figure.III.8 :** Le rendement d'élimination de l'acide salicylique en fonction de la concentration initiale. (pH=6, t=3h, C=10mg/l).

### III.5. Désorption

Des expériences de désorption ont été menées suite à une adsorption du polluant dans le but de déterminer la capacité d'utilisation de l'adsorbant étudié. Pour cela, des expériences en batch ont été effectuées en utilisant une masse d'adsorbant saturée en polluant de concentration 10mg/L (après une opération d'adsorption avec un pH de 6, temps d'équilibre de 3 heures). L'adsorbant saturé a été immergée dans une solution de HNO<sub>3</sub>, de pH donné en maintenant l'agitation en suivant l'augmentation de la concentration de l'acide salicylique dans la solution jusqu'à un temps d'équilibre. Le procédé de désorption a été répété 4 fois afin de tester l'efficacité de l'adsorbant (les écorces de MO) et cela à l'aide de l'acide salicylique. Les résultats sont englobés dans le tableau III.2 suivant :

**Tableau III.2 : Résultats de l'opération de la désorption**

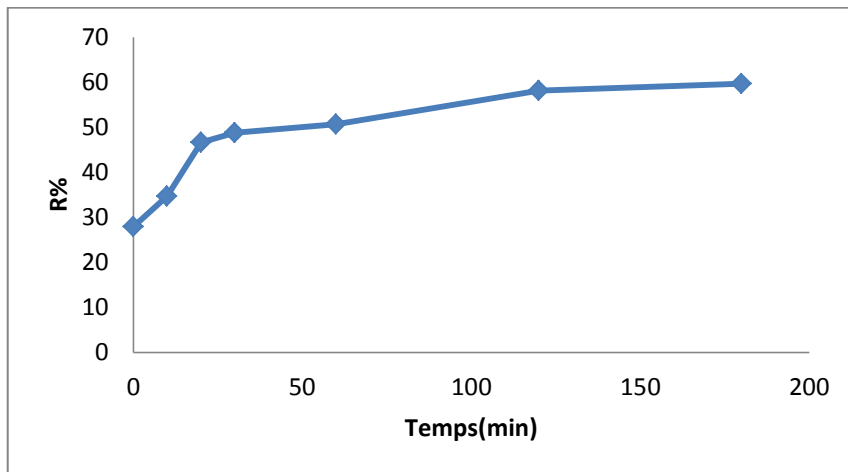
Numéro de l'expérience	Rendement de Désorption
1	91,7 %
2	87,2%
3	74,3%
4	73,8%

L'étude de la désorption de polluant émergent montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 73,8% et cela pour quatre cycles consécutifs, cet excellent résultat indique que cet adsorbant possède un très bon pouvoir d'adsorption.

