

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

Département de Génie des Procédés



**THESE DE DOCTORAT**

En Génie Des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

**ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE  
NOUVELLE GENERATION DE BIOSORBANTS GRANULES  
HYBRIDES HYDROPHOBES : APPLICATION AU  
TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES**

Par

**ASNAM Amira**

Devant le jury composé de :

F. ZERMANE	Professeur, Université Blida 1	Présidente
S. HANINI	Professeur, Université de Médéa	Examineur
Z.CHEMAT	Professeur, Université Blida1	Examinatrice
O. BOURAS	Professeur, Université Blida 1	Directeur de thèse
A. AOUABED	Professeur, Université Blida 1	Co-Directeur de thèse
M. BAUDU	Professeur, Université de Limoges-France	Invité
I. BOURVEN	Maitre de conférences, Université de Limoges	Invitée

Blida, 22 juin 2022

## DEDICACES

*A mes très chers parents*

*A ma chère tante Safia*

*A ma chère sœur Hadjer*

*A mon cher frère Oussama*

*A mes chers neveux Chahine et Ziad*

*A mes chères nièces Rahil et Sarah*

*A toute ma famille et tous ceux qui me sont chers*

*A Cinthia, Kamilia, Meriem, Lina, Mimi et Asmaa*

*A mes chères amies*

*A la mémoire de mon cher défunt mon oncle Kadeur*

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة الهيكلة ، بطريقة البثق ، لجيل جديد من المواد الماصة الحيوية في شكل مواد هلامية ومركبات مسامية، قائمة على (مستخلص الصبار ، ألجينات الصوديوم). تتم مقارنة تقوية ومسامية هذه الخرز الجديدة القائمة على الصبار مع تلك الخرز المقواة والمسامية التي تم الحصول عليها بواسطة كحول البولي فينيل وكربونات الكالسيوم. عشرون تركيبة قائمة على هذه المكونات الأربعة ، وفقاً لتصميم تجريبي باستخدام المود6 ، جعلت من الممكن تحضير أربع فئات رئيسية مختلفة من خرز المركبات الحيوية: خرز هلامية ، خرز هلامية مقواة ، خرز هلامية مسامية و خرز هلامية مقواة ومسامية. كانت الاستجابات الثلاثة المستخدمة لتقييم أداء الخرز هي: نقطة انكسار الخرز ، وصلابة الخرز بناءً على دراسة ريولوجية وقدرة امتصاص الفينول الخماسي الكلور. أظهر تحليل هذه الردود أنه كان للصبار تأثير إيجابي على كل من الصلابة (400-2200 باسكال) و القوة الميكانيكية (5% - 11%) على غرار كحول البولي فينيل مع الحفاظ على قدرة امتصاص من 80 الى 120 مغ من المادة الجافة. كشفت الخزرات ، القائمة على الصبار والألجينات ، عن شكلها المنتظم مع بنية مسامية واستقرار كيميائي وفيزيائي جيد. اقترح التحليل الطيفي أن التفاعلات بين الألجينات والصبار تحدث عبر تفاعلات الهيدروجين بين مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل. ، يتم وصف الخواص الحركية والمتساوية لامتصاص الفينول الخماسي الكلور على هذه الخرز المركبة المسامية الجديدة بشكل جيد ، على التوالي ، من خلال نموذج الدرجة الأولى ونموذج لانجموير

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المركبات الحيوية ، مستخلص الصبار ، خرز هلامية ، الهيكلة

## ABSTRACT

The main objective of this study is the structuring, by the extrusion method, of a new generation of biosorbents in the form of reinforced and porous gelled composite beads based on cactus extract (CE) and sodium alginate (SA) as gelling agents. The reinforcement and porosity properties of these new CE-based beads are compared with those beads reinforced and porous based on polyvinyl alcohol (PVA) and calcium carbonate (CC). Twenty formulations based on these four constituents, according to an experimental plan using mode 6 software, made it possible to select four major classes of different biocomposite beads: gelled beads, reinforced gelled beads, porous gelled beads and porous and reinforced gelled beads. The breaking point and rigidity properties determined by the rheological study as well as the sorption capacity of pentachlorophenol (PCP) were the three responses used to assess the evaluation of these beads performance. The analysis of these responses showed that the CE constituent exerts a positive effect on both rigidity (400-2,200 Pa) and mechanical strength (5%-11%) of the beads, similar to that of PVA while retaining their sorption capacity in the order of 80 -120 mg.g<sup>-1</sup> of dry matter. The shapes of the beads, based on EC/AS, were found to be regular and present porous structures and good physico-chemical stability. FTIR spectroscopic analysis

suggested hydrogen interactions between hydroxyl and carboxyl groups present in these beads. In batch mode, the kinetics and isotherms of PCP adsorption on these new porous composite beads are well described, respectively, by the first-order model and the Langmuir model.

*Key words: Adsorption; Biosorbents; Gelled Beads; Cactus Extract; Structuration.*

## **RESUME**

L'objectif principal de cette étude est la structuration, par la méthode d'extrusion, d'une nouvelle génération de biosorbants sous forme de billes composites gélifiées renforcées et poreuses à base d'extrait de cactus (EC) et d'alginate de sodium (AS) en tant que gélifiants. Les propriétés de renforcement et de porosité de ces nouvelles billes à base d'EC sont comparées avec celles des billes renforcées et poreuses à base de l'alcool polyvinylique (PVA) et de carbonate de calcium (CC). Vingt formulations à base de ces quatre constituants, selon un plan d'expérience avec emploi du logiciel mode 6, ont permis de sélectionner quatre grandes classes de billes biocomposites différentes: billes gélifiées, billes poreuses gélifiées, billes renforcées gélifiées, billes gélifiées poreuses et renforcées. Les propriétés de point de rupture et de rigidité déterminées par l'étude rhéologique ainsi que la capacité d'adsorption envers le pentachlorophénol (PCP) ont été les trois réponses utilisées dans l'évaluation des performances de ces billes. L'analyse de ces réponses a montré que le constituant EC exerce un effet positif à la fois sur la rigidité (400-2 200 Pa) et sur la résistance mécanique (5%-11%) des billes, similaire à celui du PVA tout en conservant leur capacité de sorption de l'ordre de 80 -120 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche. Les formes des billes, à base d'EC/AS, se sont avérées régulières et présentent des structures poreuses et une bonne stabilité physico-chimique. L'analyse spectroscopique IRTF a suggéré des interactions hydrogène entre les groupes hydroxyles et carboxyles présents dans ces billes. En mode batch, les cinétiques et les isothermes d'adsorption du PCP sur ces nouvelles billes composites poreuses sont bien décrites, respectivement, par le modèle du premier ordre et le modèle de Langmuir.

*Mots clés: Adsorption ; Biosorbants ; Billes Gélifiées ; Extrait de cactus ; Structuration.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au niveau des laboratoires « Eau Environnement Et Développement Durable (LEEDD) » sous la direction de Monsieur BOURAS Omar, Professeur à l'Université de Blida 1 et la Co-Direction de Monsieur AOUABED Ali, Professeur à l'Université de Blida 1 au laboratoire « Analyses Fonctionnelles Des Procédés Chimique (LAFPC) » et en partie dans les laboratoires de PEIRENE (Ex GRESE) à l'Université de Limoges sous l'autorité du Professeur BAUDU Michel, Directeur du GRESE.

En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la santé la patience, la puissance et la volonté pour réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon Directeur de thèse **Monsieur BOURAS Omar** de m'avoir accueillie dans son équipe, qui a accepté de m'encadrer et pour toute la confiance qui m'a accordé. Je le remercie pour son apport scientifique, sa disponibilité, sa patience et surtout pour ces qualités humaines. Je n'oublierai jamais son soutien. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma plus profonde reconnaissance et mon plus profond respect.

J'adresse mes vifs remerciements à **Monsieur AOUABED Ali**, professeur à l'Université de Blida 1 et Doyen de la Faculté de Technologie pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de Co-diriger ce travail, pour sa disponibilité, ses orientations, ses remarques fructueuses et ses précieux conseils qui m'ont été très utiles, pour son dévouement, sa patience et sa générosité. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude et mon plus profond respect.

J'exprime ma reconnaissance au **Professeur BAUDU Michel**, Directeur du Laboratoire GRESE pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire durant mes stages et de m'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe. Je le remercie particulièrement du fond de mon cœur pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique, ses critiques et pour avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires à la réalisation de ce projet.

Un grand merci en particulier à **Madame BOURVEN Isabelle**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges pour sa contribution, son aide précieuse, ses encouragements et ses suggestions qu'elle m'a faites pour l'amélioration de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier tous les **membres de PEIRENE de Limoges** (Membres permanents, Secrétaires, Techniciens, Doctorants et Stagiaires) avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je tiens également à remercier **Monsieur HADJ SADOK Abd El Kader**, Professeur à l'Université de Blida-1 et Directeur du LAFPC, pour toutes les discussions et les informations intéressantes que nous avons eu au sujet du plan d'expériences et de la rhéologie.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait **Madame ZERMANE Faiza**, Professeur à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie respectueusement **Monsieur HANINI Salah** (Professeur à l'Université de Médéa), **Madame CHEMAT Zoubida** (Professeur à l'Université de Blida1) d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également tout le personnel du Département de Génie des Procédés (**Enseignants, Chercheurs, Doctorants, Techniciens, Secrétaires**) que j'ai côtoyé et pour toutes leurs aides dont j'ai bénéficié.

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer ma famille pour m'avoir toujours soutenue. **Mes parents** (lumière de ma vie qui m'ont transmis l'amour des sciences), ma sœur **Hadjer** et mon frère **Oussama**, merci de me rassurer et d'être là dans tous les moments... Je serai toujours reconnaissante.

Ma tante **Safia** et mon oncle défunt **Kadeur**, qui étaient toujours là pour moi. Quelle chance de vous avoir dans ma vie ! Je n'oublierai jamais comment vous m'avez aidé à surmonter les moments difficiles où j'ai failli abandonner le combat. Vous m'avez poussé et ça a marché. Je vous suis très reconnaissante.

Je remercie vivement **Madame CHUPIN Marie Paule**, Professeur à l'Université de Limoges et mes ami(e)s de Limoges qui sans leur soutien je n'aurais pu entreprendre ce travail.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

## TABLE DES MATIERES

ملخص.....	3
ABSTRACT.....	3
RESUME.....	4
REMERCIEMENTS.....	5
INTRODUCTION.....	15
<b>1. CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Encapsulation .....</b>	<b>19</b>
1.1.1 Définition .....	19
1.1.2 Procédés d'encapsulation .....	20
1.1.3 Matériaux utilisés dans l'encapsulation .....	20
1.1.4 Approche sur les procédés d'encapsulation des billes par l'alginate.....	21
1.1.5 Principales méthodes de préparation de billes par encapsulation .....	23
1.1.6 Domaines d'application d'encapsulation .....	25
1.1.7 Encapsulation dans le domaine de traitement des eaux .....	27
1.1.8 Etude des propriétés des billes gélifiées.....	28
1.1.8.1 Etude des propriétés physicochimiques des billes.....	28
1.1.8.2 Etudes des propriétés structurales des billes.....	28
1.1.9 Techniques de porosisation des billes .....	29
1.1.10 Propriétés mécaniques des billes .....	30
1.1.10.1 Test de compression uni-axiale.....	31
1.1.11 Renforcement de la résistance mécanique des billes.....	31
1.1.12 Analyse rhéologique en régime oscillatoire .....	32
<b>1.2 Synthèse bibliographique sur l'OFI.....</b>	<b>35</b>
1.2.1 Description et distribution d'OFI.....	35
1.2.2 Approches méthodologiques employées sur l'OFI.....	38
1.2.3 Le mucilage de cactus .....	39
1.2.3.1 Influence de la méthode d'extraction sur les propriétés fonctionnelles du mucilage.....	41
1.2.3.2 Caractère gélifiant du mucilage .....	42

1.2.3.3	Extraction du mucilage .....	43
1.2.3.3.1	Préparation de l'extrait gélatineux EG et l'extrait non gélatineux EN....	43
1.2.3.3.2	Préparation de l'extrait combiné .....	44
1.2.4	Caractérisation des poudres et mucilage d'OFI .....	45
1.2.4.1	Caractérisation IRTF.....	45
1.2.4.2	Caractérisation MEB-EDX d'OFI .....	46
1.2.4.3	Autres techniques employées pour étudier les produits dérivés d'OFI .....	48
1.2.5	Composition physicochimique des cladodes et mucilage.....	49
1.2.6	Utilisation des matériaux d'OFI dans le domaine de traitement des eaux.....	52
1.2.6.1	Élimination de la turbidité et de la DCO par coagulation-floculation.....	52
1.2.6.2	Élimination des ions métalliques par les poudres et le mucilage d'OFI par coagulation-floculation.....	55
1.2.7	Mécanismes de coagulation-floculation de poudre et mucilage d'OFI : .....	56
<b>2.</b>	<b>CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>58</b>
<b>2.1</b>	<b>Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés.....</b>	<b>58</b>
<b>2.2</b>	<b>Préparation du mucilage de cactus (Extrait de Cactus).....</b>	<b>61</b>
2.2.1	Préparation préliminaire de la matière première fraîche.....	61
2.2.2	Optimisation du protocole d'extraction .....	61
<b>2.3</b>	<b>Caractérisation des extraits de cactus EC .....</b>	<b>64</b>
2.3.1	Teneur en cendre .....	64
2.3.2	Fibres solubles.....	64
2.3.3	Composition biochimique des différents extraits.....	65
2.3.4	Caractérisation physicochimique des extraits .....	67
2.3.4.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	67
2.3.4.2	Mesure de charge et de taille .....	67
<b>2.4</b>	<b>Préparation de différentes classes de billes gélifiées.....</b>	<b>68</b>
<b>2.5</b>	<b>Caractérisation des billes .....</b>	<b>70</b>
2.5.1	Cinétique de gélification .....	70
2.5.1.1	Etude de la maturation des billes en fonction du temps .....	70
2.5.1.2	Etude de la maturation des billes en fonction de la concentration du CaCl <sub>2</sub> .....	71

2.5.2	Mesure de taille des billes .....	71
2.5.3	Mesure de la densité des billes (masse volumique) .....	71
2.5.4	Mesure du taux d'humidité .....	72
2.5.5	Mesure du taux de gonflement .....	72
2.5.6	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	73
2.5.7	Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
2.5.8	Détermination du point de charge nulle $pH_{pzc}$ .....	73
2.5.9	Analyse Rhéologique .....	74
<b>2.6</b>	<b>Optimisation de la méthode de préparation des billes .....</b>	<b>74</b>
<b>2.7</b>	<b>Etude de biodégradation des différentes classes de billes (stabilité dans le temps).....</b>	<b>76</b>
<b>2.8</b>	<b>Stabilité chimique des différentes classes de billes gélifiées.....</b>	<b>76</b>
<b>2.9</b>	<b>Etude de sorption .....</b>	<b>77</b>
	□ Caractéristiques du Pentachlorophénol .....	77
2.9.1	Cinétiques de sorption.....	79
2.9.2	Effet de masse de sorbant.....	80
2.9.3	Effet de taille de billes.....	80
2.9.4	Effet du pH.....	80
2.9.5	Isothermes de sorption .....	81
2.9.6	Modélisation de la sorption.....	81
2.9.6.1	Cinétiques de sorption .....	81
2.9.6.1.1	Modèle du pseudo premier ordre.....	82
2.9.6.1.2	Modèle du pseudo second ordre.....	83
2.9.6.1.3	Modèle de diffusion.....	83
2.9.6.2	Modélisation des isothermes de sorption.....	84
2.9.6.2.1	Modèle de Langmuir .....	84
2.9.6.2.2	Modèle de Freundlich.....	85
<b>3.</b>	<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>87</b>
<b>3.1</b>	<b>Optimisation du protocole d'extraction.....</b>	<b>87</b>
3.1.1	Caractérisation biochimique des extraits EC .....	87

3.1.2	Caractérisation physicochimique des extraits EC .....	91
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des billes gélifiées.....</b>	<b>93</b>
3.2.1	Temps de maturation.....	93
3.2.2	Effet de la concentration de CaCl <sub>2</sub> sur la cinétique de gélification des billes.....	94
3.2.3	Etude d'interactions entre l'AS et l'EC .....	95
3.2.4	Etude des propriétés mécaniques par rhéologie .....	97
3.2.5	Optimisation de la méthode de préparation des billes .....	99
3.2.5.1	Effet des différents facteurs .....	103
3.2.6	Etude de biodégradation des billes gélifiées .....	110
3.2.7	Morphologie des billes gélifiées .....	111
3.2.8	Stabilité chimique des billes gélifiées .....	112
3.2.9	Propriétés acido-basiques de surface (pH <sub>pzc</sub> ) des billes gélifiées.....	113
<b>3.3</b>	<b>Sorption de PCP en systèmes discontinus.....</b>	<b>115</b>
3.3.1	Cinétiques de sorption.....	115
3.3.2	Effet du pH.....	116
3.3.3	Effet du diamètre des billes.....	118
3.3.4	Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de sorption.....	118
3.3.5	Modélisation des cinétiques de sorption .....	120
3.3.5.1	Modèle pseudo-premier et pseudo-second ordre .....	120
3.3.5.2	Modèle de diffusion.....	122
3.3.6	Isothermes de sorption .....	124
3.3.6.1	Modélisation des isothermes de sorption.....	125
	CONCLUSION .....	127
	PERSPECTIVES.....	129
	REFERENCES.....	130
	APPENDICES.....	156

## TABLE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Structures des billes obtenues par la méthode d'encapsulation. ....	20
Figure 1.2 : a) Monomères mannuronate M et guluronate G ; b) Poly-guluronate GG et poly- mannuronate MM ; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.....	21
Figure 1.3: Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs ».....	23
Figure 1.4: Schéma de principe de la gélification de gouttes par extrusion. ....	24
Figure 1.5 : Déformation et contrainte qui montrent la réponse d'un solide purement élastique et d'un liquide purement visqueux. ....	34
Figure 1.6 : Photographie numérique de la plante d'Opuntia Ficus Indica. ....	36
Figure 1.7 : Distribution géographique de la plante d' <i>Opuntia ficus indica</i> . ....	37
Figure 1.8 : Structure de mucilage proposée par McGarvie et Parolis. ....	39
Figure 1.9 : Méthode d'extraction de Goycoolea et Cárdenas modifiée. ....	44
Figure 1.10 : Observation par MEB des fibres dérivés du cactus: (a) Fibre de Biochar activé (b) Fibre de feuilles de Cactus (c) Fibre de Cactus non traité.....	47
Figure 1.11 : Images des poudres d'OFI obtenues par MEB: (a) Pelures de fruit ; .....	47
Figure 1.12 : Structure de (a) Acide galacturonique et (b) Poly- $\alpha$ - (1- 4) acide -D- galacturonique trouvé dans les matériaux OFI. ....	49
Figure 1.13: Structures des sucres présents dans le mucilage. ....	50
Figure 1.14 : Composés phytochimiques trouvés dans l'OFI: (A) Betaxanthin (b) Indicaxanthine (c) Acide piscidique (d) Acide eucomique. ....	50
Figure 1.15 Mécanisme d'adsorption et pontage impliquant l'acide polygalacturonique, où P est un tensioactif cationique ou anionique polluant.....	57
Figure 2.1: Photographie numérique montrant la plante de cactus utilisée.....	61
Figure 2.2 : Photographies numériques montrant les opérations de nettoyage, rinçage et découpage des cladodes de cactus. ....	62
Figure 2.3 : Photographies numériques montrant les différentes étapes d'extraction : (a) Ajustement du pH, (b) Des-estérification des groupements carboxyles ; (c) Centrifugation de la suspension. ....	63
Figure 2.4 : Photographie numérique montrant différentes étapes d'extraction : (a) Précipitation de l'extrait de cactus ; (b) Séchage de l'extrait à température ambiante; (c) Extrait de cactus séché et tamisé. ....	63

Figure 2.5 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion. ....	69
Figure 2.6 : Photographies numériques montrant deux classes de billes : (a) Billes à base d'extrait de cactus et d'alginate de sodium ; (b) Billes à base de polyvinyle alcool et alginate de sodium. ....	70
Figure 2.7 : Photographies numériques montrant les billes à base de carbonate de calcium et d'alginate de sodium avant et après l'attaque acide : (a) : Billes avant attaque acides ; (b) : Billes après attaque acide. ....	70
Figure 3.1 : Histogrammes représentant les rendements d'extraction et la composition biochimique des EC. ....	87
Figure 3.2 : Spectres IRTF des différents EC obtenus à différents traitements (thermique et chimique). ....	90
Figure 3.3 : Variation du potentiel zéta des extraits en fonction du pH. ....	92
Figure 3.4: Variation de la masse moyenne des billes en fonction du temps pour les différentes classes de billes. ....	93
Figure 3.5: Variation de la masse de chaque type de bille en fonction du temps. Effet de $\text{CaCl}_2$ sur la cinétique de gélification. ....	94
Figure 3.6: Spectres IRTF des constituants AS, EC et de billes (AS/EC). ....	95
Figure 3.7 : Variation des deux modules de conservation $G'$ et de perte $G''$ en fonction de la déformation des billes gélifiées à base des constituants (AS), (AS/EC), (AS/PVA), (AS/CC) et (AS/PVA/CC), $T = 37^\circ\text{C}$ . ....	98
Figure 3.8 : Histogrammes représentant les coefficients obtenus par la matrice expérimentale. ....	102
Figure 3.9: Contours d'iso réponse de la déformation au point gel en fonction de la variation de la concentration des composants : (A) AS/PVA ; (B) AS/EC et (C) AS/CC. ....	104
Figure 3.10: Contours d'iso réponse de la rigidité $G'$ en fonction de la variation de la concentration des composants : (A) AS/PVA ; (B) AS/EC et (C) AS/CC. ....	106
Figure 3.11: Contours d'iso réponse de la quantité adsorbée en fonction de la variation de la concentration des composants (A) AS/CC ; (B) AS/EC ; (C) AS/PVA. ....	108
Figure 3.12 : Image MEB des billes gélifiées renforcées et poreuses à différents grossissement (A) : (X100) ; (B) : (X2500) ;(C) :(X10000) ; (D) : (12000). ....	111
Figure 3.13: Histogrammes montrant la stabilité chimique des différentes classes de billes. ....	112

Figure 3.14: Courbes potentiométriques des différentes classes de billes gélifiées étudiées. .....	114
Figure 3.15: Cinétique de sorption du PCP par les différentes billes gélifiées sélectionnées. ....	115
Figure 3.16: Effet du pH sur la sorption de PCP. ....	117
Figure 3.17 : Effet du pH sur la sorption du PCP sur les différentes billes sélectionnées.	118
Figure 3.18 : Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de sorption du PCP : (A) Billes à bases d'AS; (B) Billes à base d'AS/EC ; (C) Billes à bases d'AS/PVA ; (D) Billes à base d'AS/CC; (E) Billes à base d'AS/PVA/CC. ....	119
Figure 3.19: Application du modèle de diffusion intraparticulaire dans la sorption du PCP sur les différentes billes gélifiées étudiées. ....	123
Figure 3.20: Isothermes de sorption du PCP sur les différentes billes gélifiées à pH = 6 et $C_0=13 \text{ mg.L}^{-1}$ . ....	125
Tableau 1.1: Préparation des billes à base de différents polysaccharides et domaines d'utilisation.	26
Tableau 1.2: Exemples de tests de sorption de quelques molécules par des billes gélifiées.	27
Tableau 1.3 : Position systématique du figuier de barbarie.	36
Tableau 1.4: Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le cactus.	46
Tableau 1.5: La composition physicochimique des cladodes, fruit et mucilage d'OFI.	51
Tableau 1.6: Elimination de la DCO et de la turbidité par les cladodes et le mucilage de cactus.	54
Tableau 1.7: Coagulation-floculation des métaux lourds par les cladodes et le mucilage du cactus.	56
Tableau 2.1: Caractéristiques des additifs chimiques et leur provenance.	59
Tableau 2.2: Méthodes de caractérisation biochimique des extraits de cactus.	66
Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques du PCP.	78
Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.	80
Tableau 3.1: Plan de la matrice expérimental avec les caractéristiques physiques des billes préparées.	100
Tableau 3.2: Coefficient du terme du polynôme.	103
Tableau 3.3 : Mesure de $\text{DBO}_5$ des différentes classes de billes.	110

Tableau 3.4 : Paramètres cinétiques de sorption du PCP obtenu par les modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre à différentes concentrations.	121
Tableau 3.5 : Valeurs des coefficients effectifs de diffusion ainsi que ceux de film.	124
Tableau 3.6 : Paramètres liés aux modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes de sorption de PCP.	126

## INTRODUCTION

Actuellement, beaucoup de laboratoires dans le monde s'intéressent de plus en plus à l'utilisation de biomatériaux, respectueux de l'environnement, à faible coût et avec une efficacité équivalente ou parfois meilleure que les matériaux synthétiques. Le mucilage d'*Opuntia ficus indica* OFI se présente comme étant l'un des matériaux naturels promoteurs en industrie en raison de ses divers propriétés émulsifiantes, gélifiantes, épaississantes et anti oxydantes qui ont des intérêts dans les domaines médicaux, alimentaire et cosmétique [1-3].

Le mucilage est le résultat de polymérisation de plusieurs polysaccharides composés de plusieurs sucres qui sont majoritairement associés à des acides uroniques. Ce complexe hydrocolloïde est de nature carbohydraté ayant des structures hautement ramifiées [1], un poids moléculaire élevé entre  $2,3 \cdot 10^4$  -  $3 \cdot 10^6$  Dalton et des matrices continues visqueuses qui se comportent comme un fluide non Newtonien pseudo plastique [2]. Cette pseudo plasticité augmente avec sa concentration [1,3].

De plus, il se présente sous forme de deux fractions hydrosolubles distinctes, l'une est la pectine avec des propriétés gélifiantes avec les cations  $\text{Ca}^{2+}$  alors que l'autre est sans propriétés gélifiantes (à 10 %) [4].

En général, le caractère du mucilage et son rendement d'extraction dépendent de la plante et de la méthode d'extraction [5, 6]. Aussi, ses propriétés fonctionnelles dépendent de ses paramètres structuraux de composition tels que la teneur en acides galacturoniques et en méthyle, le niveau d'estérification, la distribution du poids moléculaire, le degré de polymérisation, le degré de ramification et la longueur des blocs galacturoniques [7].

Actuellement, il est connu qu'un degré de ramification élevé empêche la gélification et limite les zones qui peuvent interagir avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . En revanche, l'extrait entièrement déstérifié se caractérise par d'excellentes propriétés de gélification en présence de calcium [7].

Dans ce contexte, l'extraction avec une procédure alcaline donne un faible degré d'estérification et une faible méthylation car dans l'extraction alcaline la saponification des groupes méthyle esters prévoit la capacité de gélification [8]. Aussi, des changements

physiques et chimiques conduisent à la cristallisation locale et augmentent à la fois la viscosité et la capacité de gélification [7].

En outre à des pH basiques, la dissociation des groupements acides des polysaccharides entraîne une répulsion entre les charges négatives et favorise donc leur solubilité dans l'eau tout en permettant une bonne extraction [9].

Par ailleurs, ses propriétés d'écoulement élastiques importantes sont similaires à celles des polymères synthétiques comme le polysobutanol ce qui suggère son application dans plusieurs domaines industriels tels que l'enrobage et la texture [5].

Bien que le mucilage ait démontré de bonnes capacités filmogène, sa faible résistance à la traction empêche, néanmoins, son utilisation comme film autonome [11].

A cet effet, l'incorporation des additifs naturels ou synthétiques comme les réticulants, les nanoparticules ou les polymères avec lesquels il présente une compatibilité thermodynamique (on cite la pectine [10] l'amidon [11], PVA [12] et gélatine [13]) favorise la réticulation entre les chaînes polymériques ce qui renforce les propriétés mécaniques des films obtenus y compris l'allongement à la rupture, la résistance à la traction et l'élasticité [10, 11, 14, 15].

La capacité de structuration du mucilage a été mentionnée dans plusieurs recherches. D'après C. de Campo et al. (2018) [16] la nanoencapsulation de la zéaxanthine par le mucilage la protège de la dégradation et augmente donc sa stabilité dans le temps [2, 17].

Dans un autre contexte, la mixture de deux polyanions pectine et alginate couverts avec le chitosan (polycation) donne une membrane polyélectrolyte complexe enrobée sous forme de capsules stable mécaniquement (stabilité par interactions électrostatiques) [9].

En revanche, la co-réticulation de la pectine avec le carraghénane donne un hydrogel thermosensible. En effet, le carraghénane joue le rôle d'un inhibiteur d'eau et forme avec la pectine un réseau physique 3D en favorisant la gélification [8].

Différentes études ont été menées sur l'encapsulation [18-20] et l'élaboration de billes gélifiées à base de polysaccharides : alginate [21], chitosan [22, 23], carraghénane [24]. L'alginate est le polymère anionique le plus utilisé dans ce procédé en raison de sa capacité de gélification en présence de cations divalents.

Cependant, l'utilisation de ces billes reste limitée dans certaines applications à cause de leurs faibles résistances aux contraintes et/ou à leurs porosités restreintes. A cet égard, le PVA et le CC ont été suggérés afin d'améliorer les performances des billes en termes de résistance mécanique et de porosité [25-27].

L'objectif principal de cette étude est focalisé sur l'élaboration d'une nouvelles génération de billes gélifiées biosorbantes renforcées et poreuses commercialement viables et respectueuses de l'environnement. Ces nouvelles matrices, à bases d'alginate de sodium et d'extrait de cactus en tant que biopolymères sont obtenues par une procédure alcaline en vue de leur éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution des eaux contaminées.

Le choix de ces extraits est dû à leurs propriétés de gélification importantes qui permettraient d'améliorer la structure du gel et donneraient des matrices polymériques mécaniquement stables et rigides. Comme ces extraits se caractérisent par des surfaces multifonctionnelles et des charges négatives, la répulsion entre les deux biopolymères de même charge crée une structure interne poreuse, provoque la diffusion facile des solutés à travers les réseaux formés et augmente donc efficacement la biosorption.

En définitive, l'utilisation de ces ressources naturelles, renouvelables et disponibles en grandes quantités permet de développer des produits dont la production à faibles couts, ne compromettrait pas la qualité de l'environnement.

Ce travail de recherche est réalisé selon les trois étapes suivantes :

*Première étape :*

- Optimisation du protocole d'extraction avec des cladodes de cactus traitées différemment.
- Analyses et caractérisation des extraits du cactus (OFI) obtenus

*Deuxième étape :*

- Elaboration de quatre grandes classes : Biocomposites gélifiés à base d'alginate de sodium (AS) ; Biocomposites gélifiés poreux (AS/CC) ; Biocomposites gélifiés renforcés (AS/PVA) et Biocomposites gélifiés poreux renforcés (AS/EC) et (AS/PVA/CC) selon un plan d'expérience en utilisant le logiciel mode 6.

- Evaluation des propriétés mécaniques par emploi des « Tests Mécaniques » par l'étude du comportement rhéologique en exerçant des forces tangentielles (rigidité/déformation).
- Caractérisation par spectroscopie IRTF afin d'étudier les interactions entre les différents constituants des billes gélifiées notamment l'alginate de sodium et l'extrait de cactus.
- Tests de biodégradation des billes par l'évaluation du paramètre (DBO<sub>5</sub>).
- Etude structurale par Microscopie Electronique à balayage (MEB) et par Image J.

*-Troisième étape :*

- Tests de sorption vis-à-vis de l'élimination du pentachlorophenol PCP choisis comme représentant modèle des micropolluants organiques hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux. Dans ce contexte, de nombreux paramètres, liés à la cinétique et aux isothermes de sorption ont été étudiés notamment le temps de contact, le pH et la concentration initiale.

Ce mémoire est composé de trois grands chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique relative à l'encapsulation des billes gélifiées et aux matériaux d'OFI ainsi que sur leurs applications dans le domaine de la dépollution des eaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale comprenant les trois parties suivantes :

- Le protocole de préparation des matériaux précurseurs (les différents extraits de cactus) ainsi que les protocoles de préparation des différentes classes de billes: à base d'alginate de sodium (AS), à base de (AS/ PVA), à base de AS/CC, à base de (AS/EC) et à base de (AS/PVA/CC).
- Les protocoles de caractérisations physico-chimiques des différents extraits et des billes gélifiées préparées.
- Tests de sorption du PCP (cinétiques et isothermes de sorption) en systèmes discontinus à différentes conditions d'expérimentation.

Le troisième chapitre est dédié à l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail ainsi que leurs discussions.

A la fin, la conclusion générale résumant les principales conclusions ainsi que les recommandations et perspectives de cette étude sont présentées.

## CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1 Encapsulation

#### 1.1.1 Définition

La procédure de microencapsulation ou d'encapsulation a été introduite pour la première fois dans les années 1931 [28]. Elle est basée sur l'inclusion de microparticules dans une matrice polymère recouverte par un ou plusieurs membranes semi-perméables, en vertu de laquelle les composés bioactifs encapsulés deviennent plus stables et protégés que dans leur forme isolée [29].

De manière générale, on peut définir l'encapsulation comme étant un piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation [30]. On distingue deux systèmes d'encapsulation :

- Système matricielle (les microbilles) : lorsque les microparticules sont pleines (matricielle), elles peuvent éventuellement être recouvertes par une ou plusieurs couches de polymères, la substance active se trouve dispersée dans un réseau continu du matériau encapsulant (Figure 1.1.a).
- Système réservoir (Les microcapsules) : lorsque Les microparticules sont creuse (sous forme de vésicule cœur-coquille), elles sont constituées d'un cœur liquide et d'une membrane de polymère réticulé, la substance active se trouve piégée entourée par une membrane (Figure 1.1.b).

Les structures sont variées aussi bien en taille (du millimètre au nanomètre), en composition qu'en mode d'obtention [30].

La Figure 1.1 montre deux structures fonctionnelles (capsule/bille) à des configurations variées.



a) Système réservoir (capsule)

b) Système matriciel (bille)

Figure 1.1: Structures des billes obtenues par la méthode d'encapsulation.

### 1.1.2 Procédés d'encapsulation

Il existe plusieurs procédés d'encapsulation qui peuvent être choisis selon les quatre critères suivants [31] :

- Utilisation ou non utilisation du solvant organique ;
- Nature du milieu dispersant (liquide, gazeux ou à l'état supercritique) ;
- Utilisation du polymère préformé de lipides et/ou de monomères ;
- Nature des processus associant la molécule à encapsuler au matériau encapsulant.

### 1.1.3 Matériaux utilisés dans l'encapsulation

L'encapsulation est réalisée essentiellement dans la formation des hydrogels qui forment un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères hydrophiles et réticulées [32].

L'objectif principal de cette méthode est d'avoir une matrice stable et compatible avec la molécule à encapsuler. Pour cela, différents matériaux sont utilisés :

- Polymères d'origine naturelle animale ou végétale : Ce sont des polysaccharides tels que le chitosane, l'alginate, la gomme arabique, le carraghénane...
- Polymères synthétiques : tels que le polystyrène ou le polyacrylique.
- Polymères semi-synthétiques : tel que l'acétate-phatalate de cellulose... [33].
- Lipides: tels que les corps gras solides, glycérides, cires minérales [34].

L'alginate est l'hydrogel le plus utilisé et le plus étudié dans l'encapsulation des matières actives en raison de sa non toxicité, sa haute biocompatibilité et en particulier la possibilité de former des liaisons croisées avec des cations pour la stabilité du matériau. Il peut être utilisé seul (encapsulation monocouche), ou combiné avec d'autres polymères (encapsulation multicouche) [35].

#### 1.1.4 Approche sur les procédés d'encapsulation des billes par l'alginate

L'alginate est un polysaccharide anionique extrait des algues brunes qui présente une structure linéaire constituée de deux unités monosaccharidiques d'acides D-mannuronique et L-guluronique. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4).

La proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre comme le montre la Figure 1.2 [36].

L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles en formant le bloc MG ou GM.

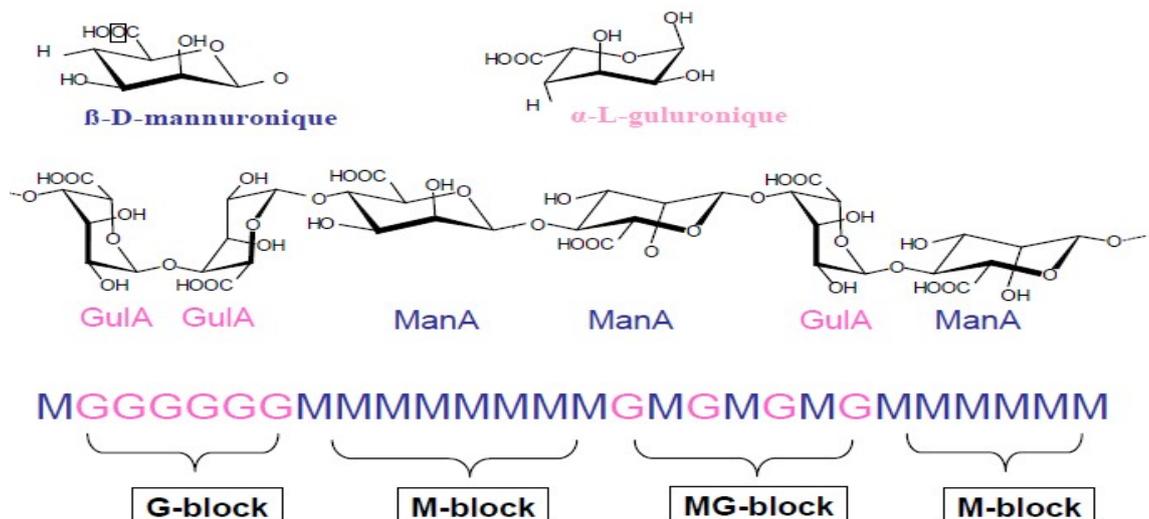


Figure 1.2 : a) Monomères mannuronate M et guluronate G ; b) Poly-guluronate GG et poly- mannuronate MM ; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

De manière générale et pour un type d'alginate donné sous forme de gel, le pouvoir gélifiant augmente avec le poids moléculaire.

Aussi au contact des cations divalents et/ou trivalents ou l'épichlorohydrine, ils peuvent former des hydrogels [37].

Les interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate mènent à la création d'une gélification de type ionotropique.

Selon Minghou et al. (1984), la qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Cette variabilité dans la conformation moléculaire entre les deux blocs d'homopolymères détermine la différence d'affinité des alginates envers les cations divalents selon l'ordre séquentiel suivant [38] :



Parmi ces cations, ceux à base de calcium sont les plus souvent employés. En effet, grâce à interaction, les blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium et forment un empilement régulier dont la structure correspondante est appelée boîte à œufs ou « egg-boxs ».

Dans cette conformation, les blocs M-G ne servent que de liens entre les différents éléments et ils ne participent pas directement au phénomène de gélification [39].

A noter que la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate a fait l'objet de plusieurs études approfondies [40].

La Figure 1.3 explique ce mécanisme par schématisation de la structure « egg-boxs ».

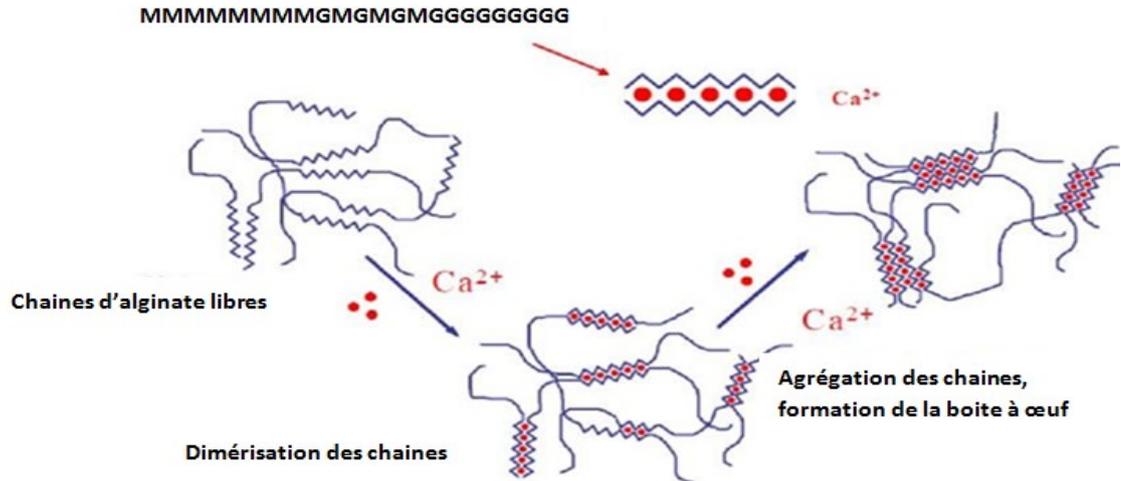


Figure 1.3: Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs ».

#### 1.1.5 Principales méthodes de préparation de billes par encapsulation

Ils existent plusieurs méthodes d'encapsulation décrites dans la littérature dont les plus répandues sont les suivantes [41] :

- **Préparation par extrusion** : La solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique dans une solution de réticulation
- **Préparation par émulsion** : La solution d'alginate est pulvérisée à l'aide d'un électro-spray.
- **Préparation par gélification d'un aérosol** : La solution aqueuse d'alginate est dispersée au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs.

Dans cette étude nous nous sommes focalisés à la préparation d'une nouvelle classe de billes par la méthode d'extrusion comme le montre la Figure 1.4 :

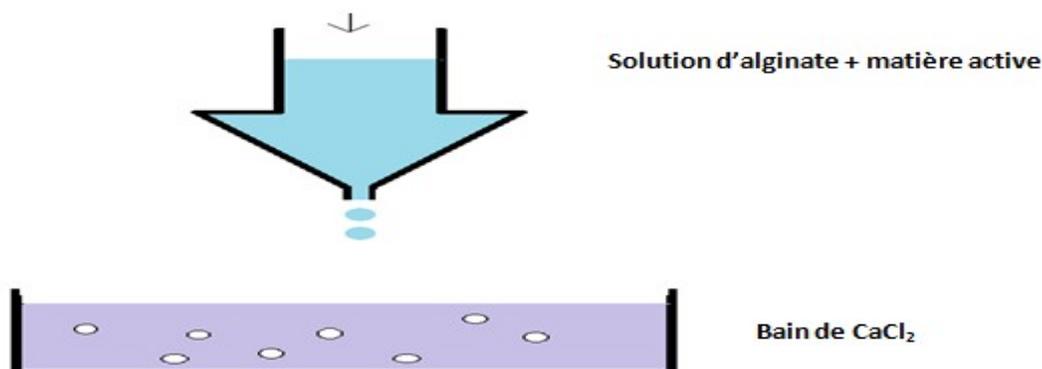


Figure 1.4 : Schéma de principe de la gélification de gouttes par extrusion.

Les concentrations d'alginate utilisées varient selon sa viscosité (faible, moyenne ou haute) allant de 1 à 10 %. Dans le cas des alginates possédant de faibles viscosités, la teneur en alginate de sodium utilisé pour la formulation des billes gélifiées peut être très élevée, de l'ordre de 2 à 10 % (masse d'alginate/ masse d'eau distillée). Tandis que, les teneurs en alginate de viscosités élevées dans les billes gélifiées, sont plus faibles et varient généralement entre 1 à 1,5 %.

Dans de telles conditions le diamètre des billes obtenues varie de 1  $\mu\text{m}$  à 3 mm [42, 43]. Les facteurs influençant la taille et la structure des billes sont les suivants:

- La méthode de réticulation utilisée a un impact sur les propriétés physiques des billes comme l'élasticité, la porosité ou la taille. En effet, une augmentation de la concentration en calcium entraîne une diminution de la taille des billes d'alginate, en raison de la rigidité de la couche de la coquille de billes par conséquent l'eau était expulsée des billes en raison d'une plus grande contraction [44].
- La composition de l'alginate influe également sur la taille des billes : Plus la concentration et la viscosité d'alginate sont élevées et plus la taille des billes est faible.
- La distance entre le point de chute et la solution de chlorure de calcium.
- Le débit ou la vitesse de chute.
- Le diamètre de l'orifice d'extrusion [45].

### 1.1.6 Domaines d'application d'encapsulation

Les domaines d'application de l'encapsulation sont très larges et diversifiés. et chaque procédé d'encapsulation répond à des critères bien définis.

Ainsi, le choix d'une technique se fera en fonction de la nature de l'agent à encapsuler, de la taille souhaitée des particules, de l'application envisagée (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, peinture...), de la vitesse et des conditions de libération prévues, des rendements d'encapsulation nécessaires, mais également des contraintes de fabrication et de coût.

Les principaux domaines sont les suivants :

- Domaine cosmétique : L'encapsulation est utilisée pour la protection d'actifs sensibles (température, air, oxydation, incompatibilité avec des autres actifs) [2, 17].
- Domaine agroalimentaire : L'encapsulation est très souvent utilisée dans les aromes des chewing-gums et dans la protection des sels et des sucres contre l'humidité [48].
- Domaine de traitement des eaux : L'encapsulation est très utilisée dans le domaine de traitement des eaux pour immobiliser les particules et/ou grains des matériaux adsorbants au sein d'une matrice gélifiée et d'en améliorer leurs performances [50-55].
- Domaine pharmaceutique : L'encapsulation sert, non seulement, à réduire la concentration locale des substances actives et de prolonger leur actions (morphine), mais aussi de masquer le goût et libérer l'actif dans l'environnement intestinal (aspirine) [56-59].

Le Tableau 1.1 donne un aperçu sur les différents domaines d'application de l'encapsulation :

Tableau 1.1: Préparation des billes à base de différents polysaccharides et domaines d'utilisation.

Natures des billes	Réactifs utilisés	Taille des billes	Domaines d'application	Référence	
AS/OF	1,5% AS ; 1,5g CA ; 1g de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	≈ 2mm	Traitement des eaux (Adsorption)	[46]	
AS/Lignine	0,5% de AS ; 0,5% Lignine	≈ 0,5 mm		[47]	
AS/Coca	2% AS; 1 et 3 g extrait de coca	3 à 4 mm	Agroalimentaire	[48]	
AS/PC	4% AS ; 3 g de PC ; 1% PVA.	≈ 1 mm	Chimie des surfaces  (Catalyse et /ou Adsorption)	[49]	
AS/Zéolite	2% d'AS ; 12 g Zéolite	700 μm		[50]	
AS/Résine	2% AS; (1: 2: 0,05) R, F, C;	2 mm.		[51]	
	2 %AS ; (3:1) Résine /HNO <sub>3</sub>			[52]	
AS/CA	1% AS ; 2 g de CA.	Microbille		[53]	
AS/AP	1% AS ; 2 g AP	≈ 4 mm		[54]	
	2% AS ; 8 g AP			[55]	
AS/enzyme	2% AS ; 50 mg de Lectine	≈100 μm		Médical  Et  Pharmaceutique	[56]
AS/Cellule	1% et 2% d'AS ; 10 <sup>6</sup> Cellule/mL	≈ 2mm			[57]
Carraghénane/silicate	2,5% Carraghénane 0,6M KCl	≈ 600 et 700 μm			[58]
Cellulose	5% de Cellulose ; 0,5 M Acide nitrique	≈ 2,7 mm	[59]		

AP : Argile Pontée. SA : Alginate de Sodium ; OF : Oxyde de Fer ; AP : Argile pontée ; CA : Charbon Actif ; PC: Phosphate de Calcium ; PVA : Alcool de Polyvinyle ; R : Résorcinol; F : Formaldéhyde; C : Catalyseur.

### 1.1.7 Encapsulation dans le domaine de traitement des eaux

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates en vue de leur application dans le domaine du traitement des eaux.

L'encapsulation des particules de divers constituants dans une matrice polymère permet de préparer des matrices sortantes composites se caractérisant par les propriétés apportées par chaque constituant. Dans de telles conditions, les billes composites résultantes peuvent présenter divers sites de sorption efficaces vis-à-vis de substances polluantes organiques et/ou inorganiques [59].

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer de tels composites, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle comme les alginates, le chitosan, l'agarose et les carbohydrates. Le Tableau 1.2 suivant résume quelques exemples d'application de billes gélifiées dans le domaine de traitement des eaux.

Tableau 1.2: Exemples de tests de sorption de quelques molécules par des billes gélifiées.

Polluants	Constituants des billes	Capacité d'adsorption (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
Bleu de méthyle BM	AS/PVA/Glutaraldéhyde	1213	[60]
	AS/ATP (attapulгите)	77,19	[61]
Rouge réactive 198	AS/Argile	35,0	[62]
Vert malachite	AS/Nano oxyde de fer	2,298	[63]
Rouge Congo	AS/Bentonite	315,0	[64]
Chlorobenzène	AS/Ni-Fe nanoparticules	60,42	[65]
Toluène	AS/Zéolite/Charbon actif	13,0	[66]
4 nitrophénol	AS/cyclodextrin	167,0	[67]
	Na-mont/AS	26,4	[68]
O- chlorophénol	CS/AS	97,1	[69]
Cuivre Cu(II)	AS xerogel	126,82	[70]
	CS/AS	83,8	[71]
Chrome Cr(VI)	CA/AS	143,5	[72]
	AS/raisins	71,98 · 10 <sup>-3</sup> mg/Bh	[73]
Nickel NI(II)	AS	6,42	[74]
	CS/Argile/ Epichlorohydrin	32,36	[75]
Fluorure (F <sup>-</sup> )	CS/Fe(III)	4,23	[76]
	AS/ (HFO)	8,9	[77]
Phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	AS/PVA	11,5	[78]
Nitrate	AS/PVA/HDL	0,6985	[79]

CS : chitosane. HFO : Oxyde ferrique hydraté. HDL : hydroxyde double lamellaire.

### 1.1.8 Etude des propriétés des billes gélifiées

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales des billes est nécessaire dans la compréhension des phénomènes et interactions adsorbant-adsorbat.

#### 1.1.8.1 Etude des propriétés physicochimiques des billes

Plusieurs méthodes physicochimiques sont utilisées pour la caractérisation des billes à savoir la détermination du potentiel zêta ou la charge électrique de surface ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la charge de surface des billes, la taille, la densité, la stabilité chimique, le taux de gonflement et la teneur en eau.

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), quant à elle permet de donner des informations sur la nature des différents groupements fonctionnels de surface à partir de leurs propriétés vibrationnelles (pour mieux comprendre les interactions entre les composés encapsulés) et les interactions adsorbat-adsorbant.

#### 1.1.8.2 Etudes des propriétés structurales des billes

Différentes techniques d'analyse sont utilisées dans la caractérisation des billes gélifiées :

- La spectroscopie RMN permet de quantifier les greffons aminoglycol apportés au polysaccharide utilisés [80].
- L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) permet d'examiner la stabilité thermique [81].
- La diffraction des rayons X (DRX) donne des informations sur la cristallinité.
- Les mesures texturales apportent des informations sur la surface spécifique et la porosité [82-85].

La détermination des phénomènes de transport et de diffusion des solutés à travers les pores des billes suscitait la curiosité de plusieurs chercheurs dans le domaine de

traitement des eaux. Dans ce contexte, la composition et la nature des billes, la taille des solutés ainsi que la porosité des billes gélifiées s'avèrent les principaux paramètres influençant les phénomènes de sorption.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) donne des images en haute résolution de la surface des billes en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Ces images fournissent un ordre d'idée sur la structure de surface et la porosité des billes. Plus la structure est poreuse, plus le transport et la diffusion des solutés à travers les pores des billes sont favorisés et plus la capacité d'adsorption des billes est élevée.

#### 1.1.9 Techniques de porosisation des billes

Afin d'améliorer les propriétés de sorption des matériaux composites encapsulés par des alginate, de nombreux auteurs se sont focalisés à la recherche de nouvelles méthodes et techniques permettant de créer des pores au sein des matrices gélifiantes. Les techniques utilisées les plus connues sont :

- ✓ L'utilisation d'une matrice ou une membrane à base de silice de micro ou mésoporosité élevée [86];
- ✓ La lyophilisation [87];
- ✓ Le séchage en milieu CO<sub>2</sub> supercritique [88];
- ✓ L'ajout de poudre de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) en tant que constituant dans la formulation des billes gélifiées [89].

La dernière méthode qui se présente comme étant une méthode simple et respectueuse de l'environnement est basée sur l'encapsulation puis la dissolution chimique des particules solides solubles dans les billes.

Dans de telles conditions, les cations Ca<sup>+2</sup> assurent la réticulation de l'alginate alors que la porosisation du gel, à travers la création d'un réseau poreux, est assurée par la dissolution des particules solides du carbonate de calcium [90].

Le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  a été largement utilisé en tant qu'un modificateur de structure des pores en raison de sa décomposition et de la libération de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) par action des acides tel que l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) sur le carbonate de calcium, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité [91].

L'attaque acide libre du  $\text{CaCO}_3$  piégé dans le gel d'alginate libre du  $\text{CO}_2$  gazeux selon la réaction suivante [27]:



#### 1.1.10 Propriétés mécaniques des billes

La connaissance des propriétés mécaniques, en termes de rigidité des billes gélifiées, est importante dans la mesure où elle permet d'éviter les déformations et les cassures des billes gélifiées soumises à des contraintes mécaniques suite à leurs utilisations dans des réacteurs comme les lits fluidisés ou fixes.

La bibliographie ne nous offre que peu de travaux sur l'étude des propriétés mécaniques des billes gélifiées destinées à être utilisées dans le traitement des eaux.

Dans cette présente étude, nous proposons les méthodes basées sur l'étude d'un lot de billes et celles basées sur l'étude d'une seule bille.

- La première méthode englobe les techniques de mesure basées sur le comportement mécanique d'un lot de billes. Le principe consiste à exercer une pression normale sur une dispersion concentrée de microcapsules ou des billes submergées dans un milieu aqueux par le biais d'un piston [92].
- La deuxième méthode la plus répandue, inclue les techniques de mesure basées sur le comportement mécanique d'une seule bille. Cette méthode permet d'étudier les propriétés mécaniques des billes en donnant des informations plus détaillées sur leurs propriétés de déformation et leur aptitude de résistance aux contraintes par un test de compression uniaxiale [93, 94].

### 1.1.10.1 Test de compression uni-axiale

Le test de compression uni-axiale des billes repose sur l'emploi d'une force ou charge qui tend à les comprimer dans le même sens. Comme ces billes sont de nature élastique, elles se compriment donc sous l'action de la force sollicitée, mais reviennent à leurs formes et dimensions primitives dès l'arrêt de la force. Dans cette zone, *la déformation est élastique*.

Lorsque la limite d'élasticité de la bille est dépassée par excès de force, elle ne revient alors que jusqu'à un certain point vers ses formes et dimensions antérieures, et si l'effort augmente en continue, on atteint la « rupture de la billes ». Dans cette zone, *la déformation est plastique* [95].

Dans ce contexte, il existe différents modules d'élasticités telles que ceux de Young, de rigidité ou de cisaillement et d'élasticité isostatique qui permettent de quantifier les propriétés élastiques d'un matériau. A noter que les différents modules peuvent s'appliquer à différents types de déformation. Le module de Young, quant à lui, s'applique à l'extension/compression d'un corps [96].

L'élasticité des matériaux est décrite par une courbe « contrainte-déformation » qui montre la relation entre la contrainte (la force interne de restauration moyenne par unité de surface) et la déformation (la déformation relative) [97].

### 1.1.11 Renforcement de la résistance mécanique des billes

La résistance mécanique des matrices gélifiées est favorisée grâce à l'ajout, dans les formulations des billes des agents de renforcement tels que le polyvinyle alcool (PVA), le poly acrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl pyrrolidone (PVP) [98, 99].

L'alcool polyvinylique (PVA) est l'agent de renforcement le plus utilisé dans la formation des billes en raison de son faible coût, sa bonne stabilité thermique et biocompatibilité avec d'autres polymères, sa non-toxicité, sa grande résistance mécanique et son élasticité [27, 61, 71, 78, 89].

Le PVA de formule  $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$  est l'un des polymères synthétiques, les plus significatifs obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) de l'acétate polyvinyle. Il présente une structure linéaire régulière [100].

En raison du groupe hydroxyle présent dans chaque motif répétitif, le PVA présente un fort pouvoir hydrophile et des caractéristiques de liaison hydrogène [101, 102]. Les interactions via des liaisons hydrogènes induisent une gélification physique des chaînes de PVA et les groupes hydroxyle existants peuvent également être modifiés pour produire les hydrogels chimiques réticulés.

Grâce à la modification fonctionnelle, le PVA peut être transformé en une variété d'adsorbants, tels qu'un filtre à échange d'ions, un hydrogel et une membrane à teinte métallique...etc. [103].

Dans ce travail, nous avons utilisé la rhéologie pour évaluer les propriétés mécaniques des billes. La rigidité de billes a été estimée en examinant le caractère viscoélastique des billes en appliquant une faible déformation de façon sinusoïdale. La contrainte résultante est mesurée avec le module de conservation ( $G'$ ) qui représente le comportement solide et le module de perte ( $G''$ ) qui représente le comportement liquide des billes.

#### 1.1.12 Analyse rhéologique en régime oscillatoire

La rhéologie est la science de la déformation et de l'écoulement de la matière qui étudie la façon à laquelle les matériaux réagissent aux forces appliquées [104]. Le principe des tests rhéologiques consiste à appliquer une force sur le matériau à étudier puis mesurer sa déformation et/ou sa résistance [105].

La contrainte ( $\sigma$ ) est définie comme étant la force appliquée par unité de surface. Si la force est perpendiculaire à la surface, la contrainte est dite *normale*, alors que si elle est parallèle à la surface, la contrainte est appelée *cisaillement*.

La déformation par *cisaillement* ( $\gamma$ ), ou déformation à *contrainte normale* ( $\epsilon$ ) qui est une entité sans dimension représente la déformation relative du matériau.

Pour un solide ou un liquide viscoélastique, les constantes de proportionnalité entre la contrainte et la déformation sont le module élastique,  $E$  (contrainte normale) et le module de cisaillement,  $G$ .

La rhéologie dynamique permet d'étudier le caractère viscoélastique d'une solution ou d'un gel en appliquant à l'échantillon une faible déformation de façon sinusoïdale tout en mesurant la contrainte résultante.

Les modules  $G'$  et  $G''$  sont les paramètres qui représentent le degré relatif des comportements élastiques et visqueux des matériaux viscoélastiques. Ils sont aussi appelés modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ).

$G'$  représente le caractère solide ou élastique du matériel et  $G''$  représente le caractère liquide ou visqueux. La relation de proportion entre  $G''$  et  $G'$  est appelée l'angle de perte qui est définie par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Où  $\delta$  représente l'angle de phase.

Cette analyse permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un matériau, à savoir, la rigidité par le module de conservation  $G'$  et sa partie dissipative, à cause de la viscosité, par le module de perte  $G''$ . Dans le cas d'un rhéomètre, on impose une déformation sinusoïdale  $\gamma(t)$  et on mesure la contrainte sinusoïdale  $\sigma(t)$  de la forme:

$$\Gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$$

Où  $\omega$  est la pulsation des oscillations,  $\delta$  représente le déphasage et est appelé angle de perte.  $\delta$  est égal à  $90^\circ$  dans le cas d'un liquide purement visqueux ou à  $0^\circ$  pour un solide purement élastique.