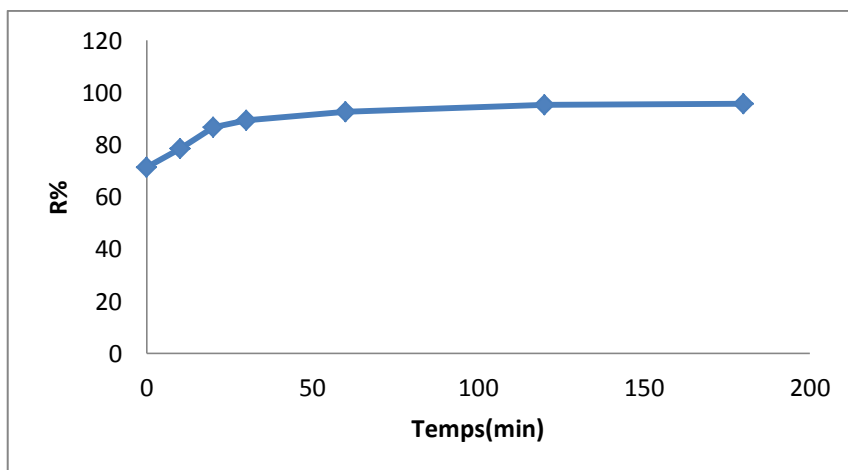
### III.6. Traitement du rejet

Le rejet récupéré initialement en aval de la station d'épuration a été étudié sans modification de son composition. Il a été étudié comme adsorbat à la place de la solution contaminée de l'acide salicylique et cela dans le but de voir l'efficacité de l'adsorbant à base des écorces de *Moringa Oleifera* vis à vis la sélectivité de l'acide salicylique dans un milieu encombré par d'autres composés. En premier lieu, un balayage par UV a été effectué sur le rejet pour connaître la longueur d'onde maximale pour ces composés, il a été constaté que la longueur d'onde maximale est de l'ordre de 296 nm, cette dernière est la même pour l'acide salicylique. Cela nous a permis de proposer que ce rejet peut contenir de l'acide salicylique. Un essai d'adsorption dans les mêmes conditions optimales que celles de l'acide salicylique a été effectué dont les résultats sont illustrés sur la figure III.9 ci-dessous. En second lieu et afin de s'assurer que le rejet contient réellement de l'acide salicylique, une contamination par ce dernier a été effectuée afin d'avoir un rejet

qui contient une concentration de l'ordre de 10 mg/L et un essai d'adsorption a été réalisé et les résultats sont présentés par la figure III.10 ci-dessous.



**Figure.III. 9:** Rendement d'élimination du rejet sans contamination sur l'adsorbant (MO).  
en fonction de temps à un pH=6.



**Figure. III. 10 :** Rendement d'élimination du rejet contaminé par l'acide salicylique  
(10mg/L) en fonction de temps à un pH=6.

Il a été remarqué quelque que soit la concentration de l'acide salicylique dans le rejet étudié que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de temps. Ces résultats très intéressants montrent que l'adsorbant à base des écorces *Moringa Oleifera* est sélectif et aussi efficace dans l'élimination du polluant au sein d'autres composés. Il a été trouvé dans le quatrième essai que le R% est de l'ordre de 99% cela implique que notre adsorbant possède de très bonnes propriétés d'adsorption.

### III.7.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

#### a/ Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

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

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \dots \dots \dots (1)$$

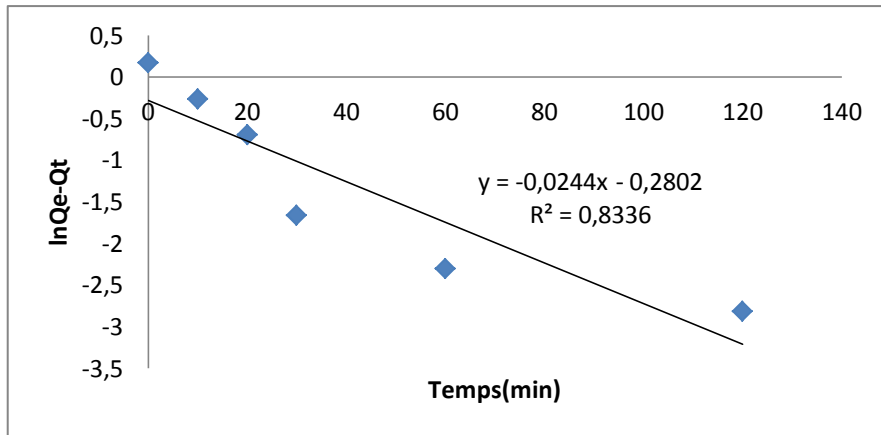
Avec :

**Q<sub>e</sub>**: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

**k<sub>1</sub>**: constante de vitesse de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Le tracé de la courbe : **ln (Q<sub>e</sub> - Q<sub>t</sub>)** en fonction de **t** permet de déterminer la constante **k<sub>1</sub>** et la quantité adsorbée à l'équilibre **Q<sub>e</sub>**. Les résultats sont présentés dans la figure III.11.