On peut réciproquement imposer, dans le cas d'un rhéomètre à contrainte imposée, une contrainte sinusoïdale et mesurer la déformation sinusoïdale résultante comme le montre la Figure 1.5 suivante [104, 106] :

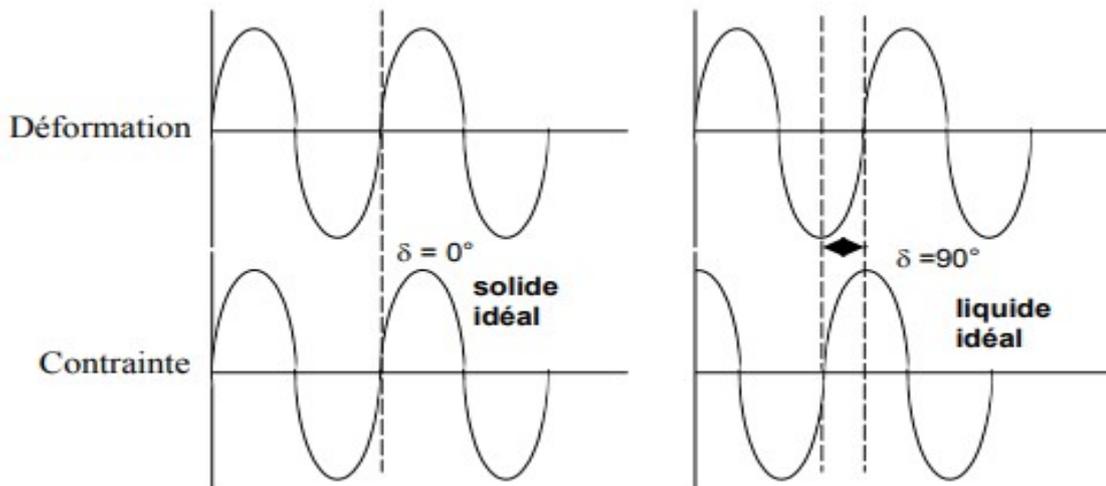


Figure 1.5 : Déformation et contrainte qui montrent la réponse d'un solide purement élastique et d'un liquide purement visqueux.

On définit les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ , relatifs respectivement à l'élasticité et au caractère dissipatif de l'échantillon, comme étant :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

Les polysaccharides en solution sont généralement viscoélastiques et se caractérisent par un comportement intermédiaire entre le solide élastique et le liquide visqueux. Sous cisaillement, ils stockent une partie de l'énergie sous forme élastique (caractérisée par le module de conservation élastique  $G'$ ) et en dissipent une partie sous forme visqueuse (caractérisée par le module de perte  $G''$ ).

Lorsque le cisaillement s'arrête, seule la contribution élastique de l'énergie est restituée de sorte qu'une partie des déformations de la configuration macromoléculaire persiste en solution. Aussi, le test de la viscoélasticité des solutions en régime linéaire renseigne sur l'état structural de l'échantillon lorsque on évalue notamment sa rigidité et le caractère de la solution.

Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'utilisation de biomatériaux, respectueux à l'environnement, à faible coût, et avec une efficacité équivalente ou parfois

meilleure aux produits synthétiques utilisés dans les procédés de traitement des eaux et les procédés de fabrication industrielle.

De ce fait, la synthèse et le développement de nouveaux adsorbants dérivés à base de matériaux naturels se caractérisant par des meilleures performances et des grandes surfaces spécifiques suscitent aujourd'hui plusieurs laboratoires de recherches de différents horizons.

Le mucilage de cactus (*Opuntia Ficus Indica OFI*) est un biopolymère fonctionnel largement utilisé dans les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et dans le domaine du traitement des eaux.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'exploiter ces propriétés fonctionnelles dans la structuration des billes gélifiées biocomposites par encapsulation. En effet, la macromolécule de l'acide polygalacturonique déprotonée crée avec l'alginate, en présence des ions de calcium, un réseau physique 3D favorisant la gélification. Les matrices polymériques ainsi formées sont mécaniquement stables et rigides et présentent de meilleures performances dans l'adsorption dues à l'augmentation des sites actifs.

## **1.2 Synthèse bibliographique sur l'OFI**

### **1.2.1 Description et distribution d'OFI**

Le figuier de Barbarie est une plante arborescente robuste de 3 à 5 m de haut. Elle possède un tronc épais et ligneux avec une organisation en articles aplatis de forme elliptique ou ovoïdale de couleur vert-mat appelée cladodes ou raquettes.

Les cladodes ont des longueurs qui varient entre 30 et 50 cm, des largeurs comprises entre 15 et 30 cm et des épaisseurs allant de 1,5 à 3 cm qui assurent la fonction chlorophyllienne de la plante.

Leurs surfaces sont recouvertes d'une cuticule cireuse appelée la cutine qui limite la transpiration et les protège contre les prédateurs. A leur base, se trouvent les aréoles (environ 150 par cladodes) qui sont des bourgeons axillaires modifiés, typiques des Cactacées. Leurs méristèmes produisent des épines, des racines adventives, de nouvelles

cladodes ou des fleurs. Les épines sont blanchâtres, solidement implantées et ont des longueurs comprises entre 1 et 2 cm [107].



Figure 1.6 : Photographie numérique de la plante d'Opuntia Ficus Indica.

La position systématique du figuier de barbarie est figurée sur le Tableau 1.3 suivant [108]:

Tableau 1.3 : Position systématique du figuier de barbarie.

Règne	Ordre	Famille	Genre	Espèce	Nom commun	Nom latin	Autres noms
<i>Plantae</i>	<i>Caryophyllales</i>	<i>Cactaceae</i>	<i>Opuntia</i>	<i>Opuntia ficus indica</i> (OFI)	Figuier de Barbarie	<i>Opuntia ficus</i>	Figuier des Indes, figue du désert, nopal, semelle du pape, figuier d'Espagne

Le genre *Opuntia* est originaire des régions arides et semi-arides du Mexique. Sa distribution géographique est très large : Mexique, Sicile, Chili, Brésil, Turquie, Inde, Asie [109-112], Corée, Argentine et Afrique du Nord [113, 114].

Il a été introduit d'abord en Espagne au 16<sup>ème</sup> siècle et plus tard au Nord et au Sud de l'Afrique. Sa diffusion a été trop rapide dans le bassin méditerranéen, ensuite il s'est

développé sur la partie Ouest de la Méditerranée : Sud de l'Espagne, le Portugal, et l'Afrique du Nord (Tunisie, Algérie et Maroc) [115].

Actuellement, la plante est introduite dans la plupart des régions du monde [116, 117] comme le montre la Figure 1.7 [107].

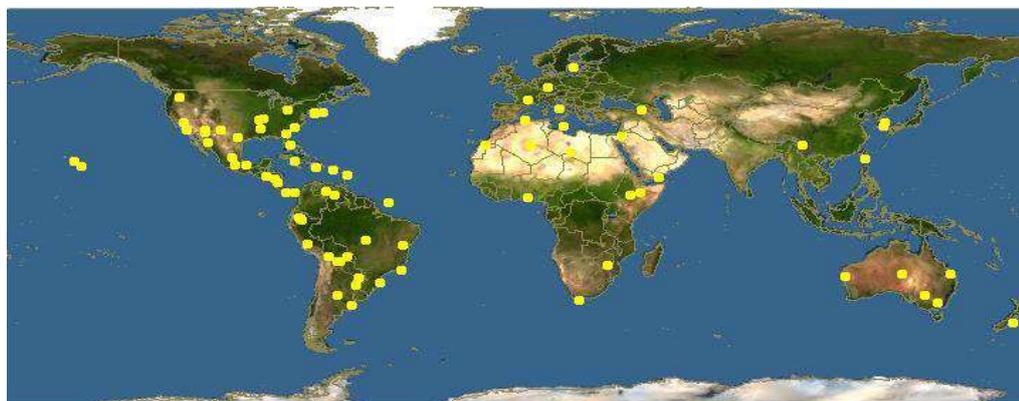


Figure 1.7 : Distribution géographique de la plante d'*Opuntia ficus indica*.

Les plantes *Opuntia* sont originaires de différents environnements, allant des zones désertiques au-dessous du niveau de la mer à des régions de haute altitude telles que les Andes péruviennes et les régions tropicales du Mexique, où les températures sont toujours au-dessus de 5 °C, vers des régions de Canada où la température peut descendre jusqu'à -40 °C en hiver [107]. L'adaptabilité de cette espèce est une raison suffisante pour la considérer comme une ressource de grande valeur pour une large variété de zones écologiques.

L'une des caractéristiques les plus importantes d'*Opuntia* est son anatomie et sa morphologie, qui lui ont permis de s'adapter à de nombreuses cultures dans des conditions difficiles, ce qui signifie que la plante peut être une plante viable dans les régions où d'autres plantes ne survivront pas.

Les caractéristiques qui rendent la plante adaptable aux conditions arides sont liées à la forme de ses organes. Nobel et al. (1998) ont suggéré que le système racinaire superficiel et étendu permet à la plante d'exploiter les précipitations rares dans de tels environnements. Au début d'une période de sécheresse, les racines se contractent radialement et cela aide à réduire la perte d'eau [117].

### 1.2.2 Approches méthodologiques employées sur l'OFI

De nos jours, la culture du cactus est trop pratiquée et modernisée dans certains pays tels que l'Italie, l'Espagne et le Mexique avec des programmes de recherche et développement liées à la production du fruit ou de fourrage et même pour des usages industriels.

L'OFI possède de nombreuses méthodes pour le traitement des fruits et des cladodes. Les fruits et cladodes de figuier de Barbarie peuvent être conservés et transformés en utilisant différentes technologies et pratiques. Un nombre d'aliments traditionnels est préparés à partir des figues de Barbarie, dont les produits sont à base de fruits : confitures, jus, fruit sec, concentrés de jus et sirops et liqueurs. Des cornichons, des jus, des confitures et un certain nombre de produits peuvent aussi être fabriqués à partir des cladodes.

Du point de vue utilisation, nous citons :

- Substitut de fourrage pour l'alimentation animale pendant les périodes de sécheresse.
- Exploitation dans des utilisations non alimentaires, notamment pour des applications médicales.
- Médecine traditionnelle en raison de son pouvoir traitant de certaines maladies et d'affections, y compris les effets anti-inflammatoires [118], effets hypoglycémiantes [119], inhibition de l'ulcération de l'estomac [120], effets neuroprotecteurs [121].
- Par actions antioxydantes, il est également utilisé pour traiter le diabète, les brûlures, bronchique, asthme et indigestion dans de nombreux pays du monde [122].
- Utilisation des produits dérivés d'Opuntias dans de nombreux secteurs industriels. En effet, cette plante est riche en composés fonctionnels qui peuvent être exploités dans différentes préparations et formulations. Il s'agit notamment de gommes additives naturelles et colorantes à potentiel alimentaire [123], pharmaceutique [120-122], les industries cosmétiques [124] et dans le traitement des eaux [1-3].



paroi, mais aussi la formation des masses visqueuses [8], qui se comportent comme un fluide non Newtonien pseudo plastique [7, 11].

Cette pseudo plasticité augmente avec sa concentration où il présente à 10 % une viscosité similaire à celle du Xanthan à 3% à 25 °C [1, 3].

En revanche sa viscosité est inversement liée à la force ionique: la viscosité diminue avec la force ionique, dans l'eau dé-ionisée la force de répulsion augmente ce qui mène à l'expansion du polymère d'où une augmentation de la viscosité et vice vers ça.

D'autre part, l'ionisation des groupements carboxyles à des pH < 7 fait augmenter la viscosité. Au-delà de cette valeur de pH la viscosité reste constante.

Les propriétés d'écoulement élastiques importantes que possède le mucilage sont similaires à celles des polymères synthétiques comme le polysobutanol ce qui le suggère dans plusieurs applications industrielles notamment l'enrobage et la texture [1].

Il représente la propriété osmotique de retenir fortement l'eau [5]. Les gammes de mucilage sont très utilisées pour leurs propriétés gélifiantes, épaississantes, émulsifiantes, leurs capacité de prévenir et traiter certaines maladies et dans le traitement des eaux [6].

Il se présente sous forme de deux fractions hydrosolubles distinctes, l'une est la pectine avec des propriétés gélifiantes avec le Ca<sup>2+</sup>, l'autre est sans propriétés gélifiantes (à 10 %) [4]. Elle a la plus grande capacité d'émulsification et plus d'acides uroniques comparée avec le mucilage et la fraction du mucilage pectique [4].

La pectine c'est un polysaccharide complexe anionique de deux types High méthoxyl pectine avec un degré d'estérification > 50% et low méthoxyl pectine avec un degré d'estérification < 50 % ce genre de pectine gèle avec les cations bivalents [9].

Les pectines natives sont fortement méthylées (> 55 % DM) et faiblement acétylées. Ils gèlent à pH faible (2,5 - 3,8) avec forte concentration de sucre. La pectine fortement méthylée gèlent en présence des cations bivalents [10].

### 1.2.3.1 Influence de la méthode d'extraction sur les propriétés fonctionnelles du mucilage

Le caractère de mucilage dépend de la plante et la méthode d'extraction (eau, solutions tampons, les solutions d'agents chélatants tel que l'oxalate d'ammonium et l'acide dilué) [5].

Ses propriétés fonctionnelles dépendent de ces paramètres structuraux de composition telle que la teneur en acide galacturonique, la teneur en méthyle, le niveau d'estérification, la distribution du poids moléculaire, le degré de polymérisation, le degré de ramification et la longueur des blocs galacturoniques.

En effet, un degré de ramification élevé empêche la gélification en limitant les zones qui peuvent interagir avec le  $\text{Ca}^{2+}$ , tandis que l'extrait entièrement désestérifié est d'excellentes propriétés de gélification en présence de calcium [7].

La méthode d'extraction influe d'une manière significative sur les propriétés du mucilage obtenu. L'extraction dans des conditions acides augmente les propriétés gélifiantes ou épaississantes, avec les acides forts tels que l'acide oxalique, le HCl et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce type d'extraction donne de meilleurs résultats mais ça cause de sérieux problèmes à l'environnement et à la santé humaine [5].

L'extraction avec l'oxalate d'ammonium augmente la viscosité et le degré de méthylation ce qui fait augmenter les propriétés de gélification [5].

L'extraction avec une procédure alcaline donne un faible degré d'estérification et une faible méthylation, ceci est justifié par le fait que dans l'extraction alcaline la saponification des groupes méthyles esters prévoit la capacité de gélification par des changements physiques et chimiques d'où une augmentation de la solubilité conduisant à la cristallisation locale ce qui fait augmenter la viscosité et la gélification [7, 8].

A pH basique la dissociation des groupements acides des polysaccharides entraîne une répulsion entre les charges négatives ce qui favorise leur solubilité dans l'eau permettant une bonne extraction [9].

L'extraction avec les enzymes améliore la récupération des composants du mucilage tel que les sucres totaux, les polyphénols totaux et diminue la viscosité.

D'autre part l'hydrolyse enzymatique augmente les composants actifs et l'activité de piégeage des radicaux et diminue la viscosité par la dégradation des chaînes polymériques des polysaccharides [15].

### **1.2.3.2 Caractère gélifiant du mucilage**

Le mucilage se caractérise par une haute tension superficielle de la chaîne moléculaire [8] et une charge négative [7]. Son ajout améliore la structure du gel et donne des matrices polymériques mécaniquement stables et rigides.

Son utilisation comme co-gelling polymère avec l'alginate améliore les performances en augmentant le flux osmotique des solvants (membranes polyélectrolyte).

Les polymères avec contre charge forment des polyélectrolytes complexe avec lesquelles ils forment des capsules de type simplexe (stabilité des interactions électrostatiques), l'agrégation extensive dimère-dimère peut conduire à la précipitation (compactage de la structure du gel) [12].

En revanche, son addition augmente de la température de gélatinisation de l'amidon et l'enthalpie d'une manière significative dues aux interactions physiques entre le mucilage et l'amidon possiblement liaison d'hydrogène, qui peuvent restreindre la mobilité d'eau à travers les régions amorphes granulaires ce qui favorise l'enthalpie et la gélatinisation [16].

Egalement, il favorise la réticulation entre les chaînes polymérique afin de renforcer les propriétés mécaniques des films obtenus à partir des polysaccharides qui présentent une faible résistance aux contraintes. Son ajout dans les films comestibles et la production des revêtements améliore la structure du gel sans changer les propriétés rhéologique et sans affecter la brillance, la texture, l'apparence générale et les propriétés sensorielles des aliments [16].

Il a été exploré pour encapsuler de nombreux composés bioactifs, tels que la zéaxanthine, la bêthalin qui sont lipophiles et présentent une faible solubilité dans l'eau, ce qui limite leur application dans les aliments.

La barrière de qualité alimentaire et biodégradable qu'il forme entre le noyau et son environnement améliore la solubilité, la structure et la stabilité de ces composés et les protège contre la lumière, l'oxygène et la température durant toute la durée du stockage [6].

Par ailleurs, la co-réticulation de la fraction de pectine totale (TPF) qui est une pectine non gélifiante avec le carraghénane produit un hydrogel thermosensible à 18% carraghénane et 82% TPF.

Le carraghénane joue le rôle d'un inhibiteur d'eau et il forme avec la pectine un réseau physique 3D en favorisant la gélification. Le mécanisme de gélification primaire c'est l'association intermoléculaire par liaison d'hydrogène [13].

### **1.2.3.3 Extraction du mucilage**

Il existe de variétés de méthodes qui sont employées dans la génération des cladodes du cactus qui sont utilisées dans différents procédés industriels ou dans le traitement des eaux usées par coagulation – floculation et/ ou bio sorption.

Les cladodes sont utilisées fraîches ou séchées à différentes températures (60 °C [126-129], 80 °C [130], 100 °C [131]) comme poudre.

La macération et le séchage de toute la cladode à 120 °C sont évités car elles ont abouti à une perte de l'activité fonctionnelle [132].

Les étapes de préparation varient selon la matière utilisée (fraîche ou sèche) [109, 132-134] et le domaine d'application [135-137].

#### **1.2.3.3.1 Préparation de l'extrait gélatineux EG et l'extrait non gélatineux EN**

Les cladodes sont lavées avec l'eau du robinet puis rincées avec de l'eau distillée, les épines sont enlevées puis elles sont découpées en petits morceaux. Les étapes qui suivent sont schématisées sur la Figure 1. 9 suivante [138] :

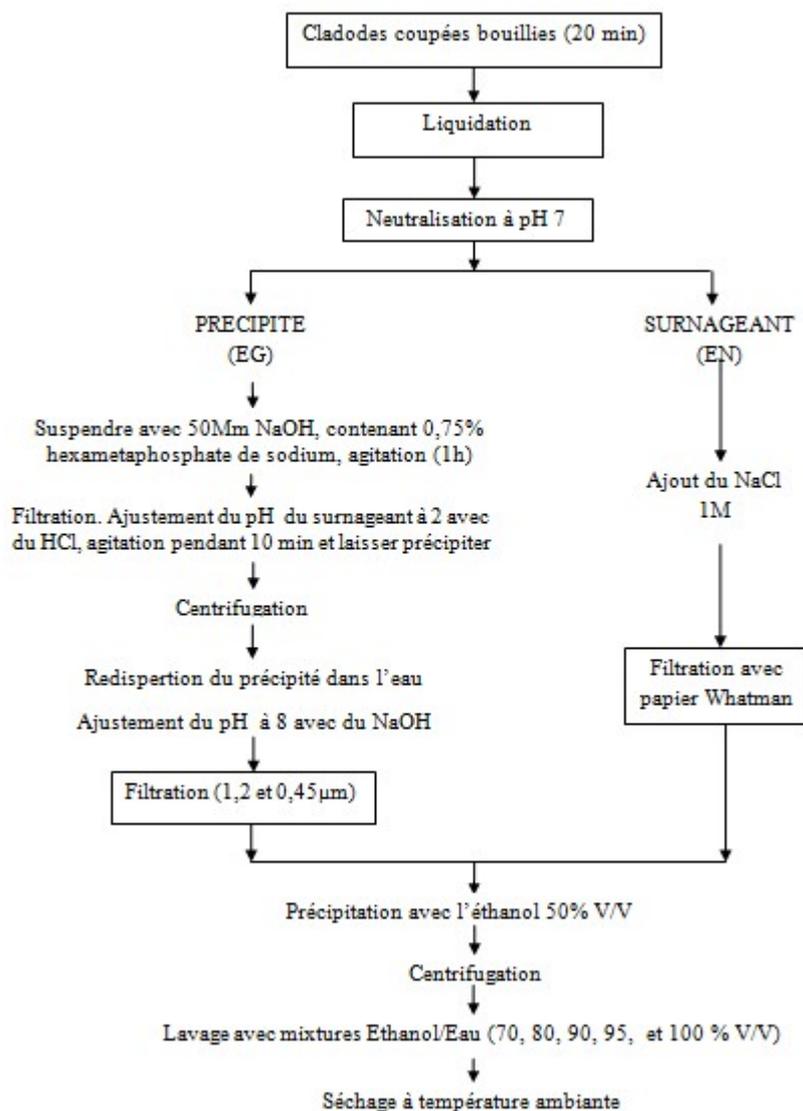


Figure 1.9 : Méthode d'extraction de Goycoolea et Cárdenas modifiée.

### 1.2.3.3.2 Préparation de l'extrait combiné

Pour la préparation de l'extrait combiné EC, Medina –Torres et al. (2000) [1], ont modifié la méthode de McGarvie et Parolis établit en 1979 [139].

Les mêmes étapes de préparation mais après la centrifugation le pH du surnageant est ajusté à 8 (avec du NaOH), précipitation avec l'acétone, le précipité est ensuite lavé avec l'isopropanol et séché.

#### 1.2.4 Caractérisation des poudres et mucilage d'OFI

Une variété de techniques sont employées pour explorer les différents types de paramètres de la surface interne qui sont associées à la poudre et au mucilage d'OFI.

Ceux-ci incluent les différentes caractéristiques physico-chimiques des différents matériaux dérivés des cladodes de cactus à savoir : les propriétés physiques : surface d'adsorption, texture de surface et morphologie et la composition biochimiques : les sucres, les acides gras, les minéraux et composés phénoliques.

##### 1.2.4.1 Caractérisation IRTF

La caractérisation par IRTF fournit des empreintes chimiques de surfaces en comparant les fréquences d'absorption à celles de la bibliothèque des fréquences d'absorption en infrarouge [140].

Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les matériaux de cactus analysés.

La spectroscopie de Raman est utilisée pour caractériser le mucilage vu l'existence des bandes d'interférence d'eau dans la méthode conventionnelle de spectroscopie d'IRTF.

Plusieurs chercheurs ont caractérisé la poudre et /ou le mucilage par la technique d'IRTF. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.4 [108].

Les spectres IRTF confirment que la surface du matériau OFI est multifonctionnelle puisqu'elle comprend les groupes phosphates, phénoliques hydroxyles, carboxylates, carbonyles, amides et alkyls, avec différents nombres d'ondes d'absorption qui donnent lieu à différentes propriétés fonctionnelles.

Tableau 1.4: Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le cactus.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Interférences	Composés	Référence
>3100	-OH, -NH	Acide carboxylique, acide aminé, alcool	[141]
3000	C=C-H	Cycle aromatique	[142]
2915	-CH <sub>3</sub> élongation	Alcènes	[131]
2850	-CH <sub>2</sub> élongation	Acides carboxyliques	[143]
1713	-C=O élongation	Groupes carbonyles	[144]
1658	-CONH <sub>2</sub>	Protéines	[109]
1618	C=C cycle	Alcènes	[130]
1574	NH déformation	Amines	[145]
1430	-OH élongation	Phénols	[109]
	-C=O élongation	Carboxylates	[135]
1321	ArNH <sub>2</sub> CN élongation	Amine aromatique primaire	[131]
1250	COO- élongation	Sels d'acide carboxylique	[140]
1242	-COOH	Acides carboxyliques	[146]
1231	P=O	Phosphates	[109]
1162-1229	-OH	Alcool 1° et 2°	[147]
1080	P-OH	Phosphates	[109]
1072	-C-O C- et -OH	Polysaccharides	[148]
1041	HC-O-H élongation	Alcool cyclique	[140]
1027	R-CH <sub>2</sub> -OH	Unité de glucose dans les biopolymères	[149]
<1000	Aromatic	Groupes aromatiques	[131]

Le spectre IRTF du mucilage présente un large pic à 3600-3200 cm<sup>-1</sup> dû à la présence des groupements OH. Les pics localisés à 1730, 1630, 1610 et 1414 cm<sup>-1</sup> sont dû aux vibrations des liaisons C=O, H-O-H, C=C et -CH<sub>2</sub> respectivement [150].

#### 1.2.4.2 Caractérisation MEB-EDX d'OFI

Le microscope électronique à balayage couplé à une analyse dispersive des rayons X donne un meilleur aperçu de la nature du mucilage et de la poudre ainsi que la composition élémentaire avec le pourcentage relatif dans la surface [108].

La caractérisation par la technique du MEB permet de connaître la morphologie, la porosité et la texture de la matrice analysée. Cette technique a confirmé la présence d'une surface extérieure mince à paroi forte, rugueuse, poreuse avec des grandes fissures et des cavités qui seront favorables aux phénomènes de sorption [108].

La Figure 1.10 montre l'image du biochar activé [151], des fibres des feuilles du cactus [147] ainsi que celles des fibres des cladodes de cactus [149].

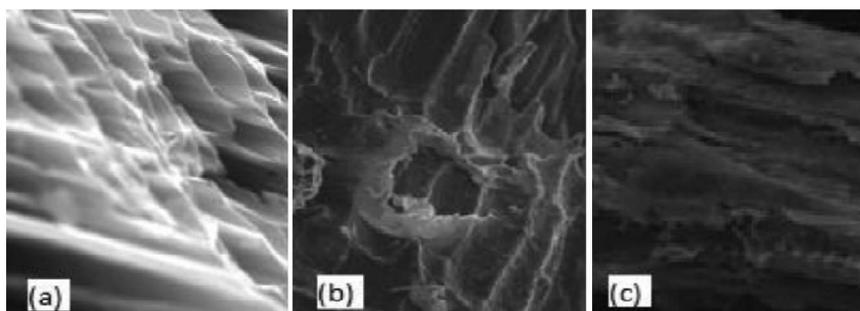


Figure 1. 10 : Observation par MEB des fibres dérivés du cactus: (a) Fibre de Biochar activé (b) Fibre de feuilles de Cactus (c) Fibre de Cactus non traité.

Comme le montre la Figure 1.10, les différents types de fibres de cactus apparaissent comme étant des structures lamellaires qui leur confèrent une résistance, une ténacité et une grande surface spécifique. Les micro-canaux, quant à eux, autorisent un mouvement rapide des fluides à travers les fibres en leur donnant la possibilité d'adsorber une plus grande quantité d'adsorbat [151].

Les images MEB de la Figure 1.11 (a – e) sont employées pour étudier la structure de surface et la morphologie des poudres issues des cladodes du cactus ainsi que celles des pelures de fruits et des déchets [152-156].

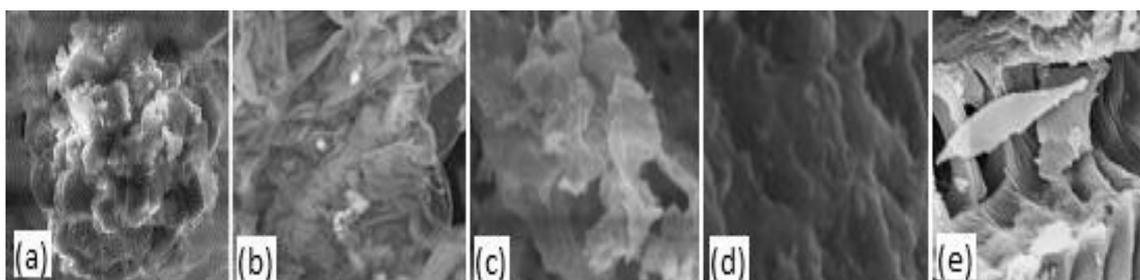


Figure 1.11 : Images des poudres d'OFI obtenues par MEB : (a) Pelures de fruit ; (b) Ectodermis ; (c) Carbone de déchets de fruit ; (d) Déchets de fruit ; (e) Poudre fine des cladodes purifiées à 20 °C.

Les micrographies révèlent une texture de surface rugueuse et poreuse, ainsi que la présence de multicouches qui sont susceptibles d'être impliquées dans le processus de sorption [152]. La capacité de sorption est favorisée par la présence de cavités de formes

irrégulières et de tailles qui sont bien visibles dans les Figures 1.10 et 1.11 et qui permettent la fixation des particules, molécules ou ions de différentes tailles [154].

D'autre part la pulvérisation d'OFI séché en poudre est bien illustrée puisque les images MEB montrent des particules poly-dispersées avec des murs affaissés de structure agglomérée en raison des effets électrostatiques et des forces de Van der Waals [114]. Dans ce contexte, Barrera et al. (2006) [153] ont proposé une structure continue sur le revêtement cellulaire externe d'OFI (ectodermis) avec des fonctionnalités autour de 100µm.

L'examen EDX a confirmé la présence d'ions des métaux alcalins et alcalino-terreux qui sont activement impliqués dans le mécanisme d'échange d'ions [11]. Wahab et al. (2012) [147] ont constaté une diminution significative des cations  $K^+$  et  $Ca^{2+}$  sur le biosorbant échangé avec des ions  $NH_4^+$  et apportent la preuve de l'existence d'un mécanisme d'échange d'ions entre les ions des fibres de feuilles de cactus et ceux de  $NH_4^+$ .

#### **1.2.4.3 Autres techniques employées pour étudier les produits dérivés d'OFI**

Les sucres dans les cladodes d'OFI sont visualisées, à la fois, par la chromatographie sur couche mince (CCM) et par la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [157], tandis que la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) sont utilisées pour révéler les quatre principaux acides gras palmitique, oléique, stéarique et linoléique ainsi que les tocophérols dans les huiles de graines d'OFI [116, 158].

La HPLC est également utilisée pour déterminer les composés phénoliques, bétaxantènes, bétacyanines et les sucres [113, 159, 160], tandis que la spectroscopie d'absorption et d'émission atomique de flamme sont utilisées pour étudier les éléments Ca, Mg, Cu, Fe, Na et K.

Le couplage inductif du plasma masse (CPMS) est utilisé pour quantifier les éléments P, Mn, Fe et Zn [161].

Dans une autre étude, Rodriguez-Garcia et al. (2007) [162] ont utilisé la DRX pour identifier les composés cristallins existants dans la matrice OFI.

### 1.2.5 Composition physicochimique des cladodes et mucilage

Les analyses physico-chimiques des cladodes, fruits, graines et fleurs d'OFI ont révélé des compositions riches en protéines, lipides, glucides, humidité, cendres et fibres avec différents pourcentages [163].

Ces auteurs ont montré que la présence des protéines, de glucides complexes, de pétrole brut, matières grasses et des fibres dans la biomasse d'OFI ainsi que dans leur mucilage rendent la plante un bon candidat dans la chimie de surface où les groupes fonctionnels fournissent une surface active dans des éventuelles interactions envers les molécules et/ou ions. Dans de telles conditions, la présence d'ions de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux dans les cladodes avantage le mécanisme d'échange d'ions [113].

Les propriétés fonctionnelles que contiennent les différentes familles dérivées des cladodes d'OFI et du mucilage sont attribuées à ces composés présents dans la plante. Kaur et al. (2012) ont proposé une revue bibliographique relative à l'existence de <sup>L</sup>-arabinose, <sup>D</sup>-galactose, <sup>L</sup>-rhamanose, <sup>D</sup>-xylose et d'acide galacturonique dans le mucilage [134, 157, 164, 165].

L'acide polygalacturonique qui est un dérivé de monomères galacturoniques est considéré comme étant le principal composant responsable des activités coagulantes et gélifiantes dans la poudre, le mucilage et les poly électrolytes d'OFI [108].

Sa structure et celle de son monomère sont présentées dans la Figure 1.12 [166].

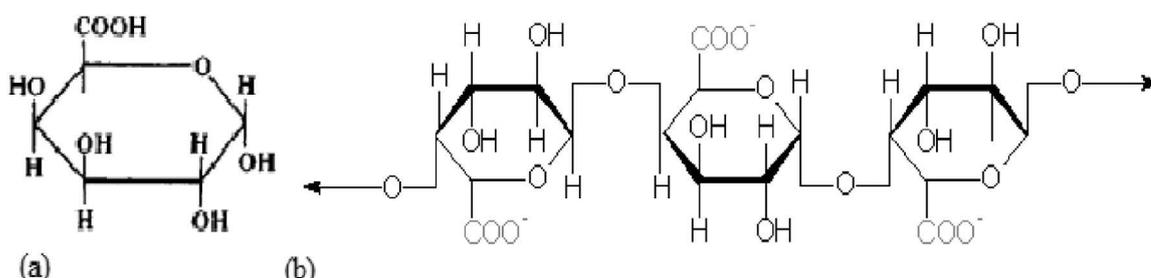


Figure 1.12 : Structure de (a) Acide galacturonique et (b) Poly- $\alpha$ - (1- 4) acide -D-galacturonique trouvé dans les matériaux OFI.

Néanmoins, la modélisation du mucilage avec ces composants a contribué à environ 50% de l'activité totale de coagulation par la matrice d'OFI [132], indiquant, par là, la présence d'autres composants responsables de la forte activité de coagulation d'OFI.

Les structures d'autres sucres confirmés à être présents dans OFI sont présentées dans la Figure 1.13 suivante [166] :

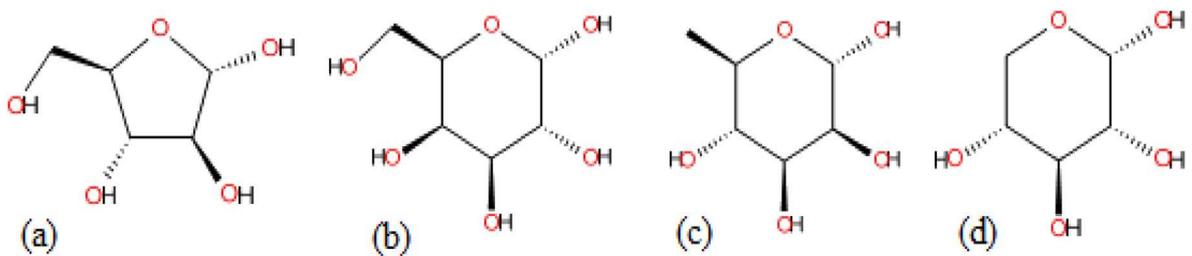


Figure 1.13 : Structures des sucres présents dans le mucilage.

Comme l'indique le Tableau 1.5, les groupes fonctionnels présents dans ces sucres sont identifiés dans les spectres IRTF d'OFI.

En plus des glucides, les matrices d'OFI contiennent également une gamme de produits phytochimiques composés essentiellement des phénols, des caroténoïdes, des flavonoïdes et des flavonols [167], de l'acide ascorbique, des bétalaïnes, des minéraux, des acides aminés [168, 169], des amines, des vitamines, des acides organiques, des lipides et des terpènes [170-172].

Ces composés, en se basant sur les groupes fonctionnels que possèdent les matériaux d'OFI (dont certains sont représentés sur la Figure 1.14 [172, 173]) contribuent favorablement à la coagulation, la sorption et à l'activité anti-oxydante [122].

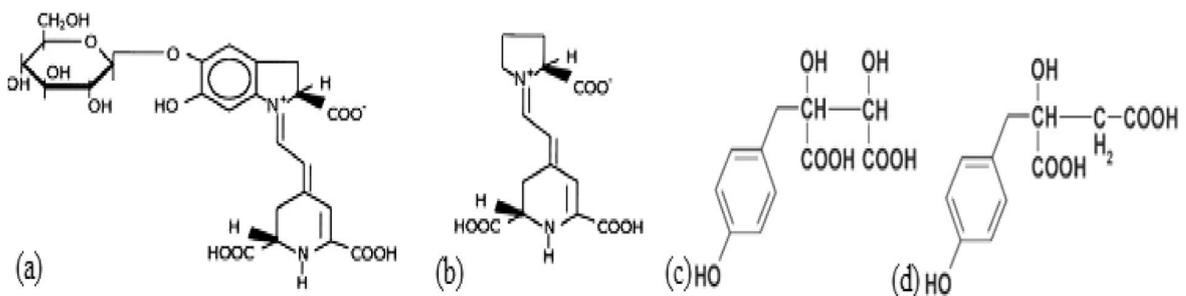


Figure 1.14 : Composés phytochimiques trouvés dans l'OFI : (A) Betaxanthin (b) Indicaxanthine (c) Acide piscidique (d) Acide eucomique.

Le Tableau 1.5 montre les compositions chimiques proposées par différents chercheurs des cladodes et du mucilage issus d'endroits géographique différents.

L'examen de ce tableau montre que la variété des matériaux OFI et mucilages comprennent des huiles brutes, des protéines, des cendres, des fibres, glucides ou les fibres sont les principaux composants.

Les pH des suspensions des matériaux d'OFI sont tous acides dans la gamme allant de 3,27 dans les cladodes fraîches à 6,03 dans les suspensions issues des poudres du mucilage.

Tableau 1.5 : La composition physicochimique des cladodes, fruit et mucilage d'OFI.

Composant %	Huile brute	Protéine	Cendre	Fibre	Glucide	pH	%H	Références
-Poudre de cladodes	3,95	8,74	25,65	51	60	-	90,9	[174]
- Poudre de cladodes	3	14,22	18,41	55	-	4,26	4	[162]
- Poudre de cladodes	1-4	4-10	19-23	18 3,64	64-71	4,6	-	[171]
-Cladodes fraîches	0,87	2,64	1,85	8,1	91	3,27	94	[175]
- Cladodes fraîches	-	0,14	1,9	-	6,05	-	91,9	[176]
- Pulpe de fruits	0,1-0,7	0,2-1,6	0,3-1	0,02-3	10-17	5-7	84-90	[177]
- Pulpe de fruits	-	0,21	0,06	-	-	5,68	12,3	[178]
- Pulpe de fruits	0,4	1,03	4	1,37	92,57	-	87	[179]
- Pulpe de fruits	0,1-0,7	0,2-1,6	0,3-1	0,02-3	-	5-7	84-90	[180]
- Ecorces de fruits	2,4	8,3	12,1	40,8	26,2	-	-	[181]
- Pulpe de fruits	0,7-1	0,5-5,3	0,4-8,5	20,5	64,8	-	-	[181]
- Poudre de mucilage	0,42	6,82	33,96	0,06	-	6,03	11,5	[182]
-Polyelectrolytes	0,28	3,52	1,42	-	-	-	94,8	[183]
- Huile de graines	10,9	5,4	1,1	93	-	-	-	[158]
-Cladodes fraîches	0,2	0,8	2	2	5	-	90	[184]
-Pulpe de fruits	0,5	1,5	0,3	1,7	12	-	84	[184]
-Mucilage	2,3	1,04	20,08	-	64,15	-	12,4	[185]
-Poudre de cladodes	1,4-2,4	5,84-9	17-24	11-23	42-60,8	-	4-8,8	[186]

Selon Bétatache et al. (2014) [109], le jus OFI a un pH de 4,76, un pH de point zéro charge de 4,1, matières minérales (3%), glucides (4,109 g.L<sup>-1</sup>), matière organique (98,7%), matière sèche (28,6 g.L<sup>-1</sup>) et d'acide galacturonique (11,07g.L<sup>-1</sup>).

Pour leur part, Hernandez-Urbiola et al. (2011) [186] se sont intéressés à examiner la variation des paramètres physico-chimiques en fonction de l'âge des figuiers de

Barbarie. En effet, pour une période étudiée (40 à 135 jours), ils ont constaté des variations allant de (17,65 à 24,30%) pour les cendres, (1,42 à 2,38%) pour les graisses, (11 à 22,33%) pour les fibres, (5,58 à 8,99%) pour les protéines et (42,94 à 60,77%) pour les glucides. A travers ces résultats, ils ont montré que les glucides constituent la principale composante de figuier de Barbarie.

Dans 100 g de poudre de ces cladodes, ils ont obtenu du phosphore (2,59 à 5 mg.g<sup>-1</sup>), magnésium (8,80 à 12 mg.g<sup>-1</sup>), calcium (17,95 à 34,40 mg.g<sup>-1</sup>), potassium (51,8 mg.g<sup>-1</sup>), sodium (0,2-0,55 mg.g<sup>-1</sup>) et du lithium (0,07 à 1,4 g) [186].

Des pourcentages de minéraux similaires sont trouvés par Rodríguez-Garcia et al. (2007) [162] comme le calcium (1,35 à 3,3%), phosphore (0,29 à 0,38%), sodium (0,12 à 0,21%) et potassium (5,52 à 6,84%) conjointement avec des saponines, des stéroïdes et des tanins. Le pourcentage de potassium, calcium et d'azote trouvés par Sepúlveda et al. (2007) sont de 1,55, 9,86 et 1,14 respectivement [187].

La recherche de la présence des bioactifs avec des principes actifs antimicrobiens dans les fleurs d'OFI indique que l'utilisation de l'extrait de fleur contre *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* est recommandée pour des applications pharmaceutiques et en tant que conservateur [188,189].

En effet, la présence des composés bioactifs peut aider, à leur éventuelle action antimicrobienne notamment dans la purification de l'eau par rapport aux micro-organismes d'origine hydrique.

## 1.2.6 Utilisation des matériaux d'OFI dans le domaine de traitement des eaux

### 1.2.6.1 Élimination de la turbidité et de la DCO par coagulation-floculation

L'activité coagulante est trouvée dans la majorité de la plante d'OFI sauf dans sa peau et qui varie selon le traitement. La macération et / ou séchage des cladodes à 120 °C a entraîné une perte d'activité coagulante [132].

L'étude de l'effet de l'âge de la cladode sur le caractère floculant des extraits de cactus a montré que l'âge des cladodes semble n'avoir aucun effet sur la floculation [190].

En outre, l'étude de l'influence de la viscosité du mucilage sur la biosorption montre que la viscosité n'est pas responsable de la biosorption mais elle affecte l'hydrodynamisme et les propriétés d'écoulements des molécules du mucilage [4].

L'étude comparative dans l'élimination de la turbidité d'eau potable par emploi des flocculants de types EG, EN, EC d'OFI et  $Al_2(SO_4)_3$  a montré que le flocculant EG est plus efficace dans la vitesse de sédimentation des floccs et la quantité de flocculant nécessaire. Néanmoins, un surdosage en ce produit peut induire une augmentation de la turbidité résiduelle d'eau [150].

Par ailleurs, la comparaison du potentiel coagulant de la poudre de cactus avec des coagulants naturels à savoir le *Moringa oleifera* et le chitosane donne un pouvoir d'élimination de turbidité de 92,2, 94,8 et 95,3% respectivement.

La haute capacité coagulante du composé OFI est attribuée aux macromolécules d'acide galacturoniques une impliquées dans la coagulation à travers leurs sorption par pontage interparticulaires [130].

La dépollution des eaux usées de station d'épuration par le mucilage d'OFI montre que le mucilage produit moins de boues dans les conditions optimales de fonctionnement et par conséquent une meilleure efficacité en comparaison avec le chlorure ferrique classique  $FeCl_3$  [183].

Aussi une autre étude comparative avec les flocculants commerciaux tels que l'EPENWATE EXP31/1 et le polyacrylamide A100PWG a montré que le mucilage s'est avéré le plus performant [135].

D'autres études comparatives ont montré que le conditionnement des boues d'épuration par le jus OFI en comparaison avec le Chimfloc C4346, le Sedipur AF102, le Sedipur NF400 et le  $FeCl_3$  et le sulfate d'aluminium le positionne comme le meilleur conditionneur des boues [109].

L'élimination de la DCO et de la turbidité des eaux usées industrielles avec les poudres d'OFI montre de bonnes activités flocculantes qui dépendent fortement de la méthode d'extraction des mucilages [191,192].

Le mucilage issu des cladodes séchées à 60 °C présente, quant à lui, la meilleure activité mais produit un grand volume de boue par rapport aux autres mucilages.

Cependant la biodégradabilité des boues ne poserait pas de problèmes d'élimination graves comme ceux associés aux flocculants inorganiques [192].

Les composants actifs extraits de la poudre de cactus avec (NaCl, BaCl<sub>2</sub>, KCl et NaNO<sub>3</sub>) en comparaison avec le composé FeCl<sub>3</sub> ont donné des résultats similaires avec un volume plus réduit de boues.

Cependant le NaCl est apparu comme le meilleur solvant d'extraction. Le chlore utilisé dans le procédé d'extraction n'a pas donné de nouveaux groupes fonctionnels mais plutôt une intensification des spectres en augmentant le nombre de sites d'adsorption [131, 183].

Ces résultats prouvent que ces matrices rentrent dans le cadre de la technologie verte notamment dans la bioremédiation des eaux usées en termes de couleur, de turbidité et de DCO [108].

Le Tableau 1.6 résume les résultats correspondants obtenus [108] :

Tableau 1.6 : Elimination de la DCO et de la turbidité par les cladodes et le mucilage de cactus.

Coagulant	Type d'effluent	Dosage du flocculant (mg.L <sup>-1</sup> )	Elimination de la turbidité %	Elimination de la DCO %	pH	Référence
Polyelectrolytes FeCl <sub>3</sub>	Eau de port stagnante	10%	50	11	5,5	[193]
	Industrie de cosmétique	150	98,7	27,6	4,5	[192]
Poudre de cladodes	Industrie de cosmétique	150	88,4	41,4	4,55	[192]
Mucilage	Eaux usées municipales	25	71,08	44,3	7,2	[194]
Poudre de cladodes	Eau usée de tannerie	400	78,54	80,65	5,5	[127]
Mucilage	Eau usée de textile	40	91,66	88,76	-	[135]
Extrait de NaCl	Industrie de la peinture	3	82,60	78,20	7,3	[131]
Extrait de NaCl	Eau de lavage de jeans	2,6	91,26	64,77	5	[183]
Extrait de NaCl	Maille de fabrication de tissu	160	87,19	93,62	6	[183]
Poudre de cladodes	Eau usée de tannerie	8	70,93	70	8	[195]
Poudre de cladodes	Argile synthétique	40	92,2	-	-	[130]

### 1.2.6.2 Élimination des ions métalliques par les poudres et le mucilage d'OFI par coagulation-floculation

Comme l'indique le Tableau 1.7, l'application de la poudre OFI, dans les conditions optimales à la décontamination d'eau a permis de réduire quantitativement les métaux avec des différences de pourcentage d'élimination attribués aux propriétés physico-chimiques de ces métaux lourds [196].

Nharingo et al. (2015) [136] ont démontré que la poudre OFI s'est avérée la plus efficace dans la biocoagulation-floculation des ions Pb (II) aussi bien en milieux synthétiques qu'en milieux réels (rivière de Mukuvisi à Harare, au Zimbabwe) même en présence d'autres ions.

L'étude effectuée par Gad et al. (2010) [193] a montré que l'emploi des polyélectrolytes naturels d'OFI sur un véritable échantillon d'eau de port frais a permis de réduire la DCO, DBO, Cu (II), Cd (II), Fe (III) et le total des solides en suspension à des niveaux acceptables.

D'autres part, leur utilisation dans l'élimination du Cr et du Ni a montré une aptitude de sorption très élevée.

De plus, le potentiel d'élimination élevé des métaux, le caractère renouvelable et non toxique du mucilage d'OFI offrent à cette ressource des qualités pouvant être très efficaces dans le traitement des eaux [197].

Les produits EG et EN d'OFI ont montré leur efficacité dans l'élimination de l'arsenic As (V) de l'eau. L'EG s'est avéré plus efficace que l'EN pour éliminer le polluant As (V) en solution aqueuse. Néanmoins, une augmentation du dosage d'EG entraîne une diminution d'élimination d'As (V) attribuée à l'agrégation de mucilage limite les interactions As (V)-Mucilage.

Les interactions des protons de As (V) espèce ( $\text{HASO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{ASO}_4^-$ ) avec les groupes carbonyles et carboxyles ionisés sur mucilage sont liées à travers le pontage des atomes d'hydrogène qui augmente l'hydrophobicité du complexe As (V)-Mucilage et augmente par conséquent, les espèces As (V) à l'interface air-eau [140].

La bioremédiation du chrome des eaux usées issues des industries de fabrication des peintures par emploi des poudres de fruit d'OFI dans les conditions optimales prouve, elle aussi son efficacité avec des concentrations initiales de Cr (VI) faibles ou élevées avec des pourcentages de retrait entre 85 - 92%.

Ces poudres réduisent, en effet et de manière significative la conductivité, la salinité, la turbidité, l'acidité, l'alcalinité totale, la dureté totale et les solides totaux dissous [198].

Le Tableau 1.7 résume les résultats correspondants obtenus [108] :

Tableau 1.7: Coagulation-floculation des métaux lourds par les cladodes et le mucilage du cactus.

Métal	Coagulant	Dosage (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Pourcentage de réduction (%)	Référence
Cu(II)	Polyélectrolytes	10%	-	38,50	[193]
Cd(II)	Polyélectrolytes	5%	-	19,43	[193]
Fe(III)	Polyélectrolytes	10%	-	30,12	[193]
Cr	Polyélectrolytes	10%	-	68	[197]
Cr(VI)	Mucilage	4%	-	98,75	[199]
Ni(II)	Polyélectrolytes	10%	-	88,4	[197]
As(V)	GE	5	5.5-9	50	[140]
As(V)	NE	5	5.5-9	17	[140]
Cr(V)	Poudre de fruits OFI	1,5	6-7	85-92	[198]
Pb(II)	Cladodes	8.10 <sup>3</sup>	5	100	[136]
Zn(II)	Cladodes	8.10 <sup>3</sup>	5	85,74	[136]
Cd(II)	Cladodes	8.10 <sup>3</sup>	5	84,16	[136]
Cu(II)	Cladodes	8.10 <sup>3</sup>	5	93,02	[136]

### 1.2.7 Mécanismes de coagulation-floculation de poudre et mucilage d'OFI :

L'étude des mécanismes prédominants dans l'élimination de la turbidité et la DCO des suspensions naturelles d'argile et des effluents de peintures utilisant OFI a montré que les mécanismes sont adsorption et pontage [130, 132] et l'adsorption neutralisation de la charge [131, 200] respectivement. Des résultats similaires sont obtenus au cours du processus de coagulation appliqué à l'eau du barrage de Taksebt en Algérie en utilisant cette biomasse [201].

Les mécanismes d'élimination de Pb (II) par l'OFI trouvés sont l'adsorption-neutralisation et l'adsorption-pontage en raison de la nature anionique de la macromolécule de l'acide polygalacturonique déprotoné du coagulant [136]. Le mécanisme de pontage

était également rapporté au cours de l'interaction de l'As (V), des particules d'argile sanmix et de chrome avec le mucilage de cactus, respectivement [140, 190, 198].

La Figure 1.15 montre la représentation schématique de l'action de l'acide polygalacturonique sur les matières polluantes en solution aqueuse [202, 203].

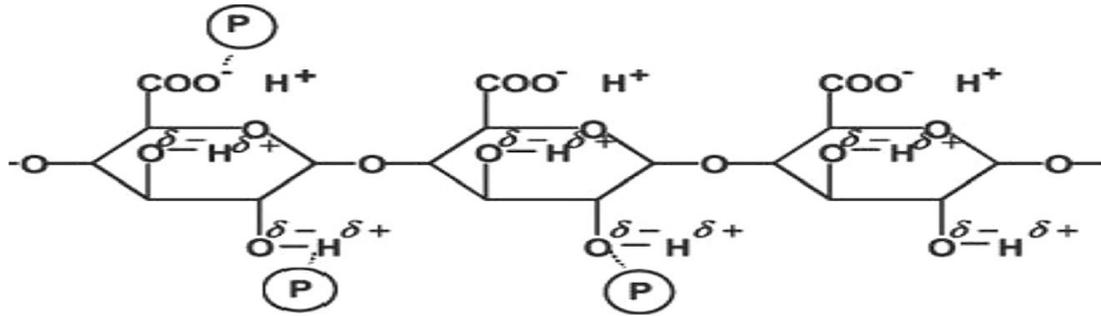


Figure 1.15 : Mécanisme d'adsorption et pontage impliquant l'acide polygalacturonique, où P est un tensioactif cationique ou anionique polluant.

## CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre décrit les principaux points suivants :

- Techniques, procédés adoptés et matières premières utilisées
- Différentes étapes de préparation des extraits de cactus ainsi que leurs caractérisations quantitatives et qualitatives avec l'optimisation du protocole d'extraction
- Sorbants utilisés et techniques de caractérisation des billes composites à base du (EC, AS, CC, PVA),
- Protocole de synthèse et méthodes de dosage et de quantification du polluant modèle choisis (le pentachlorophenol).

### 2.1 Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés

Le Tableau 2.1 présente les produits et réactifs utilisés lors de ce travail ainsi que leurs provenances.

Les solutions diluées d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 M) et d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) ont servi à ajuster le pH.

Le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  et l'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_4$  ont été utilisés comme agents réticulant dans la préparation du gel.

Le polyvinyle alcool (PVA) et le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ont été utilisés dans la formulation des biocomposites gélifiées pour le renforcement et la porosité des billes respectivement.

Les produits (phénol, acide sulfurique, tétraborate de sodium, sulfate de cuivre, chlorure de fer, réactif de Mayer/ réactif de Wagner, chlorure d'aluminium et hydroxyde d'ammonium) ont été utilisés dans la caractérisation biochimique des extraits.

Tableau 2.1: Caractéristiques des additifs chimiques et leur provenance.

Nom usuel	Formule chimique	Propriété physique	Fournisseur
Acide Chlorhydrique	HCl	Masse volumique: 1,2 g.mL <sup>-1</sup> 25 °C Concentration : 37% $M_w$ : 36,46 g.mol <sup>-1</sup>	<b>Sigma-Aldrich</b>
Hydroxyde de Sodium	NaOH	$M_w$ : 40 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité : 1260 g/ L à 120 °C Concentration : ≥ 98%	<b>Sigma-Aldrich</b>
Chlorure de Sodium	NaCl	$M_w$ : 58,44 g.mol <sup>-1</sup> Forme : poudre Pureté : 99,5% Solubilité : 1M	<b>Sigma-Aldrich</b>
Chlorure de Calcium hexa hydraté	$CaCl_2$	$M_w$ : 219,08 g.mol <sup>-1</sup> Forme : solide Pureté : 98%	<b>Sigma-Aldrich</b>
Acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$M_w$ : 61,83 g.mol <sup>-1</sup> Forme : solide pH : 3,4 à 4,0 (20 °C, 4%)	<b>Sigma Aldrich</b>
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	$M_w$ : 100,09 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique: 2,93 g.mL <sup>-1</sup> Pureté ≥ 99%	<b>Merck</b>
Polyvinyle alcool	PVA	Degré de polymérisation : 1600 Degré d'hydrolyse : 97,5- 99,5%	<b>Fluka</b>
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	$M_w$ : 63,01 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique: 1,413 g.mL <sup>-1</sup> (20 °C) Concentration : 70%	<b>Sigma Aldrich</b>

Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	M <sub>w</sub> : 46,07 g.mol <sup>-1</sup> Pression de vapeur: 44,6 mm Hg (20 °C) Pureté : 99,8%	<b>Sigma Aldrich</b>
Alginate de Sodium.	NaC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O	M <sub>w</sub> : 198,1 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité : Soluble dans l'eau. Source : algues bruns, moyenne viscosité.	<b>Sigma Aldrich</b>
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	M <sub>w</sub> : 94,11 g.mol <sup>-1</sup> Pureté : ≥ 96.0% Pression de vapeur: 0,36 mm Hg (20 °C)	<b>Sigma Aldrich</b>
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	M <sub>w</sub> : 98,08 g.mol <sup>-1</sup> Pureté : 99,99 %	<b>Sigma Aldrich</b>
Tétraborate de sodium	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	M <sub>w</sub> : 201,22 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique: 2,367 g.mL <sup>-1</sup> (25 °C) Pureté : 99%	<b>Sigma Aldrich</b>
Sulfate de cuivre	CuSO <sub>4</sub>	M <sub>w</sub> : 159,61 g.mol <sup>-1</sup> Pureté : ≥ 99,99 % Masse volumique: 3,603 g.mL <sup>-1</sup> à 25 °C	<b>Sigma Aldrich</b>
Chlorure de fer	FeCl <sub>3</sub>	M <sub>w</sub> : 162,21 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique: 2,8 g.mL <sup>-1</sup> Pureté ≥ 98 %	<b>Merck</b>
Chlorure d'aluminium	AlCl <sub>3</sub>	M <sub>w</sub> : 133,34 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique: 2,44 g.mL <sup>-1</sup> Pureté : 99%	<b>Sigma Aldrich</b>
Hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH	M <sub>w</sub> : 35,1 g.mol <sup>-1</sup> Masse volumique : 0,9 (25%) Point d'ébullition: 38 °C (25%) Pureté: ≥ 25%	<b>Sigma Aldrich</b>

## 2.2 Préparation du mucilage de cactus (Extrait de Cactus)

### 2.2.1 Préparation préliminaire de la matière première fraîche

Les cladodes d'OFI proviennent de la région de Sidi Aissa située à la commune de Gherouaou wilaya de Blida (Algérie) dont la température moyenne est de 18 °C.

Pendant les mois les plus chauds, la température est de l'ordre de 33 °C jusqu'à environ 7 °C pendant les mois les plus froids. La pluviométrie moyenne annuelle est de l'ordre de 600 mm.



Figure 2.1: Photographie numérique montrant la plante de cactus utilisée.

### 2.2.2 Optimisation du protocole d'extraction

Initialement, les cladodes ont subi les opérations suivantes :

- Nettoyage en éliminant les épines et les taches noires à l'aide d'un couteau,
- Rinçage à l'eau de robinet pour éliminer les poussières et les saletés,
- Découpage en petits dés de 1 cm comme le montre la Figure 2.2.



Figure 2.2 : Photographies numériques montrant les opérations de nettoyage, rinçage et découpage des cladodes de cactus.

Le protocole d'extraction est réalisé selon Torres et al.(2000) [1] et Fox et al. (2011) [166] avec modification.

L'extraction est réalisée sur les cladodes en utilisant les différents traitements suivants:

- Cladodes fraîches broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Cladodes fraîches broyées et lyophilisées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Cladodes séchées à 60 °C et broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Cladodes séchées à 100 °C et broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Une série de plusieurs masses de cladodes traitées ont été introduites dans plusieurs cristallisoirs contenant des volumes d'eau distillée ou NaCl (1%) selon le rapport massique (1/1, w/w)),
- Les mélanges sont chauffés à 90 °C pendant 20 minutes pour inactiver les enzymes,
- Après refroidissement à température ambiante ( $T = 20 \pm 1$ ), les pH sont ajustés aux pH basiques grâce à l'ajout de quelques gouttes de la solution NaOH et les mélanges sont de nouveau soumis à des agitations vigoureuses afin d'induire une dé-estérification des groupements carboxyles,
- Les suspensions sont filtrées à travers un filtre en tissu pour extraire autant que possible le mucilage,
- Centrifugation des suspensions à  $4000 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 min,

- La précipitation des extraits du surnageant est effectuée par l'Isopropanol,
- Lavages répétés des précipités avec l'éthanol,
- Séchage des extraits solides obtenus à température ambiante,
- Broyage, tamisage (diamètre < 200  $\mu\text{m}$ ) puis conservation dans des flacons bruns stériles.

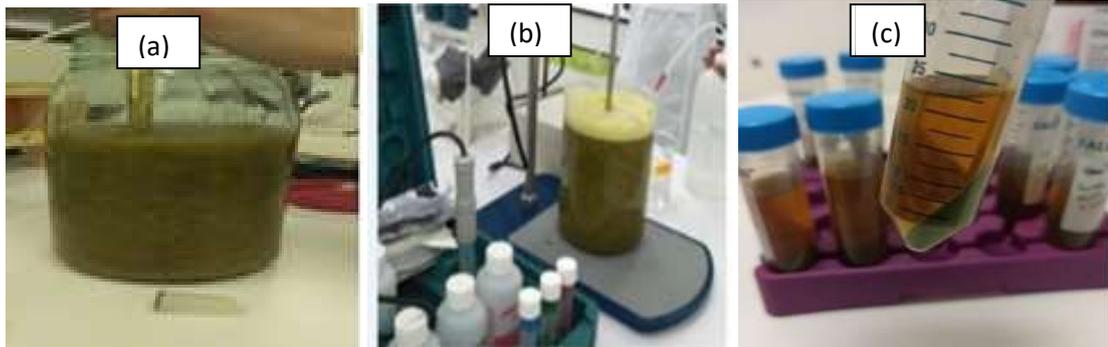


Figure 2.3 : Photographies numériques montrant les différentes étapes d'extraction :  
 (a) Ajustement du pH, (b) Des-estérification des groupements carboxyles ;  
 (c) Centrifugation de la suspension.