**Figure.III. 11 :** Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de l'acide salicylique sur MO.

#### b/ Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle est décrit selon l'équation suivante :

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

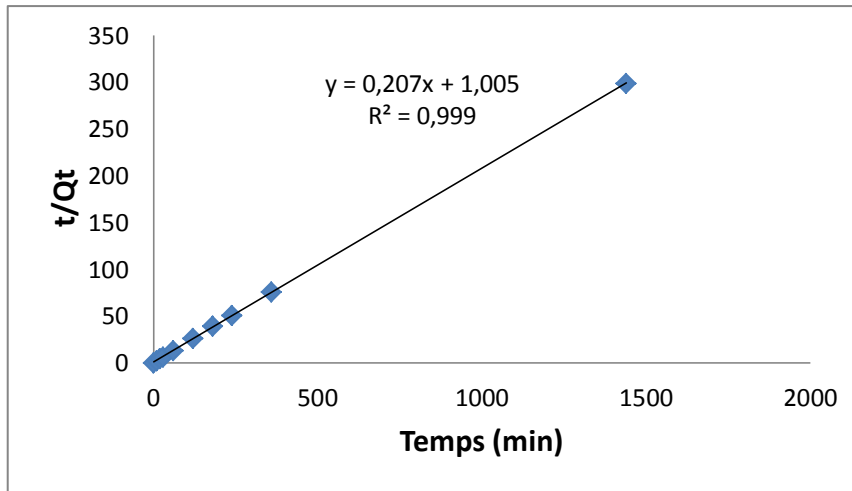
Avec :

**Q<sub>e</sub>**: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

**Q<sub>t</sub>**: quantité adsorbé au temps t (mg/g).

**k<sub>2</sub>**: constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg<sup>1</sup>.min<sup>-1</sup>).

On trace la courbe  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  on obtient une droite qui détermine la constante **K<sub>2</sub>**. Les résultats sont présentés dans la figure III.12.



**Figure.III.12 :** Modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de l'acide salicylique sur MO.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau ci-dessous, il a été remarqué que le modèle du pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du polluant puisque le coefficient de corrélation est proche de l'unité ( $R^2=0,999$ ). De même, il a été constaté que la valeur de la capacité d'adsorption calculée est très proche de celle déterminée expérimentalement.

Le modèle du pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire le comportement de l'acide salicylique sur les écorces du MO. La plupart des systèmes d'adsorption sur les matériaux solides suivent une cinétique de pseudo-second ordre [2,3].

**Tableau.III.3:** Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'acide salicylique sur les écorces de MO.

Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			
$K_1=0,05$	$Q_e(\text{exp})=4,57\text{mg/g}$	$Q_e(\text{théo})=1,3\text{mg/g}$	$R^2=0,83$	$K_2=0,04$	$Q_e(\text{exp})=4,57\text{mg/g}$	$Q_e(\text{théo})=4,83\text{mg/g}$	$R^2=0,99$