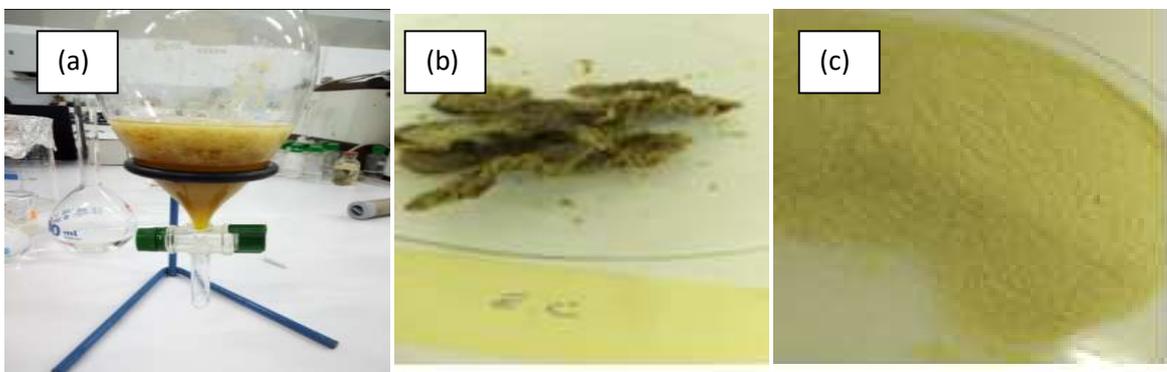


Figure 2.4 : Photographie numérique montrant différentes étapes d'extraction :  
 (a) Précipitation de l'extrait de cactus ; (b) Séchage de l'extrait à température ambiante ;  
 (c) Extrait de cactus séché et tamisé.

Le rendement d'extraction est calculé par rapport à la masse de matière sèche selon l'équation suivante:

$$\text{Rendement (\%)} = (m_{\text{extraite}} / m_{\text{initial}}) * 100 \quad \text{Eq.2.1}$$

## 2.3 Caractérisation des extraits de cactus EC

### 2.3.1 Teneur en cendre

La teneur en cendre des différents extraits est déterminée par calcination de la manière suivante :

Une masse de 2 g d'échantillon broyé est introduite dans une capsule puis chauffé à une température de 550 °C dans un four, jusqu'à la destruction totale de toutes les particules charbonneuses (couleur grise claire ou blanchâtre) [204].

La détermination de la teneur en matière organique s'effectue en calculant la différence de poids avant et après la carbonisation.

La teneur en matière organique est calculée par la formule suivante :

$$MO(\%) = \frac{M_1 - M_2}{PE} \times 100 \quad \text{Eq 2.2}$$

MO% : Matière organique,

M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub>: Poids de la capsule et de l'échantillon avant et après calcination,

PE : Prise d'essai.

La teneur en cendres est calculée comme suit :

$$\text{Cendres \%} = 100 - \text{MO \%} \quad \text{Eq.2.3}$$

### 2.3.2 Fibres solubles

Les fibres solubles ont été calculées sur la base de la méthode rapportée par Xiong et al. (2022) [205] avec quelques modifications.

- L'opération à dissoudre une masse de 0.25 g de chaque e3xtrait dans 20 mL d'eau distillée,
- Le mélange est placé dans de l'eau bouillante pendant 10 minutes,
- Après centrifugation (10 min, 6000 x g), le culot est lavé deux fois avec de l'eau dé-ionisée et chaque mélange est soumis à une centrifugation (10 min, 6000 x g),

- Les deux surnageants obtenus sont mélangés avec le surnageant de la première centrifugation pour déterminer des fibres solubles.
- Le résidu obtenu est séché puis pesé pour la détermination des fibres insolubles,
- Des volumes d'éthanol (ratio 3/2) sont rajoutés au surnageant et les mélanges sont ensuite laissés au repos pendant une nuit à 4 °C.
- Le précipité est séparé par centrifugation (10 min, 8000 x g), séché à température ambiante puis pesé pour la détermination des fibres solubles.

### 2.3.3 Composition biochimique des différents extraits

La composition biochimique des extraits est déterminée par les méthodes colorimétriques qualitatives et/ou quantitatives.

Un spectrophotomètre (de marque Cadas 50 S, Dr Lange) a été utilisé pour le dosage quantitatif des sucres, acides uroniques, protéines et composés phénoliques des différents extraits ainsi que l'étude de l'effet des traitements thermiques et du NaCl sur la composition biochimique de l'extrait.

Pour le dosage des sucres et des acides uroniques, des corrections sont effectuées dans les polymères extracellulaires :

Ainsi donc et comme le montrent les Appendices B et C, nous obtenons quatre droites d'étalonnage où les paramètres suivants représentent :

$\alpha$  : pente de la droite concernant l'étalon glucose par le dosage au phénol.

$\beta$  : pente de la droite concernant l'étalon acide glucuronique par le dosage au phénol.

$\alpha'$  : pente de la droite concernant l'étalon glucose par le dosage au métahydroxydiphényl (MHDP).

$\beta'$  : pente de la droite concernant l'étalon acide glucuronique par le dosage au MHDP.

Nous obtenons donc les deux équations suivantes :

$$DO_{\text{phénol}} = \alpha [\text{sucres}] + \beta [\text{acides uroniques}] \quad \text{Eq.2.4}$$

$$DO_{\text{MHDP}} = \alpha' [\text{sucres}] + \beta' [\text{acides uroniques}] \quad \text{Eq.2.5}$$

D'où :

$$[\text{Acide uroniques}] = (\text{DO}_{\text{MHDP}}) - ((\text{DO}_{\text{phénol}}) (\alpha'/\alpha)) / ((\alpha\beta' - \alpha\beta)/\alpha) \quad \text{Eq.2.6}$$

$$[\text{Sucres}] = ((\text{DO}_{\text{phénol}}) - (\beta [\text{acides uroniques}])) / \alpha \quad \text{Eq.2.7}$$

Pour le dosage des protéines et des composés phénoliques les corrections dans les polymères extracellulaires sont aussi effectuées de la manière suivante :

$A_1$  : absorbance pour le dosage avec  $\text{CuSO}_4$ .

$A_2$  : absorbance pour le dosage sans  $\text{CuSO}_4$ .

$$\text{DO}_{\text{protéines}} = 1.25*(A_1 - A_2). \quad \text{Eq.2.8}$$

$$\text{DO}_{\text{composés phénoliques}} = A_2 - 0.2 \text{DO}_{\text{protéines}}. \quad \text{Eq.2.9}$$

Les absorbances ainsi corrigées sont ensuite utilisées dans les lectures des concentrations en protéines et en composés phénoliques sur les droites étalons (APPENDICES D et E).

Les principaux composés ainsi que les méthodes utilisées sont résumés dans le Tableau 2.2 suivant avec leurs références :

Tableau 2.2 : Méthodes de caractérisation biochimique des extraits de cactus.

Contenu de l'extrait	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde (nm)	Réactif utilisé	Standard	Référence
Protéines	0-200	650	Réactif Folin	Sérum d'Albumine Bovine	[206]
Composés phénoliques	0-200	650	Phénol %	Acide gallique	[206]
Sucres neutres	0-500	492	Acide sulfurique	Glucose	[207]
Acides uroniques	0-100	520	Tétraborate de sodium	Acide glucoronique	[208]
Tanins	/	/	$\text{FeCl}_3$	/	[209, 210]
Alcaloïdes	/	/	Réactif de Mayer/ Réactif de Wangner	/	[209, 210]
Flavonoïdes	/	/	$\text{AlCl}_3$	/	[209, 210]
Coumarines		366	$\text{NH}_4\text{OH}$	/	[209, 210]
Saponines		/		/	[209, 210]
Trapénoïdes	/	/	Anhydride Acétique+Acide sulfurique	/	[209, 210]

## 2.3.4 Caractérisation physicochimique des extraits

### 2.3.4.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les différents extraits ont été analysés par IRTF afin d'étudier l'influence des différents traitements thermiques et du NaCl sur les groupes fonctionnels de surface des différents extraits :

- Extrait obtenu des cladodes fraîches broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Extrait obtenu des cladodes fraîches broyées et lyophilisées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Extrait obtenu des cladodes séchées à 60 °C et broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).
- Extrait obtenu des cladodes séchées à 100 °C et broyées avec présence ou absence du NaCl (1%).

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque JASCO FT/IR-4200 en utilisant les poudres d'extraits séchées sur une fréquence comprise entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.4.2 Mesure de charge et de taille

Dans ce travail, les mesures de charge et de taille sont réalisées avec un appareil Malvern Master sizer 3000 et Malvern Master zetasizer 3000.

Les analyses sont réalisées à température ambiante et à des concentrations d'extrait égales à  $10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$ .

La charge de l'extrait a été déterminée à l'aide d'une série de mesures du potentiel zêta à différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 12. Le pH a été ajusté au besoin soit par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou quelques gouttes de HCl.

La distribution de taille de particules de l'extrait ainsi que leur charges sont déterminées par un diffractomètre lumière laser de 10 mW, 470 nm, 4mW He-Ne, et 632,8 nm pour la source de lumière bleu et rouge respectivement, avec un ordre de taille allant de 10 nm à 3,5 mm.

## 2.4 Préparation de différentes classes de billes gélifiées

Dans ce travail quatre grandes classes de billes ont été synthétisées à savoir :

- Billes gélifiées à base d'alginate de sodium (AS),
- Billes gélifiées renforcées à base des constituants AS et PVA (Alcool Poly Vinyle),
- Billes gélifiées poreuses à base des constituants AS et CC (Carbonate de Calcium),
- Billes gélifiées renforcées et poreuses à base des constituants AS, PVA et CC et à base des constituants AS et EC (Extrait de Cactus).

Toutes ces classes de billes ont été préparées selon le même protocole expérimental. Comme le montre le Tableau 3.2, une matrice de 20 formulations ont été sélectionnées en utilisant le module mode 6.

Dans ce qui suit, l'extrait de cactus (EC) utilisé dans les différentes formulations est celui obtenu à partir des cladodes séchées à 60 °C en utilisant le sel NaCl (1%) selon la méthode suivante :

- Deux suspensions à base du constituant AS dont l'une est mélangée avec l'extrait EC (selon la formulation) ont été homogénéisées à l'aide des agitations magnétiques (Vitesse réglée à 300 rpm) pendant des durées de 3 h,
- Pour les formulations relatives aux billes gélifiées renforcées et poreuses, le constituant CC a été ajouté en premier au mélange obtenu au préalable suivi de l'ajout à goutte de la solution PVA à la suspension précédente,

- Le mélange final obtenu est introduit goutte à goutte (méthode d'extrusion) à l'aide d'une pompe péristaltique (BT100-2J) dans un bain de réticulation de chlorure de calcium et d'acide borique jusqu'à la maturation.

La concentration du chlorure de calcium dans le bain et le temps de maturation sont étudiés dans ce qui suit) :

- Les produits PVA et CC ont servi comme témoins pour étudier respectivement le renforcement et la porosité des billes composites poreuses et renforcées élaborées initialement dans le cadre d'une autre étude de Chabane et al. (2016) [27].

Dans cette présente étude, les opérations suivantes ont été effectuées :

- Dispersion de la quantité désirée du solide PVA dans l'eau distillée,
- Agitation pendant 30 minutes à une température de 80 °C,
- Mélange de la solution PVA réfrigérée avec la dispersion initiale,
- Agitation du mélange final pendant 1 h,
- Aspiration par la pompe péristaltique puis versement dans le bain de réticulation.

Les différentes étapes de préparation des différentes formulations de billes sont schématisées dans la Figure 2.5 suivante :

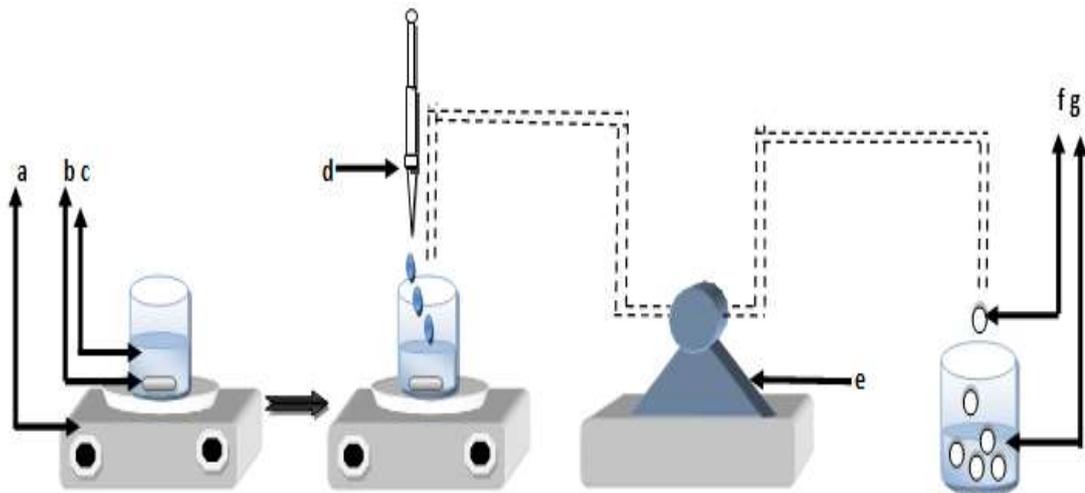


Figure 2.5 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion.

(a) : Agitateur magnétique ; (b) : Barreau magnétique ; (c) : Mélange (AS/EC/CC) ; (d) : (PVA) ; (e) : Pompe péristaltique ; (f) : Billes gélifiées ; (g) : Solution ( $\text{CaCl}_2$  et acide borique).

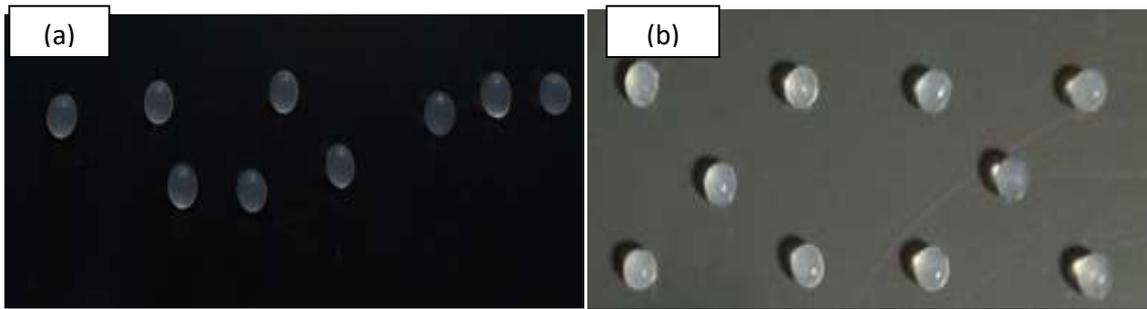


Figure 2.6 : Photographies numériques montrant deux classes de billes : (a) Billes à base d'extrait de cactus et d'alginate de sodium ; (b) Billes à base de polyvinyle alcool et alginate de sodium.

Les billes contenant du CC (Figure 2.7) ont été plongées dans une solution de HCl (1M, 200 mL) pendant 2 h dans le but de dissoudre le carbonate de calcium et de créer, par la suite, un réseau poreux au sein du gel de la bille.

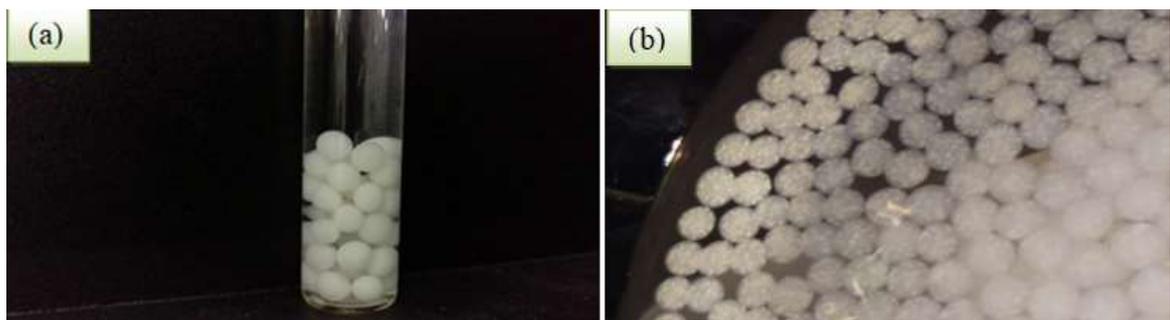


Figure 2.7 : Photographies numériques montrant les billes à base de carbonate de calcium et d'alginate de sodium avant et après l'attaque acide : (a) : Billes avant attaque acides ; (b) : Billes après attaque acide.

## 2.5 Caractérisation des billes

### 2.5.1 Cinétique de gélification

#### 2.5.1.1 Etude de la maturation des billes en fonction du temps

Afin de déterminer le temps nécessaire pour une gélification complète, l'évolution de la masse d'une bille (moyenne sur 10 billes) a été suivie dans chaque formulation en fonction du temps de séjour dans le bain de  $\text{CaCl}_2$  (0,1 M) et d'acide borique 6%.

### **2.5.1.2 Etude de la maturation des billes en fonction de la concentration du $\text{CaCl}_2$**

Afin de déterminer la concentration du chlorure de calcium nécessaire pour une gélification complète, la formulation du plan d'expérience 1,75% AS, 0,225% EC, 0,75% CC et 0,75% PVA a été choisie.

Le mélange a été introduit goutte à goutte dans différents bains de chlorure de calcium de concentrations 0,05 ; 0,1 ; 0,2 et 0,3 M pendant des temps de maturation de 5, 10, 20, 30 allant jusqu'à 1440 min à température ambiante ( $20 \pm 1$  °C). L'évolution de la masse moyenne d'une bille a été suivie en effectuant des pesées à chaque fois sur un lot de 10 billes.

### **2.5.2 Mesure de taille des billes**

Les diamètres moyens, la taille et la sphéricité des billes gélifiées humides des différentes formulations ont été estimés à l'aide du logiciel Image J.

Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée. Pour chaque formulation, les valeurs adoptées de ces paramètres correspondent aux moyennes obtenues sur des lots de 10 billes.

### **2.5.3 Mesure de la densité des billes (masse volumique)**

La mesure de la densité réelle des différentes formulations de billes a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à :

- Peser une quantité (m) de billes humides
- Mise de la quantité (m) dans une éprouvette graduée de volume d'eau mesuré (V),
- Détermination de l'augmentation du volume après l'ajout des billes ( $\Delta V = V_f - V_i$ ),
- Calcul de la masse volumique ( $\rho = m/\Delta V$ ).

#### 2.5.4 Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité des billes est obtenu en effectuant des pesées de 10 billes constituant le lot de chaque formulation avant et après séchage dans une étuve à température constante égale à  $105 \pm 1$  °C. Toutes les billes sont séchées au préalable avec du papier absorbant avant chaque pesée.

L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps est suivie par la variation de la masse des billes à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention des masses constantes. L'humidité des billes est déterminée selon la formule suivante :

$$\text{Humidité}(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq.2.10}$$

Où :

$m_i$  (g): représente la masse initiale des billes humides.

$m_s$  (g): représente la masse finale des billes après séchage à 105 °C.

#### 2.5.5 Mesure du taux de gonflement

Pour chaque classe de billes, une masse de 10 billes gélifiées humides a été mélangée avec un volume de 10 mL de la solution de polluant pendant 24 h sous agitation de 225 cpm à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30».

Après séparation (Billes gélifiées/Solution), les billes ont été pesées de nouveau dans les mêmes conditions. Le taux de gonflement des billes est déterminé selon la formule suivante :

$$G(\%) = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq.2.11}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_0$  et  $m_f$  (g) : Masses de billes avant et après l'adsorption du polluant respectivement.

### 2.5.6 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les billes ont été analysées par IRTF afin d'identifier les groupements fonctionnels de surface des différents extraits et surtout pour étudier les éventuelles interactions chimiques possibles entre les deux composés AS et EC.

La caractérisation par IRTF a été réalisée sur les EC et les billes séchées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque JASCO FT/IR-4200 en utilisant des pastilles de KBr sur une fréquence comprise entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5.7 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses de la morphologie des billes renforcées poreuses par l'EC ont été réalisées avec un Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type Ouank 650 FEI et de marque Bruker.

Les billes gélifiées ont été séchées initialement à température ambiante ( $20 \pm 1$ ) puis observées sous un voltage de 5 kilovolts.

### 2.5.8 Détermination du point de charge nulle $\text{pH}_{\text{pzc}}$

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique.

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0,01 M) et de l'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M) dans des suspensions (0,5 g de sorbant dans 100 mL d'eau distillée).

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante [211]:

$$Q = C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] * m \quad \text{Eq.2.12}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) : Charge de surface.

$C_a$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) : Quantité d'acide ajoutée.

$C_b$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) : Quantité de la base ajoutée.

m (g) : Masse de l'adsorbant.

### 2.5.9 Analyse Rhéologique

L'étude des propriétés viscoélastiques des différentes formulations de billes humides est réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif Rhéomètre (ANTON PAAR PHYSICA RHEOLAB MCR 302 GmbH, Germany) muni d'un système de mesure de type «plan-plan» de 8 mm de diamètre (APPENDICE K).

Les résultats expérimentaux ont été traités par le logiciel Rheoplus US200 (ANTON PAAR, GmbH, Germany).

Les analyses sont réalisées à une température de  $(20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$ , un mode de cisaillement d'oscillation à une fréquence de 1Hz et une force normale appliquée entre 0,03 - 0,04 N.

Les deux paramètres de viscoélasticité (module de conservation  $G'$  et le module de perte  $G''$ ) ont été évalués et déduits de la gamme linéaire viscoélastique (LVE gamme).

Le point gel est un autre paramètre investigué de cette étude qui décrit la rupture des billes au point d'intersection entre le  $G'$  et le  $G''$ .

## 2.6 Optimisation de la méthode de préparation des billes

La stratégie de planification expérimentale adéquate pour le choix de la matrice gélifiée la plus stable et efficace repose sur la modélisation en surface de réponses (RSM) qui s'appuie, elle aussi sur l'utilisation d'un modèle réponse d'ordre 3.

Cette stratégie permet d'obtenir des modèles prévisionnels des réponses étudiées, ainsi que les conditions optimales, et ce avec un minimum d'essais avec une reproductibilité des résultats.

En outre, elle permet de visualiser les interactions possibles entre les différents constituants ainsi que leurs effets sur la performance des billes.

Dans cette étude, la méthode partielle des moindres carrés PLS est adoptée dans la détermination des coefficients des modèles quadratiques.

Le plan d'expériences emprunté est un plan orthogonal fractionnaire avec des points centraux de type Box Behken. Il est généré par le logiciel (Mode version 6, Umetrics AB, Umea, Suède) et contient 20 essais, dont quatre répétitions au centre du domaine de variation, afin de vérifier la reproductibilité.

Les quatre facteurs centrés réduits de contrôle  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  qui ont un effet potentiel sur la performance des billes composites varient entre -1 et +1 comme suit :

- L'alginat de sodium (AS) : 1 - 2,5 g/100 mL,
- L'extrait de cactus (EC) : 0 - 0,5 g/100 mL,
- Le Polyvinyle alcool(PVA) : 0 - 1,5 g/100 mL
- Le carbonate de calcium (CC) : 0 - 1,5 g/100 mL.

Les trois réponses utilisées pour évaluer de la performance des différentes billes sont :

- Le point de rupture des billes (exprimée par la déformation au point gel en %) ;
- La rigidité des billes (exprimé par le module de conservation  $G'$  en Pa) ;
- La porosité des billes (exprimée par la quantité adsorbée du PCP par ces billes en  $\text{mg.g}^{-1}$  de matière sèche) ;

La dernière phase d'investigation est d'évaluer la qualité statistique du modèles PLS, qui est conditionnée par l'évaluation de quatre paramètres, à savoir le coefficient de détermination ( $R^2$ ) qui mesure le pourcentage de la variation de la réponse expliquée par le modèle, le coefficient de prédiction ( $Q^2$ ) qui mesure le pourcentage de la puissance prédictive du modèle (lorsque  $Q^2 \geq 40\%$ , le modèle ayant une bonne capacité de prédiction et les erreurs de prédiction seront faibles.

Le troisième paramètre caractéristique est la validité du modèle (Model Validity) ; lorsque sa valeur est supérieure à 25%. L'erreur du modèle est dans la même plage que l'erreur pure et donc le modèle est intéressant et exploitable.

Le dernier paramètre de reproductibilité (Reproductibility) mesure la variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pure) par rapport à la variation totale de la réponse.

De plus, l'étude statistique du modèle a été établie par l'analyse de variance (ANOVA) en utilisant le logiciel Mode (version 6, Umetrics AB, Umea, Suède).

## 2.7 Etude de biodégradation des différentes classes de billes (stabilité dans le temps)

Dans cette étude, la DBO<sub>5</sub> est aux alentours de 0 - 40 mg.L<sup>-1</sup>, donc le volume de la solution tampon est de 432 mL et le facteur de lecture est de 1 (Norme en vigueur : NFT90-103-1).

Des volumes de 100 µL NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) et de 400 µL du tampon phosphate (8,5 g.L<sup>-1</sup> de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21,75 g.L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et 33,4 g.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O) sont ajoutés à un volume de 432 mL (Mélange de 412 mL d'eau ultra pure et 20 mL d'une eau de sortie d'une STEP diluée au 1/ 10). Le pH final de la solution tampon est égal à 7,3.

Des lots de 10 billes de chaque classe (AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC ou AS/PVA/CC) ont été mis dans des Respiromètres d'Oxitop contenant 432 mL de la solution tampon dans chaque oxytop, sous agitation magnétique en présence de pastilles de soude.

Les oxytops ont été placés dans une enceinte thermostatée à 20 ±1 °C sur une table d'agitation. Les oxytops sont remis à zéro après chaque cinq jours d'expérimentation

$$\text{La DBO}_5 \text{ (mg.L}^{-1} \text{ d'O}_2\text{)} = \text{Lecture} * \text{Facteur} \quad \text{Eq.2.13}$$

## 2.8 Stabilité chimique des différentes classes de billes gélifiées

L'étude de la stabilité chimique des billes en fonction de l'évolution de pH (allant de 2 à 12) a été réalisée sur les différentes classes de billes obtenues par les formulations : AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC ou par l'AS/PVA/CC.

Les tests ont été réalisés en ajoutant soit quelques gouttes de HCl (0,1 M) soit quelques gouttes de NaOH (0,1 M).

Une série de plusieurs masses de 0,5 g de chaque formulation ont été mises dans des flacons contenant chacun un volume de 10 mL de chaque solution à différents pH. L'ensemble des billes est laissé au repos durant 30 jours à température ambiante, séchées dans un dessiccateur puis pesées.

La perte de masse est calculée par l'équation suivante :

$$m(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100 \quad \text{Eq.2.14}$$

Où :

$m_0$  et  $m_f$ (g) : représentent respectivement les masses initiales et finales des billes.

## 2.9 Etude de sorption

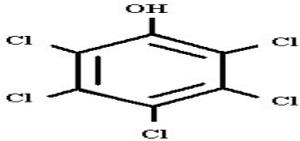
Pour déterminer les capacités de sorption des différentes classes de billes formulées, plusieurs tests de sorption du pentachlorophénol (PCP) en mode discontinu ont été réalisés.

Le choix de cette molécule modèle de micropolluant organique a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par sa facilité de dosage en milieu aqueux.

- Caractéristiques du Pentachlorophénol

Le PCP est le plus toxique de tous les chlorophénols. Sa présence dans les eaux potables à des concentrations de l'ordre de 0,1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  lui confère déjà un goût et une odeur désagréables. Ses caractéristiques physico-chimiques en font une molécule modèle pour l'étude du comportement des molécules ionisables (acide faible) dans les sols et les déchets. Les principales caractéristiques du pentachlorophénol sont résumées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques du PCP.

Formule brute : $C_6Cl_5OH$	Formule semi développée 
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	266,3
Masse volumique à T = 20 °C (g.cm <sup>-3</sup> )	1,78
Constante de dissociation : pKa (T = 20 °C)	4,75
$\lambda_{max}$ (nm)	320
Solubilité à 20 °C (mg.L <sup>-1</sup> )	13

Les tests de sorption ont été réalisés dans des flacons en verre foncé de 250 mL, contenant des masses de 0,5 g de billes humides mélangées avec des volumes de 100 mL de la solution PCP ( $C_0=13$  mg ; Pureté : 99% ; Aldrich) à pH = 6. L'ensemble est soumis à une agitation de 225 cpm en utilisant un agitateur « Edmund Bühler GmbH SM-30 » à température ambiante ( $20 \pm 1$  °C) pendant une durée totale continue de 10 h.

La détermination de la concentration du PCP dans chaque flacon est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine d'ultraviolet à la longueur d'onde maximale d'absorption de 320 nm, grâce à la courbe d'étalonnage (APPENDICE G) obtenue préalablement sur la base de la loi de Beer-Lambert.

Le spectromètre UV-visible utilisé est un appareil (SHIMADZU UV-1800).

#### ▪ Calcul des quantités sorbées

Toutes les valeurs de capacités de sorption sont exprimées en mg/g de matière sèche. La quantité de produit sorbé exprimée en mg de soluté par un gramme de solide sorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_r) * V / m \quad \text{Eq.2.15}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : Quantité de polluant par unité de masse de billes séchées.

$C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ): Concentration initiale.

$C_r$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ): Concentrations résiduelles à l'équilibre.

$V$  (L) : Volume de l'adsorbat.

$m$  (g) : Masse sèches de l'adsorbant.

### 2.9.1 Cinétiques de sorption

L'étude cinétique expérimentale a été réalisée en effectuant les opérations suivantes :

- Mélanges dans plusieurs flacons sombres en verre et fermés à bouchons des mêmes masses 0,05 g de billes humides de chaque classe de billes (équivalent de 0,001 à 0,002 g de bille sèche) avec des mêmes volumes (10 mL) de la solution de PCP ( $C_0 = 13 \text{ mg.L}^{-1}$ ).
- L'ensemble est placé sous agitation (225 cpm) à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30, à la température ambiante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).
- Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact.
- Après filtration, les solutions de PCP sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes :

$$Q_e = f(C_e) \quad \text{Eq.2.16}$$

Où :

$Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ): représente la quantité de PCP sorbée à l'équilibre par unité de masse de sorbant séché

$C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ): Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre.

### 2.9.2 Effet de masse de sorbant

Comme le montre le Tableau 2.4, nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de sorbant (billes humides) de 0,02 g jusqu'à 1 g, en utilisant un volume de 100 mL de solution de PCP de concentration initiale égale à ( $13 \text{ mg.g}^{-1} = 50 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.

Paramètres	PCP
$C_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	13
V (mL)	100
pH	6
m (g)	[0,02 à 1]
Température (°C)	$20 \pm 2$
Temps d'agitation (h)	24

### 2.9.3 Effet de taille de billes

Afin d'observer l'influence de la taille des billes (AS, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC et AS/EC) sur la capacité de sorption du PCP, différents diamètres (1 mm, 2 mm, 3mm, 4 mm et 5 mm) de chaque classe de billes ont été utilisés en fixant la masse de billes constante à 0,5 g.

Les conditions opératoires correspondantes sont résumées dans le Tableau 2.4.

### 2.9.4 Effet du pH

L'influence du pH de la solution sur la sorption du PCP est réalisée en faisant varier le pH de 2 à 12 en gardant les mêmes conditions précédentes. L'ajustement du pH est réalisé en ajoutant goutte à goutte soit des solutions d'acide chlorhydrique (0,1 M) soit une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA HI 2210.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes :

$$Q = f(\text{pH}).$$

Eq.2.17

$Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) : Quantité de polluant adsorbée (PCP) à l'équilibre par unité de masse de sorbant séché.

### 2.9.5 Isothermes de sorption

La sorption du PCP par les différentes classes de matériaux a été étudiée en construisant des isothermes de sorption représentant la variation de la quantité de PCP sorbé à l'équilibre sur le solide ( $Q_e$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration résiduelle en polluant dans la solution ( $C_e$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Les équilibres isothermes ( $20 \pm 2$  °C) ont été réalisés dans une série de flacons en verre de 250 mL contenant des masses de billes humides de chaque classe (AS, AS/PVA, AS/CC, AS/EC ou AS/PVA/CC) allant de 0,02 à 0,8 g et des volumes de 100 mL de la solution de PCP dont la concentration initiale est égale à  $13 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Les flacons fermés à bouchons sont placés sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale réglée de 225 cpm pendant des temps de contact nécessaires à l'équilibre (8h pour les billes à base du constituant AS, 10h pour les billes à base d'AS/PVA, 4h pour les billes d'AS/CC, 5h pour les billes d'AS/PVA/CC et 6h pour les billes d'AS/EC).

Par la suite, le contenu de chaque flacon est filtré et les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions suscitées.

### 2.9.6 Modélisation de la sorption

#### 2.9.6.1 Cinétiques de sorption

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles pour mieux comprendre le comportement des sorbants, et examiner les mécanismes contrôlant la sorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Parmi ces modèles de cinétique de sorption, il y a ceux qui se basent sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption, à un instant  $t$ , est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre (modèle de pseudo second ordre);
- Sur la diffusion puisque la vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Les données expérimentales de dsorption du PCP ont été examinées en utilisant les modèles de premier ordre et celui du pseudo second ordre. Ces modèles dépendent des réactions de sorption et en particulier de la diffusion intraparticulaire.

### 2.9.6.1.1 Modèle du pseudo premier ordre

Ce modèle est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps [43]. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité sorbée  $Q_t$ , soit:

$$\frac{d Q_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Eq.2.18}$$

Où les paramètres suivants représentent :

- $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : Constante cinétique de pseudo premier ordre,
- $Q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$  de sorbant sec) : Capacité de sorption au temps  $t$ ,
- $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$  de sorbant sec) : Capacité de sorption a l'équilibre,
- $t$  (min) : Temps.

La quantité de sorbat fixée à l'équilibre,  $Q_e$  (ou à l'instant  $t$ ) est obtenue par le bilan de conservation de la matière :

$$Q_e .m = (C_0 - C_e) V \quad \text{Eq.2.19}$$

Où :

- $m$  (g): Masse sèche d'adsorbant introduite,
- $V$ (L) : Volume de la solution,
- $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) : Concentration initiale du soluté en solution,
- $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) : Concentration à l'équilibre du soluté en solution.

L'intégration de l'équation Eq.2.18 aux conditions limites ( $Q_t = 0$  quand  $t = 0$  et à  $t = t$ ,  $Q_t = Q_t$ ) donne :

$$\ln \frac{(Q_e - Q_t)}{Q_e} = -K_1 t \quad \text{Eq.2.20}$$

L'équation peut être écrite sous forme non linéaire

$$Q_t = Q_e (1 - \exp(-K_1 t)) \quad \text{Eq.2.21}$$

### 2.9.6.1.2 Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle irréversible permet de caractériser les cinétiques de sorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des sorbats sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation du pseudo second ordre s'écrit selon la formule suivante [43]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.2.22}$$

Où :

$K_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) : Constante de vitesse de pseudo second ordre du modèle.

L'intégration de l'équation (Eq.2.22) et les conditions limites  $Q_t = 0$  à  $t = 0$  conduisent à la relation :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} - \frac{1}{Q_e} = K_2 t \quad \text{Eq.2.23}$$

L'équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{K_2 t Q_e^2}{1 + K_2 t Q_e} \quad \text{Eq.2.24}$$

### 2.9.6.1.3 Modèle de diffusion

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. L'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée par l'équation suivante [43]:

$$Q_t K_D = t^{0.5} \quad \text{Eq.2.25}$$

Où :

$K_D$  : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

La valeur de l'ordonnée à l'origine C, fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.

Pour déterminer la nature du modèle de diffusion intra-particulaire (film ou pore), les cinétiques de sorption du soluté dans les différentes classes de billes gélifiées de

géométrie sphérique sont tracées et modélisées en utilisant les expressions des coefficients de pore ( $D_p$ ) ou de film ( $D_f$ ).

Pour calculer les coefficients de diffusion intra-particulaire, les équations utilisées peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_p}{D^2} t\right) \quad \text{Eq.2.26}$$

$$\frac{Q^3 t}{Q_e} = 6 \left(\frac{D_f}{\pi D^2}\right)^{1/2} t \quad \text{Eq.2.27}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$D_p$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) : Coefficient de diffusion de pore.

$D_f$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) : Coefficient de diffusion de film.

$Q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) : Quantité de polluant sorbée à l'instant « t » par gramme de sorbant.

$Q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) : Quantité de polluant sorbée à l'équilibre par gramme de sorbant.

$D$  (cm) : Diamètre de la particule sphérique (bille).

### 2.9.6.2 Modélisation des isothermes de sorption

La modélisation des équilibres de sorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide ( $C_e$ ) et celle sorbée sur le matériau ( $Q_e$ ). Dans cette étude, l'équilibre de sorption est analysé par application des modèles de Langmuir et celui de Freundlich. Ces deux modèles sont couramment utilisés dans l'étude des isothermes de sorption des systèmes adsorbant/adsorbât [27].

#### 2.9.6.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité sorbée et les concentrations libres du couple sorbât/sorbant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La sorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface du sorbant,

- Les sites de sorption sont homogènes avec une énergie de sorption constante quelle que soit la quantité sorbée,

- Les molécules sorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

A l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est donnée comme suit [43]:

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.2.28}$$

Où :

$C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) : Concentration du soluté à l'équilibre en solution,

$Q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) : Concentration du soluté à l'équilibre dans le solide,

$Q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>) : Capacité maximale de sorption,

$K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) : Constante d'équilibre.

L'isotherme de Langmuir peut s'exprimer aussi en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq.2.29}$$

Où :

$C_0$  (mg.L<sup>-1</sup>) : Concentration initiale du sorbat,

$K_L$  (L.mg<sup>-1</sup>) : Constante de Langmuir.

Un facteur de séparation  $R_L > 1$  indique que la sorption est défavorable, si  $R_L = 1$  la sorption est dite linéaire, la sorption est dite favorable lorsque  $0 < R_L < 1$ , et un facteur de séparation nul ( $R_L = 0$ ) indique que la sorption est irréversible.

#### 2.9.6.2.2 Modèle de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich traduit une variation des énergies de sorption avec la quantité sorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites de sorption.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à la sorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules sorbées. L'équation de Freundlich s'écrit [43]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{Eq.2.30}$$

Où :

$K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) : Paramètre relatif à la capacité de sorption.

$1/n_F$  (sans unité) : Constante de Freundlich qui représente le paramètre relatif à la distribution des énergies de sorption.

La constante  $1/n$  est une mesure de l'intensité de sorption ou de l'hétérogénéité de la surface :

- Si  $1/n = 1$ , la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration,
- Si  $1/n < 1$ , la sorption est quantitativement plus importante,
- Si  $1/n > 1$ , l'intensité de sorption est plus faible,

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Optimisation du protocole d'extraction

Dans ce travail nous avons réalisée plusieurs extractions du cladodes de cactus avec différents traitements et cela pour choisir la meilleure méthode d'extraction en terme de rendement, efficacité et cout. Les extraits de cactus sont obtenus par une procédure alcaline pour induire une réaction de dés-estérification des groupements carboxyles.

#### 3.1.1 Caractérisation biochimique des extraits EC

Les résultats de la caractérisation quantitative et qualitative des extraits ainsi que leurs rendements d'extraction sont exploités sous forme d'histogramme dans la Figure 3.1 suivante :

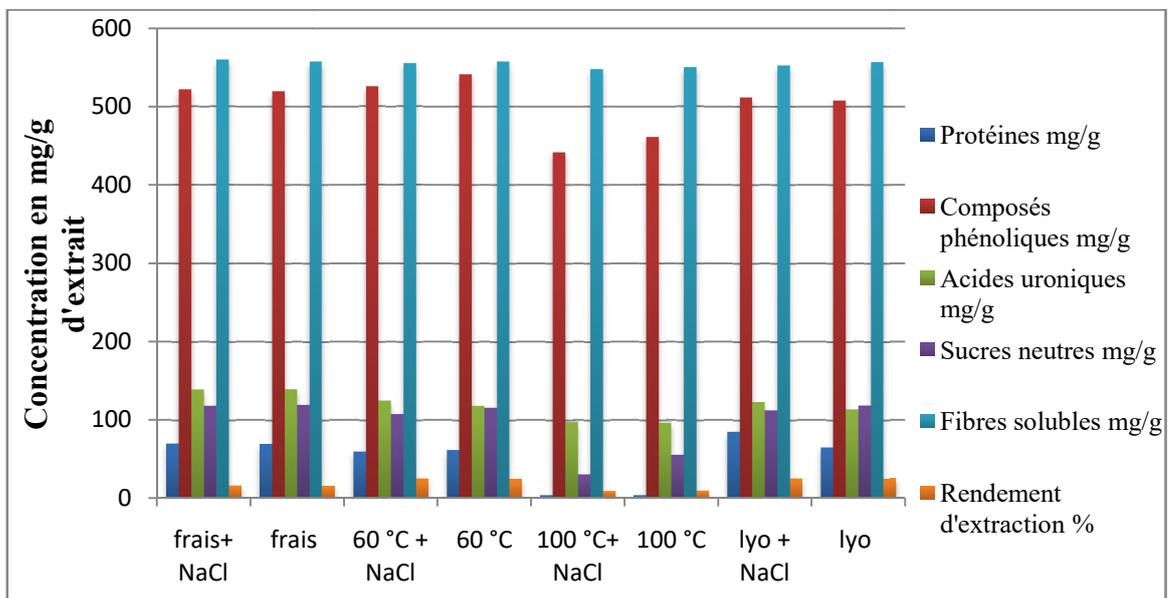


Figure 3.1 : Histogrammes représentant les rendements d'extraction et la composition biochimique des EC.

Ces résultats montrent de façon claire que la présence du NaCl semble n'avoir aucun effet sur le rendement d'extraction contrairement au traitement thermique qui l'influe d'une manière significative.

En effet, les meilleurs rendements ont été enregistrés avec les poudres des cladodes séchées à 60 °C et lyophilisées avec un rendement de 26 % suivi par les cladodes fraîches avec 16 %. La valeur minimale a été enregistrée avec les cladodes séchées à 100 °C avec 5 % due à la dégradation des cladodes sous l'effet de la température.

En outre l'extraction avec les poudres séchées a permis non seulement de réduire de moitié le volume des solvants utilisés dans l'extraction par rapport à l'extrait issu des cladodes fraîches mais aussi d'augmenter les rendements d'extraction de 16 à 26 % pour les cladodes fraîches et les poudres séchées respectivement.

Aussi, environ 100 % de la teneur en cendres est représentée par les composés majoritaires et qui constituent 16 % de l'EC qui est proche de la valeur (19,6) trouvée par Malainnine et al. (2003) [212], tandis que les composés phénoliques constituent 50 % de l'EC avec une concentration de l'ordre de 520 mg.g<sup>-1</sup>.

Selon Bouaouine et al. (2019) [213], les extraits de cactus sont très riches en composés phénoliques, à pH 10 avec des teneurs allant de 300 à 600 mg.g<sup>-1</sup>.

La teneur en fibres solubles constitue environ 56 ± 1 % des EC avec des teneurs entre 550 et 560 mg.g<sup>-1</sup> d'EC de cactus.

Selon Lefsih et al. (2016) [7] les cladodes d'*Opuntia ficus indica* sont constitués de glucides, et ses polysaccharides sont majoritairement composés de pectines.

De même, le glucose (6,9 à 45,3 %) et les acides galacturoniques (44,3 à 81,1 %) sont les principaux sucres des cladodes d'*Opuntia* [7].

Le rendement massique (w/w) des acides uroniques dans les EC varient entre 10 et 14 % (100 à 140 ± 2 mg.g<sup>-1</sup>), suggérant ainsi la présence d'une quantité considérable de polymères de pectine. La pectine qui est la principale fraction soluble dans l'eau représente environ 4 % du poids sec du cladode.

Ces résultats sont cohérents avec ceux précédemment obtenus sur des polysaccharides extraits du cactus qui représentent 5,14 % du poids sec du cladode, et

confirment donc la richesse de l'Opuntia en polysaccharides de pectine avec  $140 \text{ mg.g}^{-1}$  d'EC [214].

Les extraits contiennent également environ 12 % de sucres neutres par poids sec ( $119 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$ ) à l'exception des extraits obtenus à partir des poudres séchées à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  qui contiennent de faibles teneurs entre 4 et 6 % dues à la dégradation de la matière organique à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces sucres qui sont issus des chaînes très ramifiées représentent 3,4 % du poids sec des cladodes [214, 215].

Ces résultats confortent ceux des analyses IRTF, qui ont confirmé la présence de groupes carboxyliques sur les EC (Figure 3.2).

La teneur en protéines qui est de l'ordre de  $70 \pm 7 \text{ mg.g}^{-1}$  d'EC a été corrélée aux conditions d'extraction où le pH d'extraction constitue un facteur influant important [216].

En effet, à pH 10, certaines protéines ont été hydrolysées et/ou précipitées expliquant ainsi leur faible taux dans l'extrait  $< 10 \%$ . De plus, la teneur en protéines augmente lorsque le pH de l'extraction s'approche du point isoélectrique.

A  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , les concentrations de protéine diminuent pour atteindre des valeurs autour de  $5 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$  pour les extraits obtenus aussi bien en présence qu'en absence de NaCl à cause de la destruction des liaisons hydrogène qui ne peuvent plus assurer le maintien de la forme des protéines provoquant ainsi leur dénaturation et donc leur forme tridimensionnelle.

La présence des tanins et des flavonoïdes est confirmée par l'apparition d'une coloration verdâtre avec un précipité et une coloration jaune respectivement. D'après Bouaouine et al. (2018) [217], les tanins constituent un groupe particulièrement actif à pH basique (pH =10).

De plus, la présence des alcaloïdes et des coumarines est prouvée par l'apparition d'un précipité marron et d'une bande d'absorption sous UV à 366 nm. Tandis que les tests de saponines et de trapénoïdes indiquent leur absence dans tous les extraits EC [110].

Afin de mieux exploiter ces résultats, nous avons examiné par la spectroscopie IRTF l'évolution des effets du traitement thermique et du NaCl sur les propriétés fonctionnelles des extraits. Les différents spectres correspondants obtenus sont présentés dans la Figure 3.2.

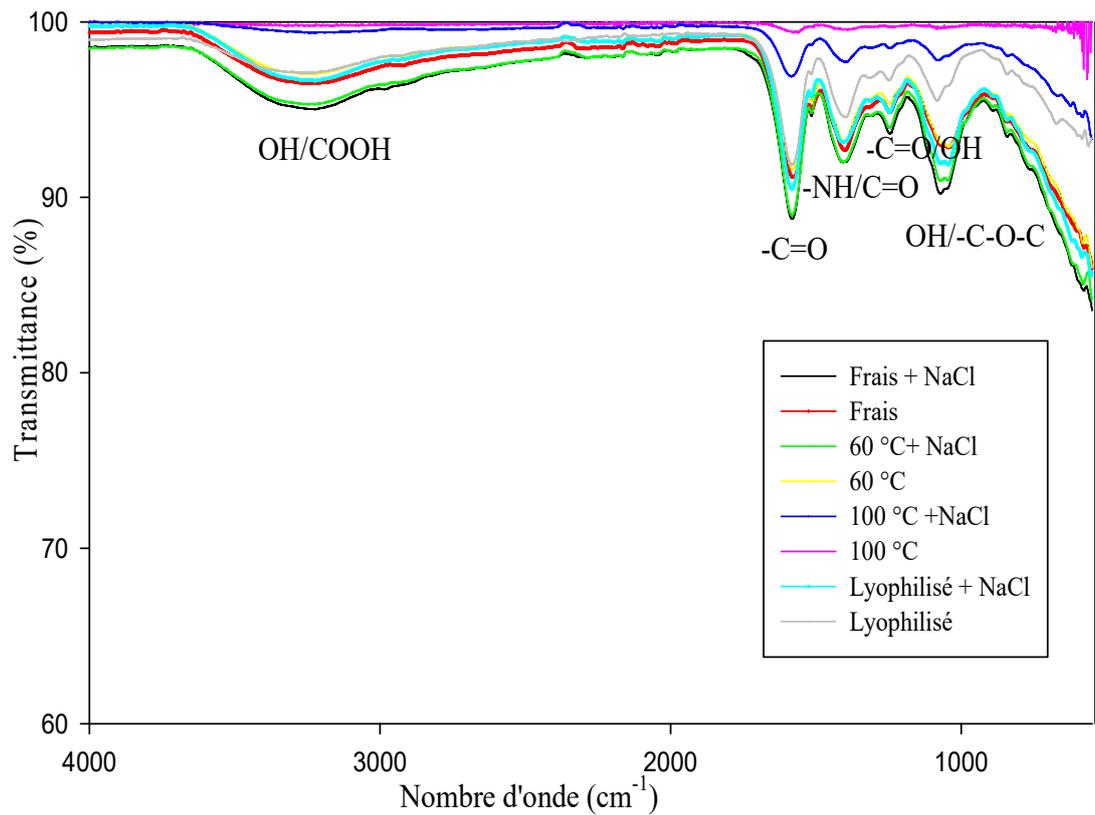


Figure 3.2 : Spectres IRTF des différents EC obtenus à différents traitements (thermique et chimique).

L'examen de ces spectres fait apparaître les phénomènes suivants :

- Mis à part les spectres des extraits obtenus par des poudres séchées à 100 °C qui présentent une intensité très faible due à la dégradation des différents composés à cette température, tous les autres spectres présentent la même allure. Dans ce contexte, Miller et al. (2008) [132] ont conclu qu'il faut éviter la macération et le séchage de toute la cladode à 100 °C afin de garder intact ses activités fonctionnelles,
- Les spectres des extraits traités chimiquement par le NaCl sont plus intenses en parfait accord avec certaines études antérieures qui ont prouvé que les composants actifs extraits de la poudre de cactus en présence de NaCl, BaCl<sub>2</sub>, KCl ou NaNO<sub>3</sub> se caractérisent par une meilleure fonctionnalité que les extraits non traités [131,183],
- Le NaCl est apparu comme le meilleur solvant d'extraction. Le chlore utilisé dans les procédés d'extraction n'a pas donné de nouveaux groupes fonctionnels mais

plutôt une intensification des pics fournissant ainsi plus de sites de sorption [131,183],

- Présence d'une bande large située entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH) liés à l'alcool associé aux polysaccharides et aux acides carboxyliques impliquées dans la formation des liaisons intermoléculaires [12,218]. Toutefois, cette bande disparaît dans les spectres des poudres d'extraits traités thermiquement à 100 °C due à la dégradation des différents constituants notamment les polysaccharides.
- Présence d'une bande aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la liaison C=C du cycle d'alcènes [145],
- Le faible étirement de bande autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$  est affecté à la liaison  $-\text{C}-\text{H}_3$  des alcanes [143],
- La bande intense enregistrée à 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $-\text{C}=\text{O}$  des acides carboxyliques [109],
- La bande observée à 1623  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation de la liaison  $-\text{NH}$  des amides primaires des protéines [219],
- La bande enregistrée à 1407  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la fonction  $-\text{C}=\text{O}$  des carboxylates ou à l'élongation O-H des phénols [135],
- La bande d'intensité moyenne enregistrée à 1079  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison P-OH des phosphates ainsi qu'aux liaisons-OH et  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  des sucres constituant les polysaccharides [148],
- Les bandes  $< 1000 \text{ cm}^{-1}$  sont dues probablement aux groupes aromatiques [131].

### 3.1.2 Caractérisation physicochimique des extraits EC

Afin de déterminer les charges des différents extraits en fonction des pH des suspensions, nous avons suivi l'évolution de leurs potentiels zêta dans différents milieux de pH allant de 2 à 12.

Les résultats correspondants sont exploités sous forme de courbes Potentiel zêta = f (pH) dans la Figure 3.3 :

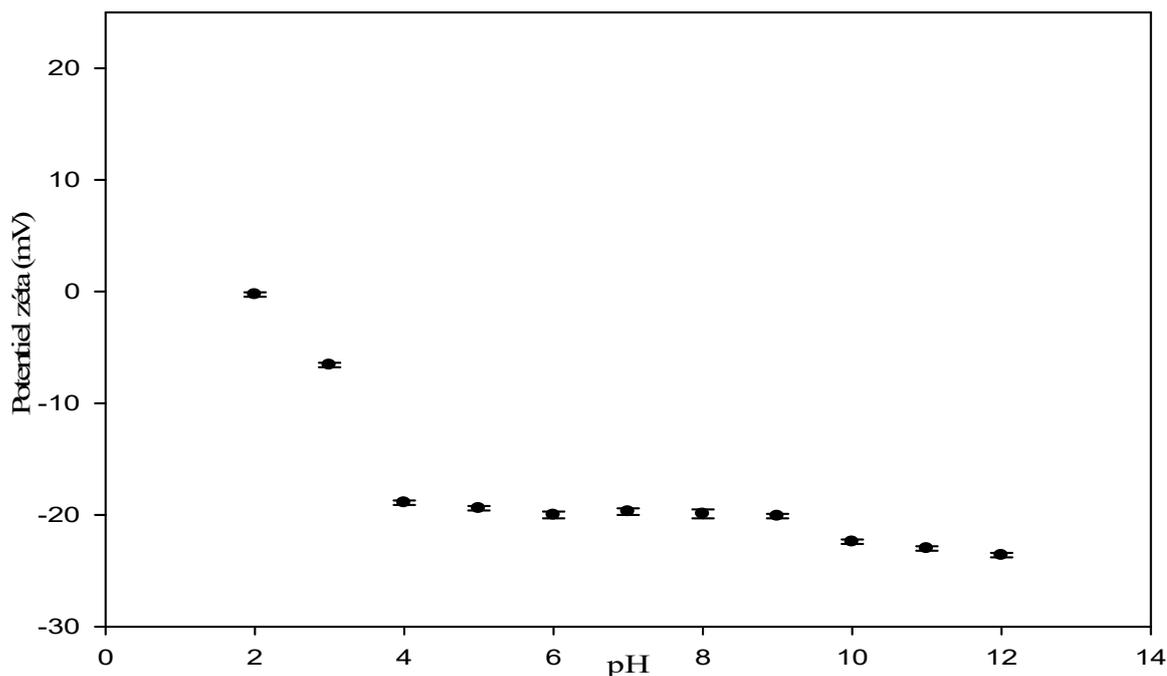


Figure 3.3 : Variation du potentiel zéa des extraits en fonction du pH.

La variation du potentiel zéa en fonction du pH des différentes suspensions EC montre une diminution de la charge en fonction du pH avec des valeurs allant de -0,2 mV jusqu'à moins de -20 mV. Cette diminution de charge est attribuée à la présence des acides uroniques ayant un faible pKa ( $pK_a = 3,5$ ) qui s'ionisent aux  $pH > 3$ .

Une légère diminution de l'ordre de -23 mV apparaît aussi en milieu basique (pH 9 et 10) due probablement aux groupements aminés présents dans les protéines ayant un pKa proche de 9,5 pour atteindre une valeur égale. Ces résultats confirment ceux de la spectroscopie IRTF qui confirment la présence des groupements amines dans les différents spectres d'EC.

Arrivés à ce stade, il apparaît de façon claire que les différents extraits sont chargés négativement en parfaite concordance avec les conclusions de certaines études antérieures [217].

L'analyse de distribution de taille DLS des extraits en solution propose la présence de macromolécules dont le diamètre des particules varie entre 1700 et 1800 nm à l'exception des extraits traités à 100 °C qui ont montré des tailles de 800 nm suite à la dégradation des polysaccharides à cette température.

A la lumière de tous ces résultats de caractérisation physicochimique, les extraits obtenus à partir des poudres séchées à 60 °C en présence du NaCl sont choisis comme étant les meilleurs extraits du point de vu composition, rendement et cout d'extraction.

Dans la suite de cette étude, nous nous limiterons donc à utiliser uniquement ces extraits.

## 3.2 Caractérisation des billes gélifiées

### 3.2.1 Temps de maturation

Afin de mettre en évidence le temps nécessaire pour une gélification complète, nous avons suivi l'évolution de la masse moyenne des billes en prenant en considération des lots de 10 billes pour les différentes classes (AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC) en fonction du temps passé dans un bain de  $\text{CaCl}_2$  (0,2 M). Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 3.4.

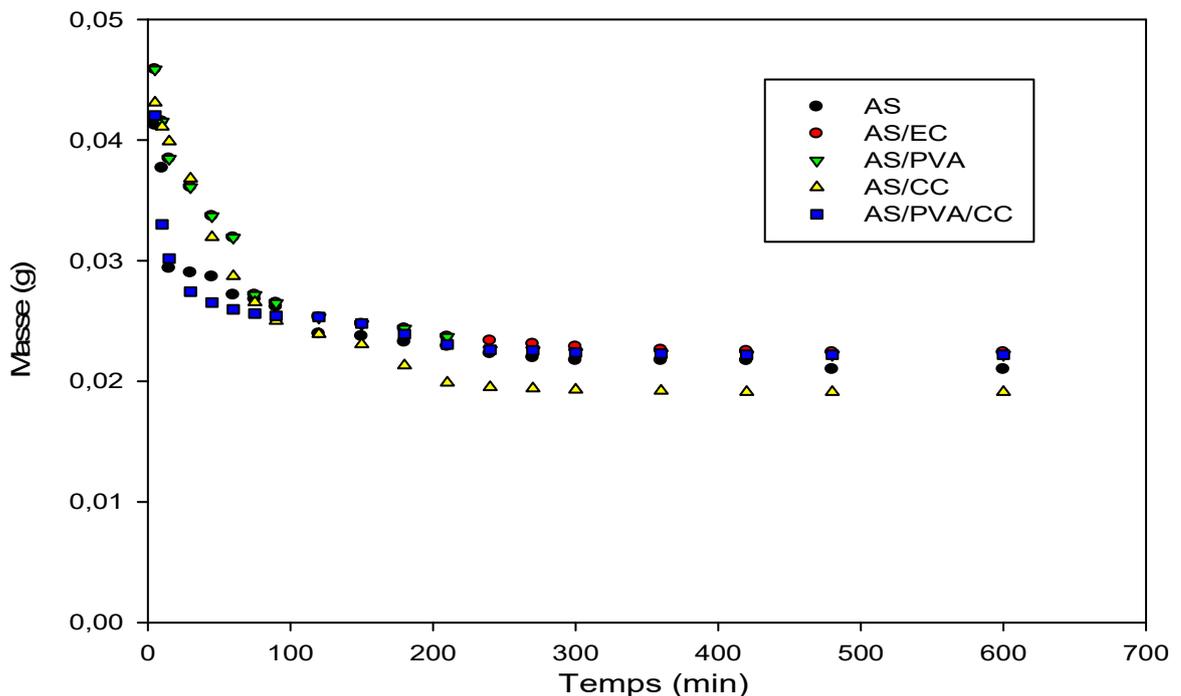


Figure 3.4 : Variation de la masse moyenne des billes en fonction du temps pour les différentes classes de billes.

L'exploitation des ces courbes montre que la masse moyenne de chaque type de bille diminue avec le temps pour atteindre un équilibre après environ 250 min où on enregistre un ralentissement dans la cinétique de maturation. Cette diminution dans la masse est attribuée à la formation des réseaux des gels d'alginate.