### III.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

#### III.7.2.1. Modèle de Freundlich

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

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots(3)$$

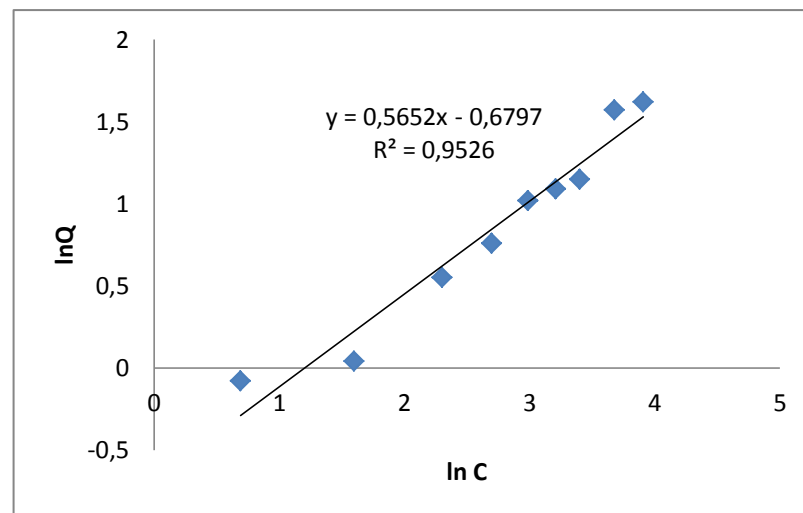
Avec

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

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

$K, n$  : Constantes.

En traçant  $\log(Q_e) = f(\log C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par la figure.III.13, d'où la pente de la droite est  $n$  et l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$ .



**Figure.III.13** : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de

L'isotherme de l'acide salicylique.

### III.7.2.2. Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle représenté par son équation linéaire suivante :

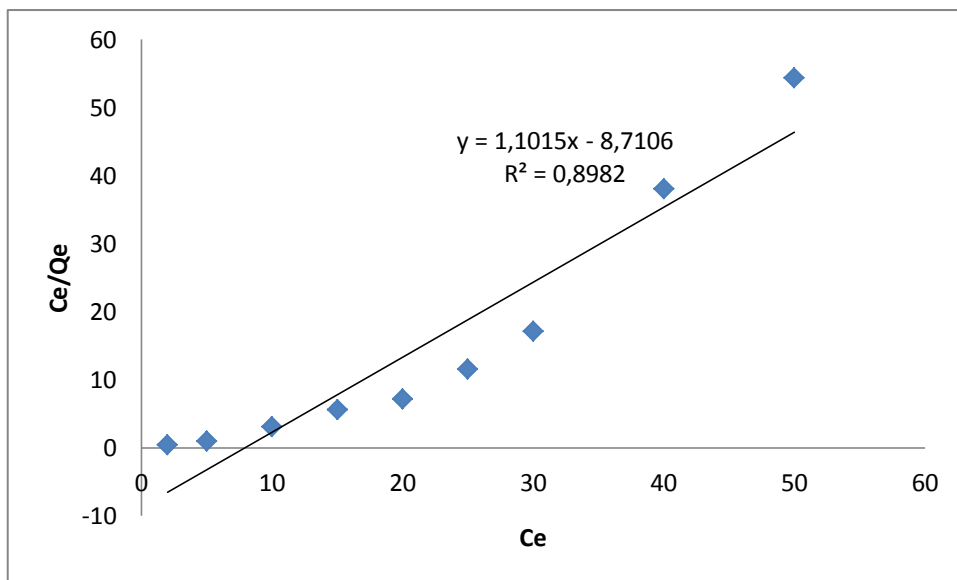
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \dots\dots\dots(4)$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (m/g).

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/l).

En traçant  $(C_e/Q_e) = f(C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par la figure.III.14 d'où la pente de la droite est  $1/Q_m$  et l'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot b$ .



**Figure.III. 14** : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide salicylique.

**Tableau .III.4:** Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$Q_{\max}=0,90$	$R^2=0,90$	$b=0,12$	$K_F=2$	$R^2=0,95$	$n=0,565$

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [38]. D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau ci-dessus, il a été remarqué que le modèle Freundlich est le mieux adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'acide salicylique sur les écorces de MO puisque le coefficient de corrélation est proche de l'unité ( $R^2=0,95$ ). De même, nous remarquons que la valeur de  $n$  comprise entre 1 et 10 confirme que l'adsorption est favorable, ainsi que celle de  $K_F$  qui démontre que le modèle de Freundlich est satisfaisant. On considère que le modèle de Freundlich s'applique notamment dans le cas d'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Cette étude a été consacrée à l'élimination des polluants émergents de type pharmaceutiques par adsorption. Bien que la quantité de ces substances rejetées dans l'environnement soit faible, leurs accumulations constituent un risque potentiel pour l'homme, la faune et la flore à long terme.

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

- Le rendement d'élimination augmente avec la diminution de la granulométrie. Une meilleure adsorption a été obtenue dans le cas d'une granulométrie inférieure à 0,1mm pour le polluant (acide salicylique),
- La cinétique d'adsorption de l'acide salicylique atteint son équilibre durant 3 heures,
- Le rendement d'élimination de l'acide salicylique peut atteindre le maximum pour une masse d'adsorbant de 0.05 g,
- L'adsorption de l'acide salicylique est très rapide à faible concentration jusqu'à une valeur de  $C=10\text{mg/l}$ , au-delà de cette valeur une diminution du rendement d'élimination a été enregistrée,
- Le rendement d'élimination est influencé par la variation du pH, il a été trouvé de l'ordre de 85.7% pour un pH égal à 6,
- L'étude de la désorption de l'acide salicylique montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 73,8% et cela pour quatre cycles consécutifs, cet excellent résultat indique que cet adsorbant possède un très bon pouvoir d'adsorption,
- L'étude de l'adsorption du rejet sur l'adsorbant à base des écorces *MoringaOleifera* a montré qu'un rendement de l'ordre de 99% a été trouvé, cela implique que notre adsorbant possède de très bonnes propriétés d'adsorption,

- Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié.
- Le modèle Freundlich est bien adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'acide salicylique par les écorces de MO.

L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles pharmaceutique. Les écorces de *Moringa Oleifera* utilisés à travers cette étude comme biomasse pour l'adsorption des polluants émergents

Ont montrés des capacités d'adsorption intéressantes.

En perspectives et vue l'originalité du sujet, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation de l'adsorbant étudié avec d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), mesure de la surface spécifique par BET.
- Compléter l'étude d'adsorption en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation ...etc.

## **Références Bibliographique**

## Références bibliographiques

- [1] M. Mboul. « Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers, (2012).
- [2] N. Boukhalfa, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac», Mémoire de Magister, Université de Sétif, (2014).
- [3] N. Bensacia « Fonctionnalisation du polyacryl amide/acide polyacrylique par hydroquinone/ tétrahydroxybenzène. Etude pH-métrique et adsorption métallique », Thèse de Doctorat, Université de Blida 1, (2013).
- [4] I. Aroun, N.Bensacia, K. Seffah, S. benyahia, "Kinetic and Equilibrium Studies of Salicylic acid Adsorption from Contaminated Water by (Alginate/ Chitosan/ Cobalt ferrite) Nanocomposites". Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 5 (3) 2019 1055-1061.
- [5] U. F, Magaji, Sahabi D. M, Abubakar M. K, et Muhammad A. B, 'Biocoagulation Activity of MoringaOleifera Seeds for Water Treatment', The International Journal Of Engineering And Science (IJES), V 4, N 2, PP.19-26, ISSN (e): 2319 –1813. (2015)
- [6] S. M, Mangale, Chonde S. G, Jadhav A. S, et Raut P. D, " Study of Moring Oleifera(Drumstick) seed as natural Absorbent and Antimicrobial agent for River water treatment" J. Nat. Prod. Plant Resour, 2 (1):89-100 Inde, ISSN: 2231 –3184 CODEN (USA): JNPPB7. (2012)
- [7] D. Mara et Horan N.J, "Handbook of Water and Wastewater Microbiology, School of Civil Engineering", University of Leeds, p 621, UK, ISBN 0-12-470100-0. (2003)