Pour les différentes classes de billes gélifiées, le temps de maturation dans le bain de calcium est fixé à 10 heures jugé comme étant un temps largement suffisant pour s'assurer de la gélification complète des réseaux formés.

### 3.2.2 Effet de la concentration de $\text{CaCl}_2$ sur la cinétique de gélification des billes

Afin de mettre en évidence la concentration nécessaire pour une gélification complète, nous avons suivi l'évolution de la masse moyenne de chaque type de bille gélifiées (moyenne sur 10 billes) en fonction du temps passé dans des bains de  $\text{CaCl}_2$  de concentrations différentes (0,05; 0,1; 0,2 et 0,3 M). Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 3.5.

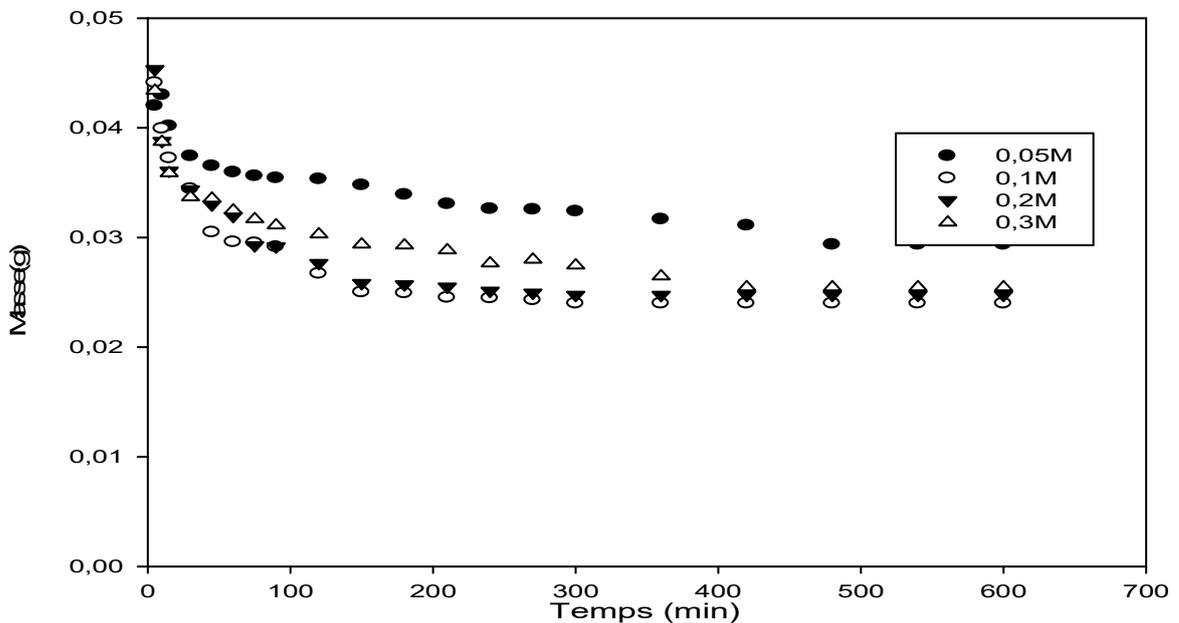


Figure 3.5 : Variation de la masse de chaque type de bille en fonction du temps. Effet de  $\text{CaCl}_2$  sur la cinétique de gélification.

Comme le montre clairement toutes les courbes de la Figure 3.5, la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  augmente dans le même sens que le temps de gélification. En effet, une augmentation de la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le bain entraîne la formation d'un réseau plus dense en surface, qui ralentit la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  au sein des gels des billes et augmente donc le temps d'équilibre [220]. En revanche, une plus faible concentration en  $\text{CaCl}_2$  engendre une gélification incomplète des billes. De ce fait, la concentration en chlorure de calcium dans le bain de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  est choisie comme étant la concentration optimale dans la suite des ces.

### 3.2.3 Etude d'interactions entre l'AS et l'EC

Pour étudier les interactions entre les constituants AS et EC, nous avons utilisé la spectroscopie IRTF des billes gélifiées à base des constituants AS, et billes (AS/EC). Les spectres IRTF correspondants sont présentés sur la Figure 3.6:

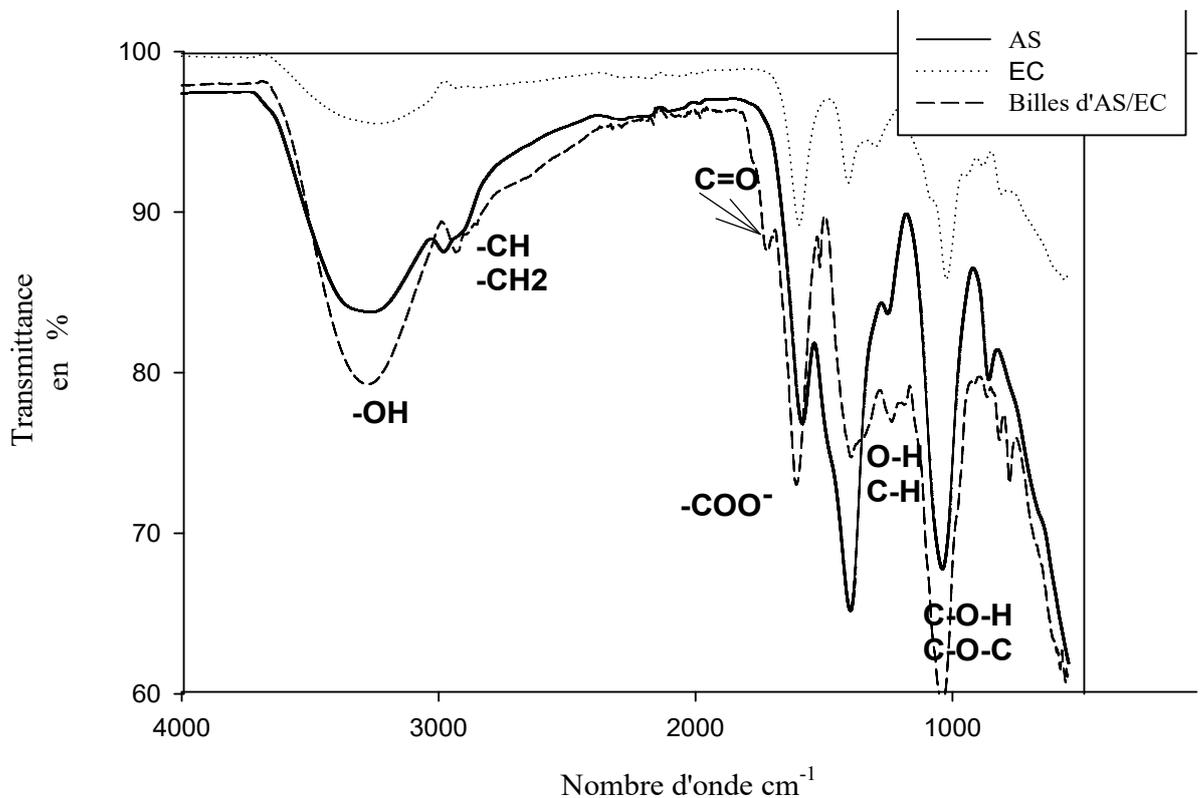


Figure 3.6 : Spectres IRTF des constituants AS, EC et de billes (AS/EC).

Ces spectres font apparaitre les bandes d'absorption suivantes :

- Une large bande située à 3,000 et 3,500  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence des groupes -OH.R des alcools et des acides carboxyliques impliqués usuellement dans les liaisons OH intermoléculaires existantes dans les deux constituants AS et EC [12, 218].
- Une bande intense des spectres des échantillons AS et EC localisées à 1,601  $\text{cm}^{-1}$  correspondantes aux vibrations des bondes  $\text{-COO}^-$  des acides carboxyliques ionisés et/ou des déformations des amines NH [109].
- Aux alentours de 1 400  $\text{cm}^{-1}$  et 1 200  $\text{cm}^{-1}$ , les deux spectres montrent des bandes correspondant soit aux allongements des liaisons  $\text{-C-H}$ , soit aux allongements O-H. La vibration de valence de la liaison C-O dans les groupes C-OH des groupes carboxyliques a également été remarquée dans les spectres AS et EC. De plus, une bande très intense vers 1050  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux liaisons  $\text{-C-O-C}$  et C-OH présentes dans les polysaccharides, est apparue dans ces deux mêmes spectres. Les bandes correspondant aux allongements de valence C-H, aux vibrations C-C étaient également présentes dans les deux spectres à environ 950 et 850  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [15,221].
- Dans le spectre IR des billes AS/EC, ces mêmes bandes ont été observées mais avec un décalage et une intensification ou un recul de certains pics. Notons également l'apparition d'une nouvelle bande à 1 729  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondait aux liaisons carbonyle  $\text{-C=O}$  des groupements carboxyliques estérifiés [15,221].

Ces résultats suggèrent des interactions entre les constituants AS et EC via des liaisons hydrogène. En effet, nous assistons à un établissement de liaisons OH et  $\text{COO}^-$  intra ou intermoléculaires à travers l'atténuation et le décalage de la bande d'absorption localisée à environ 3 303  $\text{cm}^{-1}$  qui était initialement plus intense et qui s'est décalée vers des nombres d'ondes inférieurs à 3 285  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces phénomènes sont bien observés dans les spectres des billes à base d'AS et EC avec l'apparition de la fonction ester à 1700  $\text{cm}^{-1}$  [12].

### 3.2.4 Etude des propriétés mécaniques par rhéologie

Le comportement mécanique stable des billes est une propriété importante que doit posséder un nouveau matériau synthétique destiné notamment dans l'élaboration des réacteurs comme les filtres.

Ces propriétés sont généralement décrites à partir de l'évaluation à la fois, de l'élasticité et de la viscoélasticité basée sur la réponse temporelle d'une bille soumise à une contrainte.

Dans cette étude, la rigidité des billes a été estimée en déterminant deux paramètres rhéologiques :

- Le module de conservation ( $G'$ ), qui représente le comportement solide,
- Le module de perte ( $G''$ ), qui représente le comportement liquide de la structure du gel.

Ces deux paramètres ont été évalués et déduits de la gamme linéaire viscoélastique (LVE gamme) où les billes présentaient une bonne résistance mécanique.

Le point gel est un autre paramètre investigué de cette étude qui décrit la rupture des billes au point d'intersection entre les paramètres  $G'$  et  $G''$ .

La Figure 3.7 illustre l'évolution des deux modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation des billes gélifiées à base des constituants (AS), (AS/EC), (AS/PVA), (AS/CC) et (AS/PVA/CC) :

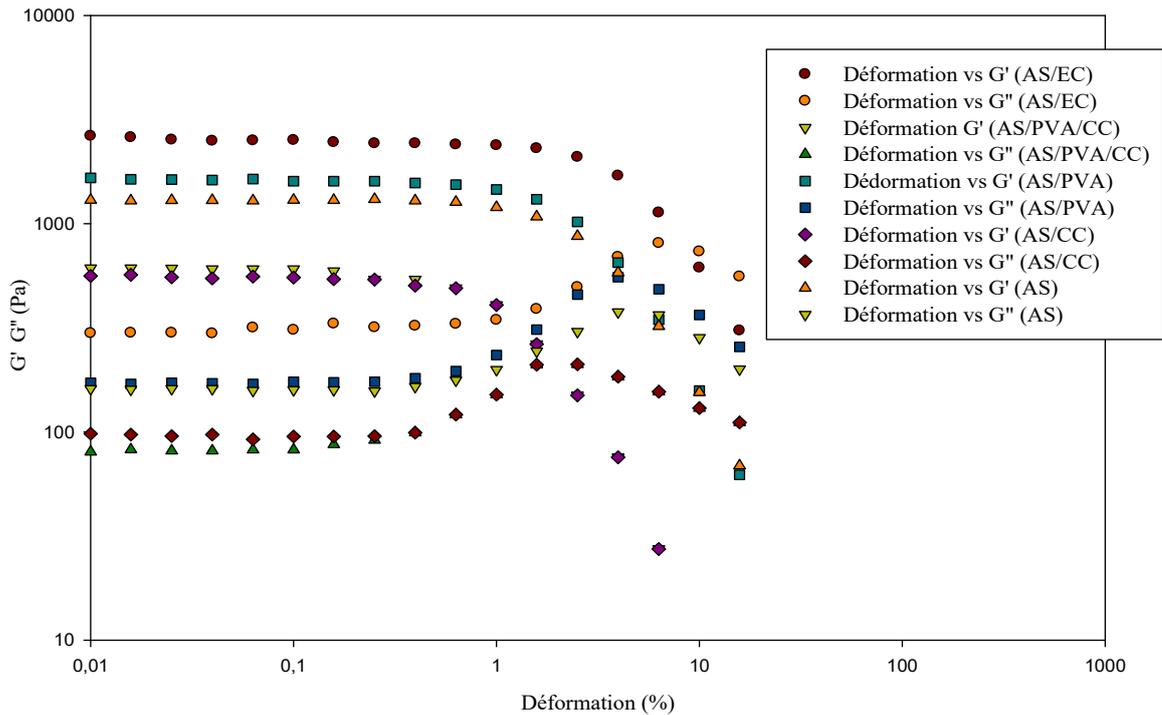


Figure 3.7: Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la déformation des billes gélifiées à base des constituants (AS), (AS/EC), (AS/PVA), (AS/CC) et (AS/PVA/CC),  $T = 37\text{ °C}$ .

Globalement, ces courbes permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Aux faibles déformations et pour chaque classe de billes, les paliers enregistrés correspondent au domaine de la viscoélasticité linéaire (LVE) où les deux paramètres rhéologiques  $G'$  et  $G''$  ( $G' \gg G''$ ) sont constants.
- Les différentes classes se comportent comme des solides viscoélastiques, ne dépendent pas donc de la sollicitation et varient d'une classe à une autre ( $G'_{LVE} \approx 1200\text{ Pa}$ ,  $G''_{LVE} \approx 200\text{ Pa}$ ;  $G'_{LVE} \approx 2600\text{ Pa}$ ,  $G''_{LVE} \approx 300\text{ Pa}$  ;  $G'_{LVE} \approx 1700\text{ Pa}$ ,  $G''_{LVE} \approx 200\text{ Pa}$  ;  $G'_{LVE} \approx 500\text{ Pa}$ ,  $G''_{LVE} \approx 100\text{ Pa}$  et  $G'_{LVE} \approx 600\text{ Pa}$ ,  $G''_{LVE} \approx 80\text{ Pa}$  pour les billes (AS), (AS/EC), (AS/PVA), (AS/CC) et (AS/PVA/CC) respectivement)[222, 223].
- Dans ce domaine, la déformation ( $D$ ) est réversible au sens élastique puisque les billes gélifiées gardent leurs formes et restent intactes et se comportent comme des solides viscoélastiques.
  - Pour les billes monocomposés simple à base de AS,  $0,01\% < D \leq 5\%$
  - Pour les billes gélifiées binaires (AS/EC),  $0,01\% < D \leq 8\%$
  - Pour les billes gélifiées binaires (AS/PVA),  $0,01\% < D \leq 5\%$
  - Pour les billes gélifiées binaires (AS/CC),  $0,01\% < D \leq 1\%$
  - Pour les billes gélifiées ternaires (AS/PVA/CC),  $0,01\% < D \leq 1\%$ .

- Le paramètre  $G'$  diminue et intercepte  $G''$  (au point gel) lorsque la déformation dépasse le seuil. Au-delà de cette valeur de contrainte (force maximale), le comportement s'inverse et la rupture des billes gélifiées a lieu pour des valeurs de «D» égales à 6,31% (AS); 10% (AS/EC); 6,31% (AS/PVA); 2,51% (AS/CC) et 2,51% (AS/PVA/CC). respectivement. A noter qu'au-delà de ce point gel, les billes se comportent comme un liquide viscoélastique.
- L'efficacité du PVA comme agent de renforcement a déjà été prouvée antérieurement dans plusieurs travaux [12, 27, 221].
- Dans cette présente étude, les résultats de l'étude rhéologique confirment, et de façon claire, le bon renforcement des billes à base de l'extrait de cactus qui a manifesté d'excellentes propriétés mécaniques. En effet, les billes gélifiées binaires (AS/CE) ayant le module le plus élevé ( $G'_{LVE} \approx 2600$  Pa) se sont avérées plus rigides que celles binaires de type (AS/PVA) ( $G'_{LVE} \approx 600$  Pa) et ternaires (AS/PVA/CC) ( $G'_{LVE} \approx 1700$  Pa).
- Les billes binaires (AS/CE) se caractérisent par une résistance mécanique supérieure à celles à base (AS/PVA) et (AS/PVA/CC) pour des déformations inférieures à 10% 6,31% et 2,5% respectivement.
- La différence observée entre le  $G'$  et le point de gel de la structure résultant de la combinaison des deux constituants AS et EC ou traité par le PVA et/ou le CC suggère que l'extrait EC offre l'avantage d'être un bon agent de renforcement au même titre que le PVA.
- Comme le montrent les spectres IRTF, les interactions intermoléculaires à travers les liaisons hydrogène entre les constituants EC et AS ont permis de renforcer la structure du gel.

### 3.2.5 Optimisation de la méthode de préparation des billes

La matrice d'expériences donnée dans le Tableau 3.1 ci-dessous regroupe les résultats relatifs aux réponses et caractéristiques des différentes billes gélifiées obtenues par la matrice expérimentale en termes de taille, densité, taux d'humidité et taux de gonflement.

Le logiciel de reconnaissance de forme « Image J » nous a permis de déterminer la taille des billes ainsi que leurs diamètres mineurs et majeurs à partir du traitement de photographies numériques.

Pour plus de précision et de reproductibilité, l'analyse a été effectuée sur 10 billes de chaque formulation.

Tableau 3.1 : Plan de la matrice expérimental avec les caractéristiques physiques des billes préparées.

A) Formulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
g/100mL																				
SA	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
PVA			1	1							1	1			1	1				
CC						1	1						1	1						
CE									1	1							1	1		
<b>B) Caractéristiques physiques</b>																				
Diamètre Mineur-Majeur(mm)	4.3-4.6	5.0-5.2	4.8-5.2	5.1-5.5	4.9-5.3	5.2-5.6	4.5-5.0	5.5-6.0	5.4-5.8	6.5-7.6	5.2-5.7	6.2-7.7	6.7-6.2	6.4-7.2	4.6-5.2	6.0-7.2	4.9-5.2	4.9-5.3	5.3-5.5	5.3-5.6
Circularité	0.96	0.94	0.93	0.94	0.93	0.92	0.95	0.92	0.93	0.91	0.92	0.90	0.92	0.92	0.94	0.92	0.94	0.95	0.92	0.91
Densité	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.0	1.1
Humidité (%)	99.0±0.1	95.1±0.1	96.4±0.1	94.2±0.1	98.1±0.1	96.2±0.1	97.8±0.1	96.0±0.1	97.7±0.1	96.6±0.1	97.2±0.1	98.4±0.1	96.8±0.1	96.8±0.1	97.2±0.1	97.6±0.1	96.4±0.1	96.4±0.1	96.4±0.1	96.4±0.1
Taux de Gonflement (%)	15 ±1	10 ±1	8 ±1	9 ±1	10 ±1	15 ±1	18 ±1	20 ±1	12 ±1	14 ±1	12 ±1	15 ±1	10 ±1	9 ±1	11 ±1	9 ±1	10 ±1	10 ±1	10 ±1	10 ±1
<b>C) Propriétés rhéologiques et capacités d'adsorption (valeurs des réponses)</b>																				
Déformation (%)	4 ±2	1.6 ±0.5	5 ±1	6 ±2	1.58 ±0.04	2.5 ±0.5	15.80 ±0.02	11 ±2	10.0 ±0.1	6.31 ±0.01	10 ±3	4.0 ±0.7	6 ±2	2.5 ±0.5	14.0 ±0.6	16 ±5	6 ±2	6 ±2	10 ±2	6 ±2
G' (Pa)	677 ±10	3,200 ±70	850 ±70	2,200 ±100	330 ±10	520 ±3	138 ±23	800 ±75	2,100 ±200	1740 ±50	2,400 ±100	2,000 ±200	1823 ±25	1630 ±10	3000 ±10	3,565 ±540	660 ±5	550 ±10	660 ±10	440 ±100
Quantité adsorbée (mg/g de matière sèche)	58 ±1	48 ±2	60 ±1	32 ±1	139 ±2	67 ±1	115 ±1	64 ±1	115 ±1	75 ±1	90 ±2	88 ±1	150 ±1	80 ±1	92 ±1	106 ±2	80 ±2	80 ±1	81 ±1	70 ±1

D'après les résultats illustrés dans le Tableau 3.1, nous pouvons dorer et déjà avancer les conclusions suivantes :

- Les billes possèdent des densités qui varient entre 1,03 et 1,243 supérieures à celle de l'eau distillée qui est égale à 0,994. Ceci leur permet de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.
- L'étude de la teneur en eau indique des taux d'humidité élevés qui varient entre 96% et 99% selon la composition des billes mais qui diminuent lorsque les concentrations d'AS et PVA augmentent et augmente avec les constituants EC et CC.
- De faibles taux de gonflement sont enregistrés pour toutes les formulations et qui dépend d'une formulation à une autre en fonction de sa structure interne (porosité et rigidité).
- La forme et la taille de toutes les billes sont relativement homogènes.
- L'augmentation de la viscosité de la solution AS avant réticulation ainsi que la quantité de CC qui permet de créer la macroporosité font augmenter la taille de billes [43].
  - La présence du constituant CC augmente la viscosité de la suspension d'alginate puisque sa réaction en milieu acide entraîne un dégagement gazeux du CO<sub>2</sub> gazeux et donc une augmentation du diamètre due à la dilatation des billes [27].
  - La suspension à base d'EC étant plus visqueuse, la goutte met alors une durée plus longue pour se décrocher de la pompe et est donc plus grosse.
  - La répulsion électrostatique entre les constituants AS et EC dans le mélange crée une certaine restructuration du réseau à l'intérieur des billes formées entraînant ainsi une augmentation de leurs tailles.
  - D'après la matrice, il existe quatre grandes classes de billes à savoir :
    - les billes gélifiées AS,
    - les billes gélifiées renforcées AS/PVA,
    - les billes gélifiées poreuses AS/CC,
    - les billes gélifiées renforcées et poreuses AS/EC et AS/PVA/CC.

Le pourcentage des quatre indicateurs de la qualité des modèles RSM ( $R^2$ ,  $Q^2$ , validité du modèle et la reproductibilité) au sens statique sont présentés dans la Figure 3.8.

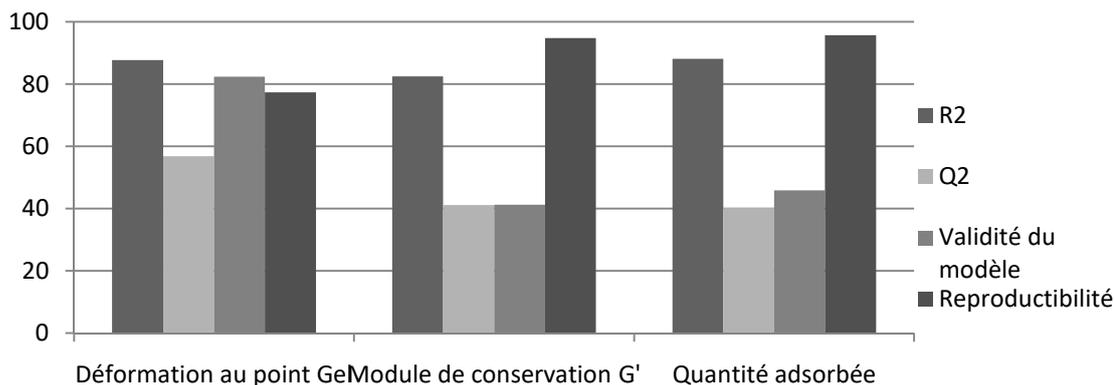


Figure 3.8 : Histogrammes représentant les coefficients obtenus par la matrice expérimentale.

Ces histogrammes montrent clairement que la qualité des trois modèles RSM (Déformation au point gel,  $G'$ , Quantité adsorbée) est bien appropriée pour que ces modèles soient exploitables, prédictibles et intéressants.

- $R^2 > 70\%$  : 87,68; 82,51 et 88,14 pour la Déformation au point gel, le  $G'$  et la Quantité adsorbée respectivement (la puissance prédictive du modèle est élevée).
- $Q^2 \geq 40\%$  : 56,89; 41,10 et 40,26 pour la Déformation au point gel, le  $G'$  et la Quantité adsorbée respectivement (le modèle a une bonne capacité de prédiction et les erreurs de prédiction seront faibles).
- La validité du modèle (Model Validity)  $> 25\%$  : 82,41; 41,22 et 45,84 pour la Déformation au point gel, le  $G'$  et la Quantité adsorbée respectivement (l'erreur du modèle est dans la même plage que l'erreur pure et donc le modèle est intéressant et exploitable).
- La Reproductibilité (Reproductibility)  $> 70\%$  : 77,40; 94,82 et 95,75 pour la Déformation au point gel, le  $G'$  et la Quantité adsorbée respectivement (les résultats de la réponse sont reproductibles dans les mêmes conditions).

Arrivées à ce stade, les trois réponses ont été adoptées dans la modélisation en surface de réponses, afin d'explorer les contours iso-réponses en se basant sur des pourcentages des quatre indicateurs ainsi que les valeurs des coefficients présentées dans le Tableau 3.2 suivant et qui traduisent l'effet de chaque terme.

Pour chaque réponse ces coefficients ne sont pas du même ordre et suggèrent que les trois réponses sont indépendantes l'une de l'autre.

Tableau 3.2 : Coefficient du terme du polynôme.

Coefficient du terme du polynôme	Déformation au point Gel	G'	Quantité adsorbée
Constant	7,28632	3,04393	847,263
AS	-1,05005	0,112769	-152,028
PVA	2,7259	0,0247036	-50,0867
CC	1,24922	-0,122091	145,782
EC	1,29636	0,227517	125,983
AS*PVA	0,00555567	0,0238995	69,8889
AS*CC	0,226667	0,00335144	-55
AS*EC	-0,311111	-0,121265	36,3333
PVA*CC	2,17333	0,0172268	-18,4445
PVA*EC	-0,497778	0,0516736	-1,33333
CC*EC	-0,252222	0,143791	-70,6666

Les équations polynomiales déterminées par la méthode PLS sont présentées dans l'APPENDICE L. Ainsi, les résultats de l'ANOVA relatifs aux trois réponses sont rapportés sous forme de tableau (voir APPENDICE M)

D'après les résultats, les modèles obtenus sont significatifs au sens statique et cela en tenant compte des valeurs  $F_{(\text{Déformation au point Gel})} = 5.69082$ ,  $F_{(G')} = 3.77471$ ,  $F_{(\text{Quantité adsorbée})} = 5.94785$  et les valeurs de probabilité sont inférieures à 0.05 à savoir  $p_{(\text{Déformation au point Gel})} = 0.011$ ,  $p_{(G')} = 0.036$ ,  $p_{(\text{Quantité adsorbée})} = 0.009$ .

### 3.2.5.1 Effet des différents facteurs

Afin d'évaluer l'impact de l'ajout de l'EC dans la formulation des billes, nous avons examiné les différents effets des autres constituants AS, EC, PVA et le CC sur la formulation des billes en comparant les contours iso-réponse qui traduisent l'évolution de la déformation au point gel ainsi que les évolutions du module de conservation G' et de la quantité adsorbée.

La Figure 3.9 ci-dessous présentent les contours iso-réponse qui traduisent l'évolution de la déformation au point gel des billes gélifiées en fonction de la variation simultanée des agents (AS, PVA), (AS, EC) et (AS/CC), tout en fixant les concentrations (EC/CC), (CC/PVA) et (EC/PVA) à leur concentrations minimales.

Cette déformation décrit la résistance maximale tolérée par des billes soumises à une contrainte. Au-dessous de cette contrainte les billes possèdent des propriétés élastiques et au-delà de cette contrainte les billes changent de comportement pour acquérir un comportement plastique.

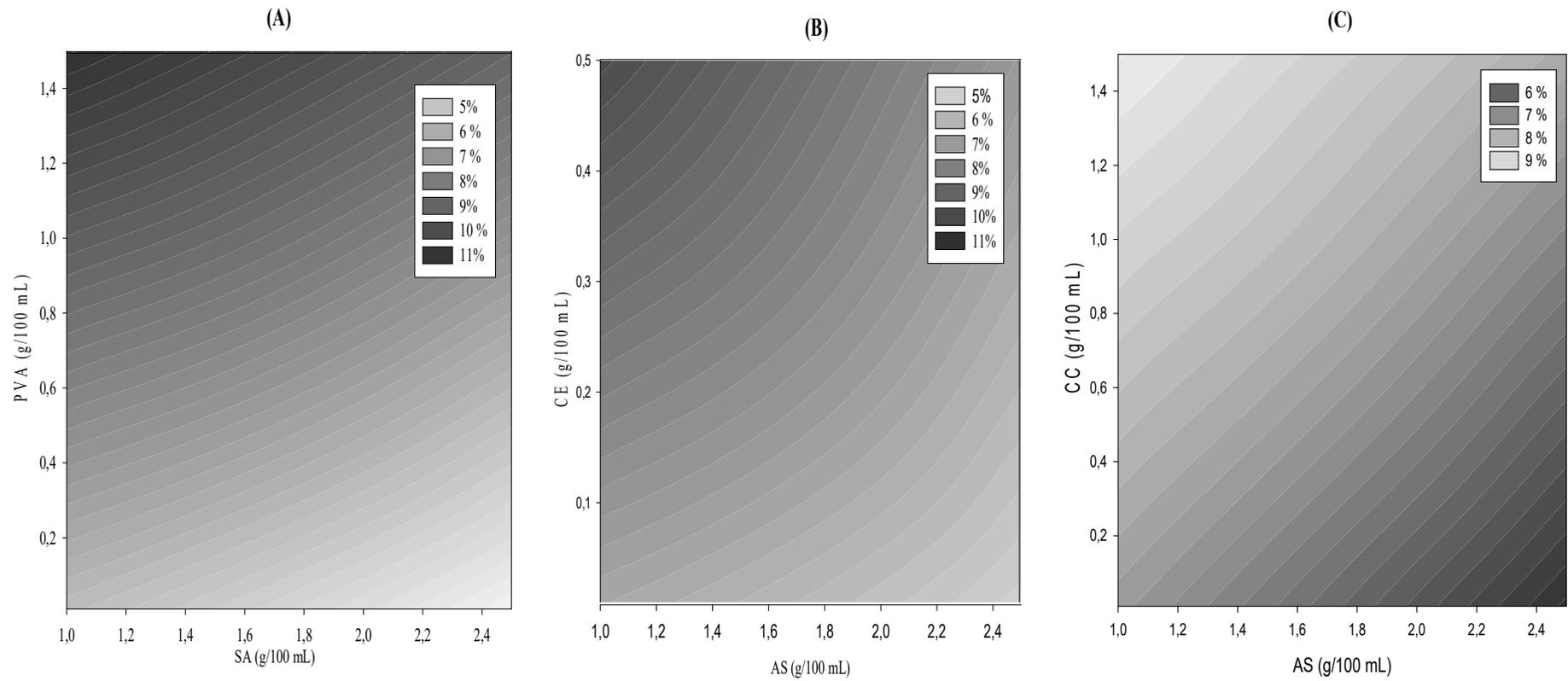


Figure 3.9: Contours d'iso réponse de la déformation au point gel en fonction de la variation de la concentration des composants : (A) AS/PVA ; (B) AS/EC et (C) AS/CC.