- [8] P.W, Mashela, "Growth of Moringa (*Moringa Oleifera*) seedlings in calcareous, clayey and sandy soils relative to loamy soil Green Biotechnologies Research Centre of Excellence", University of Limpopo, African Journal of Agricultural Research Vol. 12(50), pp. 3508-3512, DOI: 10.5897/AJAR2016.11617 N d'Article: 08ADCAA66980, South Africa ISSN 1991-637X. (2017)
- [9] M. Meenakshi, Manjunatha B. M, Manjunath N.T 'Performance Assessment of Moringa Oleifera in Clarification of Surface Water'; International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR), V 4, N 7, pp 2342-2345, Inde, ISSN: 2278 -7798. (2015)
- [10] M. Minaiyan Asghari G, Taheri D, Saeidi M, Nasr-Esfahani S, 'Anti inflammatory effect of Moringa Oleifera'.Seeds on acetic acid-induced acute colitis in rats. Avicenna J Phytomed, Vol. 4, No. 2, pp.127-136, l'université de Sciences Médicales. Iran. (2014)
- [11] N. GHALMI et A. SIFER," Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdes (2006).
- [12] N. Gherbi, « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturel », Thèse de Doctorat, Université de Constantine. (2008).
- [13] A. Khalfaoui, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane », Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2012).
- [14] F. Bouazza, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2012).
- [15] N. Bouchelkia, « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).
- [16] T. Chouchane, « Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques », Thèse de Doctorat, Université Annaba(2009).

- [17] S. Arar, « Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux », Mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi (2016).
- [18] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [19] C. Cardot, « Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses (1999).
- [20] F. Bouchemal et Achour S, « Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain ». Laryss Journal n° 6, 81-89.(2007)
- [21] M. A. Slasli. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale ». Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [22] C. Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique », Thèse de Doctorat, Institut de Toulouse (2007).
- [23] V. M. Mboula, « Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers (2012).
- [24] N. Boukhalfa, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac », Mémoire de Magister, Université de Sétif(2014).
- [25] J.Bedia, "A Review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water", Journal of carbon research 4(4) (2018) 63. (2018)
- [26] H. Benchaabane, S. Chadouli, « Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL Medéa) », Mémoire de Master, Université de Khemis Miliana (2019).
- [27] J.S. Mattson, H.B. Mark, "Activated Carbon Surface Chemistry Adsorption from aqueous solution". Marcel Dekker Inc. New York,(1970).

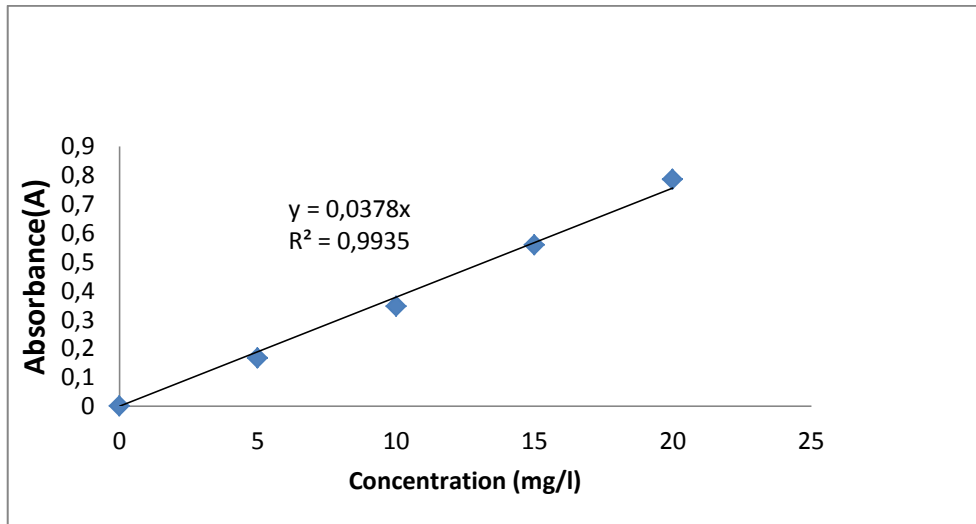
- [28] M. Mucha, "Ibuprofen and acetylsalicylic acid biosorption on the leaves of the knot weed *Fallopia x bohemica*", *New Journal of Chemistry*, 7953-7959.(2017),
- [29] F. Medjdoub, "Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents Types d'adsorbants Naturels," Thèse de Doctorat en génie de l'environnement, Université de boumerdes (2018).
- [30] M. Mohamed Mhidi, K.Kheireddine Amazigh, « Etude des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta », Mémoire de Master en Chimie Inorganique et Environnement; Université de Saida, Algérie (2017).
- [31] I.Guennoun, « Dosage d'un principe actif dans un médicament par techniques chromatographique (HPLC) et spectroscopique (UV-visible) », Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie(2017).
- [32] F. Arkaù, N.Kalam, « Modélisation du procédé d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif via les plans d'expériences », Mémoire de Master en Génie chimique, Université Bouira, Algérie(2018).
- [33] H. Khazri, « Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study, *Appl Water Sci*, » 7 (3031–3040). (2017)
- [34] M. Mucha, « Ibuprofen and acetylsalicylic acid biosorption on the leaves of the knot weed *Fallopia x bohemica*, » *New Journal of Chemistry*, 7953-7959. (2017)
- [35] A.S. Mestre, « Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon* », 4 (1979-1988). (2007)
- [36] A. Habibi, « Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin, *Microporous and Mesoporous Materials* », 268293-302. (2018)
- [37] D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", Thèse de Doctorat, Université de Médéa, (2014).

[38] N. Bensacia, I. Fehete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin "Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. Kinetic and thermodynamic studies" *Environmental Engineering and Management Journal* 13 (2014)

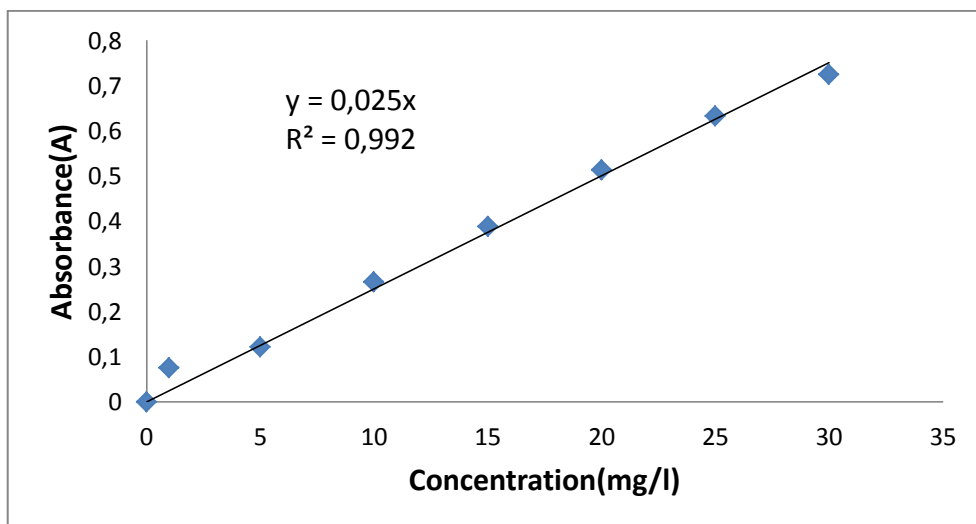
# **Annexes**

## Annexes

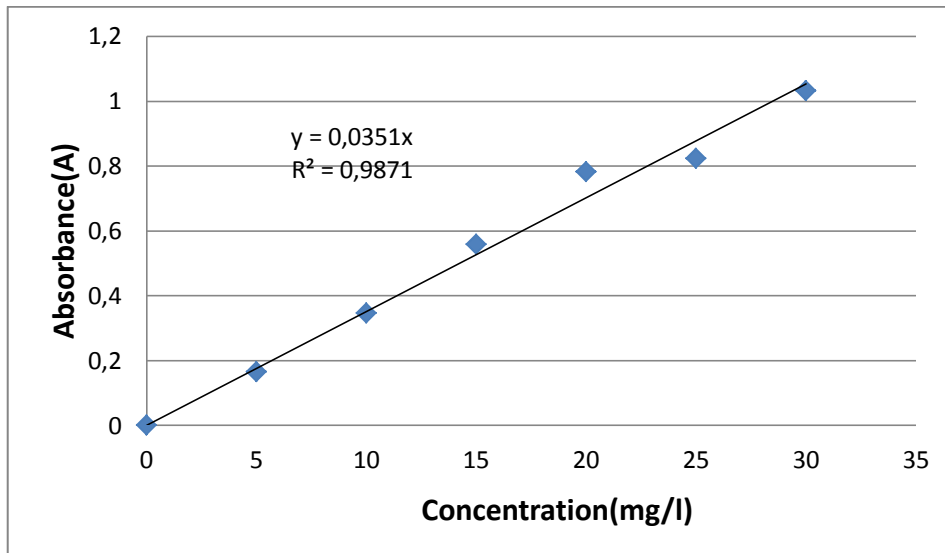
Les Coubes d'étalonnage des polluants émergents étudiés :



La courbe d'étalonnage de paracétamol à **244 nm**.



La courbe d'étalonnage de l'acide salicylique à **296nm**



La courbe d'étalonnage de diclofénac à **282 nm**.

## Recherche des conditions optimales de l'essai d'adsorption

### Effet de granulométrie

<b>d(mm)</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>
<b>Abs</b>	0,028	0,033	0,043	0,049
<b>C<sub>rest</sub></b>	1,12	1,34	1,75	1,98
<b>R%</b>	88,9	86,4	82,7	80
<b>Q (mg/g)</b>	4,44	4,32	4,13	4

### Effet de temps

<b>t (min)</b>	0	10	20	30	60	120	180	240	360	1440
<b>Abs</b>	0,081	0,060	0,046	0,031	0,026	0,024	0,021	0,014	0,012	0,008
<b>C<sub>rest</sub> (mg /l)</b>	3,24	2,40	1,86	1,24	1,05	0,97	0,86	0,56	0,51	0,35
<b>R %</b>	67,6	76	81,4	87,6	89,5	90,3	91,4	94,4	95	96,5
<b>Q (mg /g)</b>	3,38	3,80	4,07	4,38	4,47	4,51	4,57	4,72	4,74	4,82

### Effet de masse

<b>m(g)</b>	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4
<b>Abs</b>	0,011	0,012	0,015	0,025	0,026	0,029	0,033	0,043	0,061
<b>C<sub>rest</sub> (mg /l)</b>	0,45	0,51	0,62	1	1,05	1,16	1,32	1,72	2,45
<b>R%</b>	95,5	94,5	93,8	90	89,5	82,8	75,5	73,8	69,8
<b>Q (mg/g)</b>	4,77	4,72	4,69	4,5	4,47	4,14	3,77	3,69	3,49

### Effet de concentration

<b>C (mg/l)</b>	5	10	15	20	25	30	40	50
<b>Abs</b>	0,022	0,009	0,091	0,110	0,116	0,142	0,162	0,197
<b>C<sub>rest</sub> (mg/l)</b>	0,91	0,37	3,64	4,43	4,67	5,70	6,5	7,91
<b>R%</b>	90,9	96,3	63,6	53,3	55,7	43	35	21
<b>Q (mg/g)</b>	4,53	4,81	3,18	2,66	2,78	2,15	1,75	1,05



## Effet de pH

<b>Ph</b>	2	4	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,062	0,060	0,035	0,058	0,072	0,076
<b>C<sub>rest</sub> (mg/l)</b>	2,51	2,43	1,43	2,35	2,88	3,04
<b>R%</b>	74,9	75,7	85,7	76,5	71,2	69,3
<b>Q (mg/g)</b>	3,74	3,78	4,28	3,82	3,56	3,46