D'après l'analyse des contours il apparait que :

- Pour les billes à base d'AS et d'EC, les deux composants AS et EC exercent un effet sur la déformation des billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration de l'EC et inversement à la concentration de l'AS.
- Pour les billes à base d'AS et PVA, c'est le composant PVA qui exerce un effet potentiel sur la stabilité des billes qui est proportionnellement liée à sa concentration. Tandis que le composant AS possède un faible effet négatif lorsque sa concentration dépasse la valeur 1,8 g/100 mL.
- Pour les billes à base d'AS et de CC, les deux composants AS et CC ont un effet sur la déformation des billes alors que le gradient varie proportionnellement avec la concentration d'AS et inversement avec la concentration de CC.

En effet, une concentration de 0,5 g de l'agent EC augmente la résistance des billes de 5 à 11% au même titre que le PVA à une concentration de 1,5 g.

Dans le cas du PVA, il a été prouvé que ce sont les liaisons d'hydrogènes qui augmentent la réticulation entre les chaînes des polymères et donc leur résistances à la contrainte [12,15, 27].

Pour l'extrait EC, les résultats de l'analyse IRTF présentés précédemment, montrent que ces liaisons hydrogène se forment entre les groupements carboxyles et hydroxyles des deux composants.

La présence du CC crée une structure macroporeuse dans les réseaux des billes ce qui fait diminuer leur résistance mécanique.

Les contours iso-réponse qui traduisent l'évolution du module de conservation  $G'$  des billes en fonction de la variation des concentrations simultanées des agents (AS/PVA), (AS/EC) et (AS/CC) sont présentés dans la Figure 3.10 ci-dessous. Cette réponse décrit la rigidité des billes gélifiées.

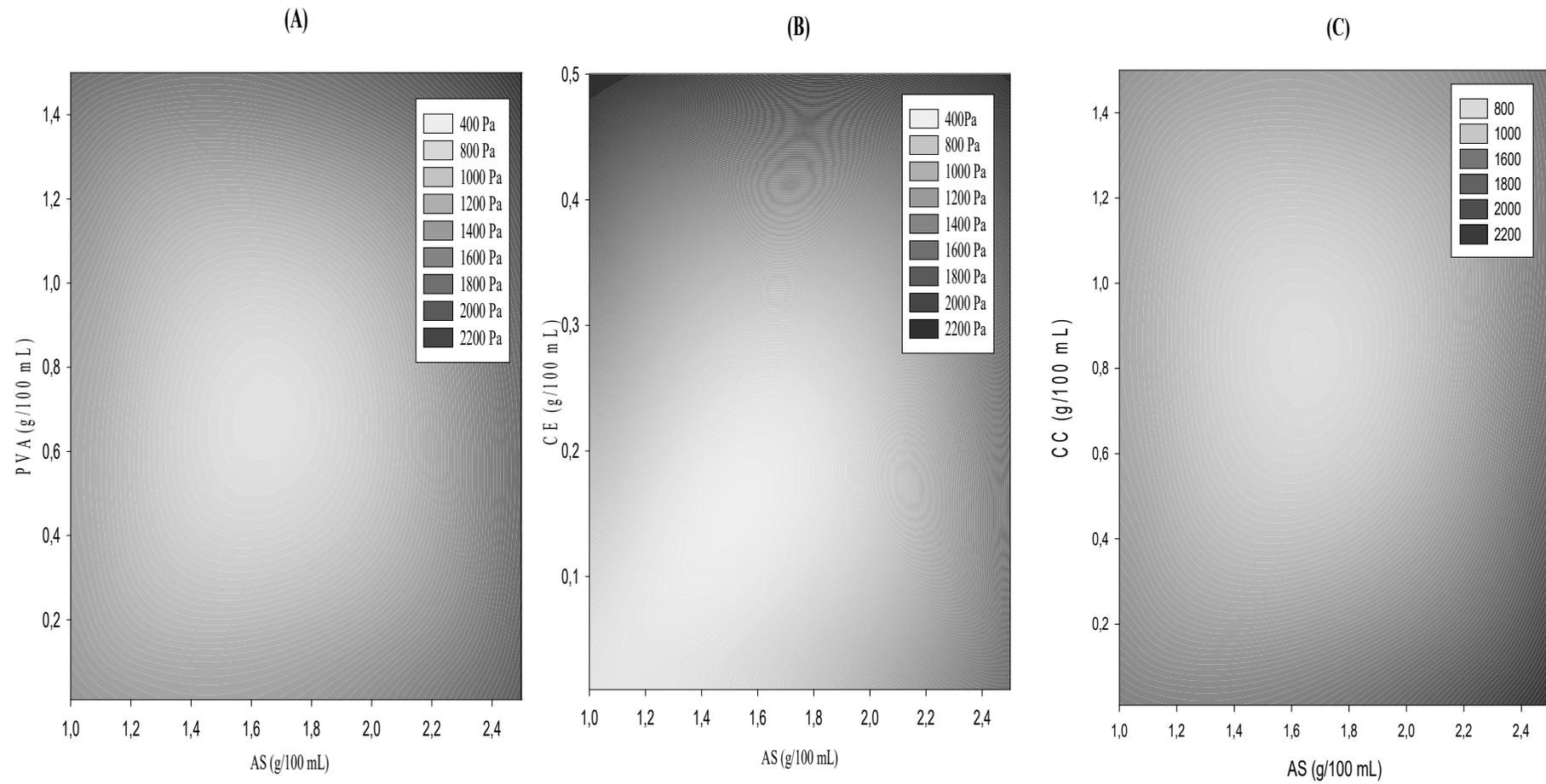


Figure 3.10: Contours d'iso réponse de la rigidité  $G'$  en fonction de la variation de la concentration des composants : (A) AS/PVA ; (B) AS/EC et (C) AS/CC.

L'analyse de ces contours fait apparaître les résultats suivants :

- Pour les billes à base d'AS et d'EC, les deux composants AS et EC affectent positivement la rigidité avec une variation proportionnelle du gradient en fonction de la concentration de ces deux composants. En effet, lorsque la concentration du composant AS est inférieure à 1,2 g /100 mL, c'est le composant EC qui affecte la rigidité tandis qu'aux concentrations en composant EC inférieures à 0,1 g / 100 mL, c'est plutôt l'agent AS qui a le plus grand effet sur la rigidité.
- Pour les billes à base d'AS et PVA, les deux composants exercent un effet positif sur la rigidité des billes avec une supériorité remarquée pour le composant AS.
- Pour les billes à base d'AS et de CC, les deux composants influent la rigidité des billes alors que le gradient varie proportionnellement avec la concentration du composant AS et inversement avec la concentration du composant CC.

Une concentration de 0,5 g / 100 mL de l'agent EC augmente considérablement le module de conservation de 400 à 2200 Pa au même titre que le PVA à une concentration de 1,5 g /100 mL.

Pour le PVA, ce sont les liaisons d'hydrogènes qui régissent cette rigidité [12, 15, 27].

Pour l'agent EC, comme le montrent les résultats de l'IRTF présentés précédemment, les liaisons hydrogènes se forment entre les groupements carboxyles et hydroxyles des deux constituants AS et EC qui peuvent s'interconnecter ou s'enchevêtrer pour renforcer la structure du gel.

La présence du CC crée une structure macroporeuse dans les réseaux des billes et entraîne une diminution de leur rigidité.

Les contours iso-réponse, traduisant l'évolution de la quantité adsorbée du PCP des billes gélifiées en fonction de la variation des concentrations simultanées des agents (AS/CC), (AS/EC) et (AS/PVA) sont présentés dans les Figure 3.11 ci-dessous. La quantité adsorbée décrit la porosité des billes.

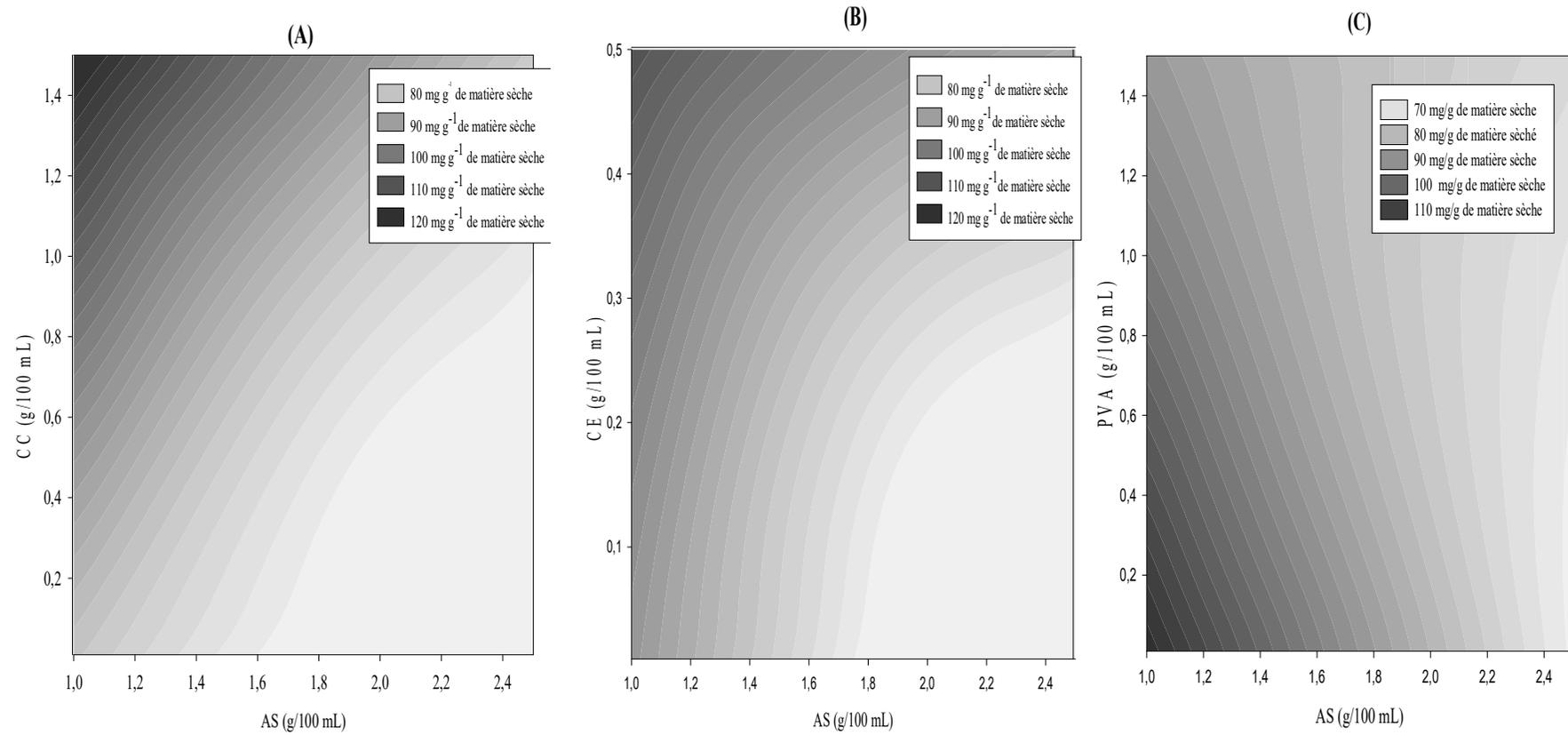


Figure 3.11: Contours d'iso réponse de la quantité adsorbée en fonction de la variation de la concentration des composants (A) AS/CC ; (B) AS/EC ; (C) AS/PVA.

D'après l'analyse des contours il apparait que :

- Pour les billes à base d'AS et EC, on peut remarquer que les deux composants AS et EC ont un effet sur la quantité du polluant adsorbée par les billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration de l'EC et inversement à la concentration de l'AS. En effet, l'EC et l'AS sont négativement chargés ce qui en résulte une répulsion de charge entre ces macromolécules donnant une matrice gélifiée poreuse ce qui permet la diffusion du polluant à travers les réseaux formés en augmentant la capacité d'adsorption de 80 à 120 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche. A forte concentration d'alginate le compactage de la structure gélifiée réduit la porosité ce qui fait diminuer la capacité d'adsorption à 80 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche.
- Pour les billes à base d'AS et PVA, on peut remarquer que les deux composants AS et PVA ont un effet sur la quantité du polluant adsorbée par les billes et que le gradient varie inversement avec la concentration de l'AS et du PVA. En effet, le compactage de la structure gélifiée à forte concentration d'AS et l'augmentation de la réticulation entre les chaînes polymériques réduit la porosité du réseau gélifié ce qui limite la diffusion du soluté à travers ces réseaux par la suite une diminution de la capacité d'adsorption à 70 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche .
- Pour les billes à base d'AS et CC, on peut remarquer que les deux composants AS et CC ont un effet sur la capacité d'adsorption des billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration du CC et inversement avec la concentration d'AS. A forte concentration d'AS le compactage de la structure gélifiée réduit la porosité ce qui fait diminuer la capacité d'adsorption. Dans le cas des formulations de billes contenant du CC ayant réagit avec l'HCl, la surface externe présente un aspect rugueux par l'effet d'interaction entre le CaCO<sub>3</sub> et l'HCl selon la réaction :



Le dégagement du CO<sub>2</sub> en milieu acide génère une macroporosité importante ce qui favorise la diffusion du soluté au sein des matrices gélifiées à travers ces pores par la suite une augmentation de la capacité d'adsorption de 80 à 120 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche [27].

L'utilisation du modèle statistique pour le renforcement de la rigidité, l'étude de la résistance mécanique et l'élimination du PCP à pH = 6, donne une réponse positive sur les effets de l'EC sur la résistance mécanique (1 à 10 %), la rigidité (400 à 2200 Pa) et sur la capacité d'adsorption (80 à 120 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche) au même titre que le PVA, CC.

### 3.2.6 Etude de biodégradation des billes gélifiées

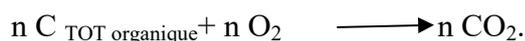
Afin d'étudier la stabilité des différentes classes de billes dans le temps, nous avons jugé utile d'évaluer la dégradation de la matière organique de chaque classe de billes (AS, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC, AS/EC) au cours du temps en examinant la consommation d'oxygène O<sub>2</sub> dans des oxytops de DBO<sub>5</sub>.

Les résultats correspondants de cette étude sont rapportés sur le Tableau 3.3 suivant :

Tableau 3.3 : Mesure de DBO<sub>5</sub> des différentes classes de billes.

Temps (jours)	Mesure de DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	
<b>Classe de billes</b>													
<b>Billes gélifiées (AS)</b>	0	0	2	10	16	16	16	16	16	16	16	16	16
<b>Billes gélifiées renforcées (AS/PVA)</b>	0	0	0	8	13	13	13	14	15	15	17	17	17
<b>Billes gélifiées poreuses (AS/CC)</b>	7	8	8	18	18	18	18	18	20	20	20	20	20
<b>Billes gélifiées renforcées poreuses (AS/PVA/CC)</b>	4	5	5	13	13	13	14	14	15	16	16	16	16
<b>Billes gélifiées renforcées poreuses (EC)</b>	0	0	0	6	12	12	12	12	12	13	13	13	13

La dégradation de la matière organique est donnée par la relation suivante :



Ces résultats montrent que les deux classes de billes gélifiées (renforcées et renforcées poreuses) à base respectivement de composants (AS/PVA) et (AS/EC) s'avèrent plus stables dans le temps puisque nous enregistrons aucune consommation d'oxygène O<sub>2</sub> durant les 15 premiers jours contrairement aux billes poreuse (AS/CC) et

celles renforcées poreuses (AS/PVA/CC) où les consommations d'O<sub>2</sub> ont commencé dès les cinq premiers jours.

La stabilité des billes (AS/PVA) est due essentiellement à la présence du PVA qui renforce le réseau du gel et qui ralentit donc la dégradation. Dans le cas des billes (AS/EC) la présence des acides uroniques dans les extraits EC renforce la structure du gel et celle des composés phénoliques favorise l'activité antioxydante qui ralentit la dégradation de la matière organique [2, 8, 16, 17,188].

Pour les billes à base d'AS/CC et AS/PVA/CC la présence des pores augmente la cinétique de dégradation de matière organique.

### 3.2.7 Morphologie des billes gélifiées

Dans le but d'examiner la morphologie des billes gélifiées renforcées poreuses à base des agents AS et EC, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements. Les images correspondantes sont présentées dans la Figure 3.12.

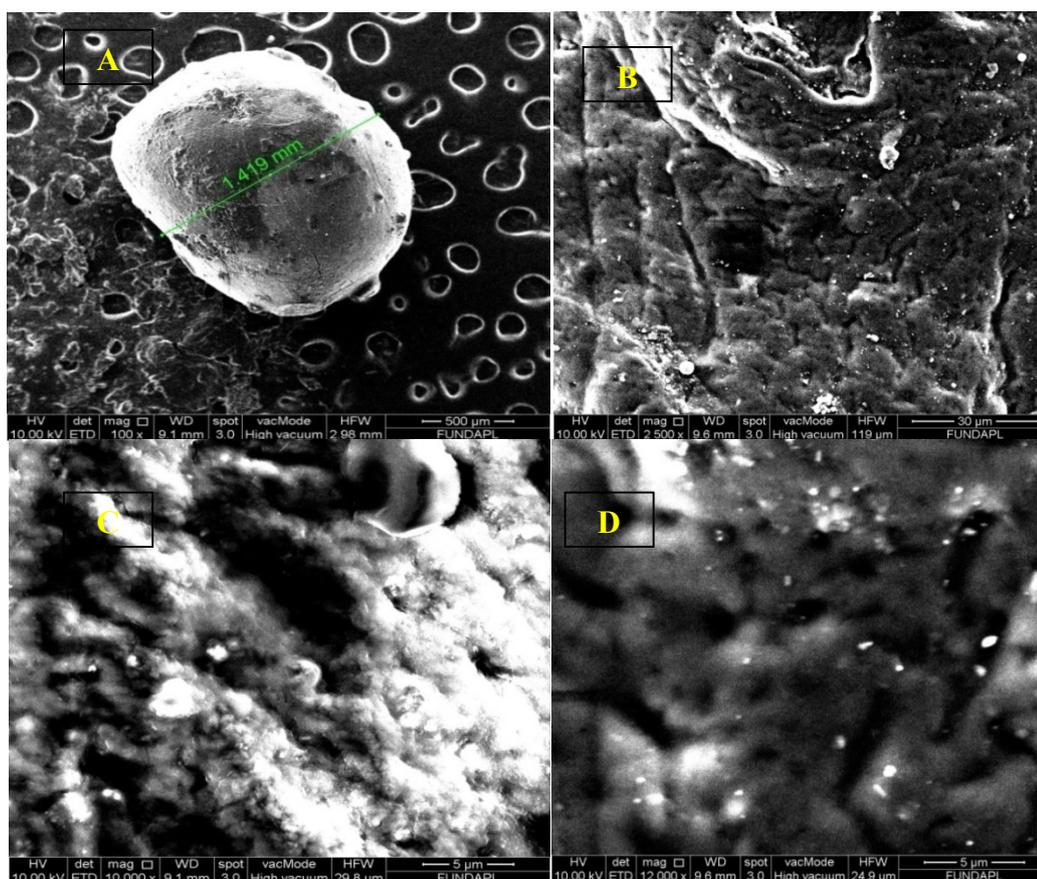


Figure 3.12 : Image MEB des billes gélifiées renforcées et poreuses à différents grossissement (A) : (X100) ; (B) : (X2500) ;(C) :(X10000) ; (D) : (12000).

Comme le montre les images de la Figure 3.12 (A) les surfaces des billes gélifiées révèlent une bonne encapsulation des particules avec une morphologie régulière et une structure poreuse plus ou moins hétérogène avec des pores de taille et de géométrie différentes (Figure 3.12 (C) et (D)).

Les plis observés sur la surface des billes séchées bien apparentes dans les images de la Figure 3.12 (B) suggèrent une structure poreuse dans la configuration des billes humide qui faciliterait la sorption des solutés organique et/ou inorganiques.

En effet et dans le cas des formulations de billes contenant l'agent EC, l'aspect poreux est dû aux répulsions électrostatiques entre les chaînes polymériques chargés négativement des composants EC et AS.

### 3.2.8 Stabilité chimique des billes gélifiées

Afin d'étudier la stabilité chimique des billes (AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC et AS/PVA/CC), nous avons suivi l'évolution de perte de masse en fonction du pH.

Les résultats correspondants sont exploités sous forme d'histogrammes dans la Figure 3.13 suivante :

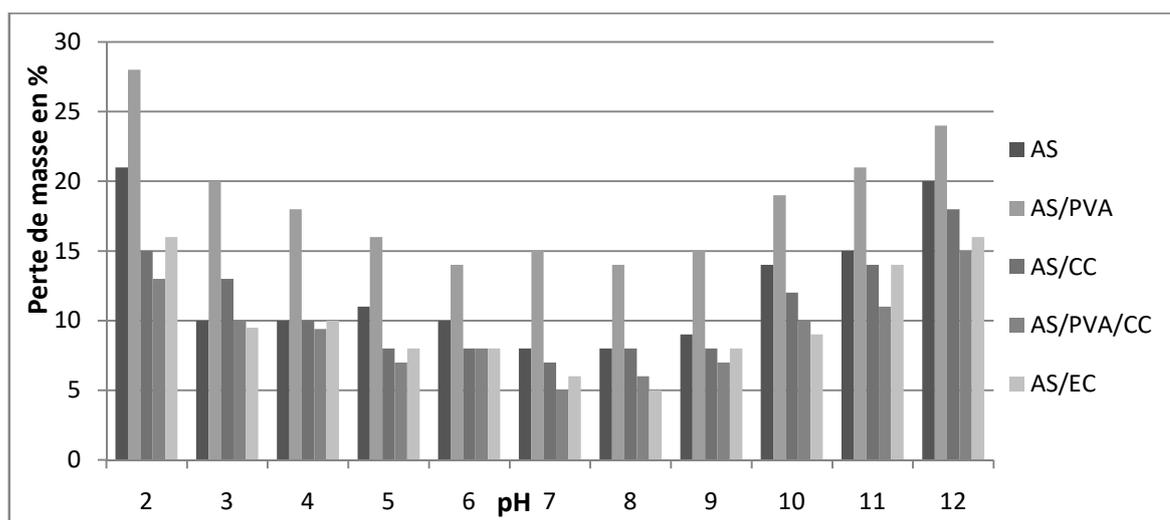


Figure 3.13 : Histogrammes montrant la stabilité chimique des différentes classes de billes.

Dans la gamme de pH étudiée allant de 3 à 10, les différentes billes (AS, AS/EC, AS/CC ou AS/PVA/CC) s'avèrent plus stable chimiquement (pertes de masse inférieure à 12%) que celles à base de (AS/PVA) dont les pertes de masses sont entre 14 et 20%.

Toutefois, un milieu trop basique ( $\text{pH} > 11$ ) entraîne l'effondrement de toutes les billes qui deviennent fragiles et donc non utilisables pour les analyses et les tests d'adsorption où il se produit un échange ionique entre des ions  $\text{Ca}^{2+}$  avec ceux du monovalents  $\text{Na}^+$ .

Dans de telles conditions, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  assurant initialement la cohésion entre les différentes chaînes polymériques se rompent conduisant ainsi à la destruction en partie du réseau gélifié d'alginate et/ou d'EC.

En milieu très acide ( $\text{pH} = 2$ ), les billes renforcées et poreuses (AS/PVA/CC) et celles (AS/EC) perdent respectivement, 13 et 16% de leurs masses initiales.

Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés auparavant par Chabane et al. (2016) [27].

### 3.2.9 Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des billes gélifiées

Le principe de cette étude est la détermination des caractères acides et/ou basiques des billes gélifiées poreuses renforcées.

La Figure 3.14 montre la variation de la charge  $Q_s$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) en fonction du pH pour les différentes classes de billes.

Les points d'intersection entre la courbe  $Q_s = f(\text{pH})$  et l'axe des abscisses représentent les points isoélectriques ou points de charge nulle ( $Q_s=0$ ).

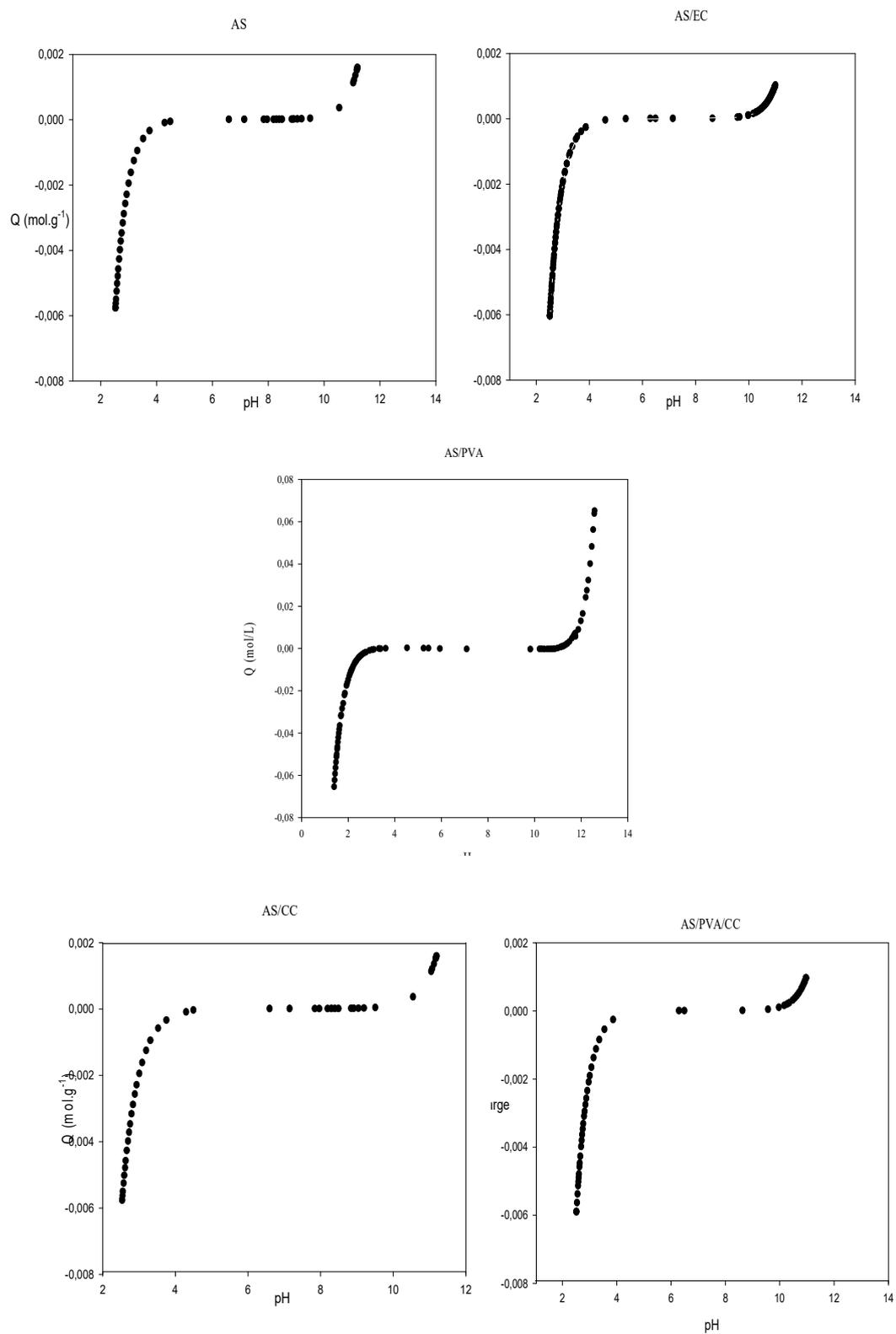


Figure 3.14 : Courbes potentiométriques des différentes classes de billes gélifiées étudiées.

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Pour toutes les classes de billes étudiées, les courbes correspondantes montrant l'évolution de la charge de surface en fonction du pH donnent des valeurs de  $pH_{pzc}$  proches de la neutralité (6-6,5).

Ainsi donc aux pH inférieurs aux  $pH_{pzs}$ , la charge de surface des biocomposites est négative et devient positive au-delà de cette valeur de pH.

### 3.3 Sorption de PCP en systèmes discontinus

#### 3.3.1 Cinétiques de sorption

Afin de déterminer les temps d'équilibre de sorption du PCP pour chaque classe de billes, nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact des systèmes (Billes gélifiées/PCP). Les résultats correspondants qui sont exploités sous forme de courbes  $Q = f(t)$  sont présentés dans la Figure 3.15.

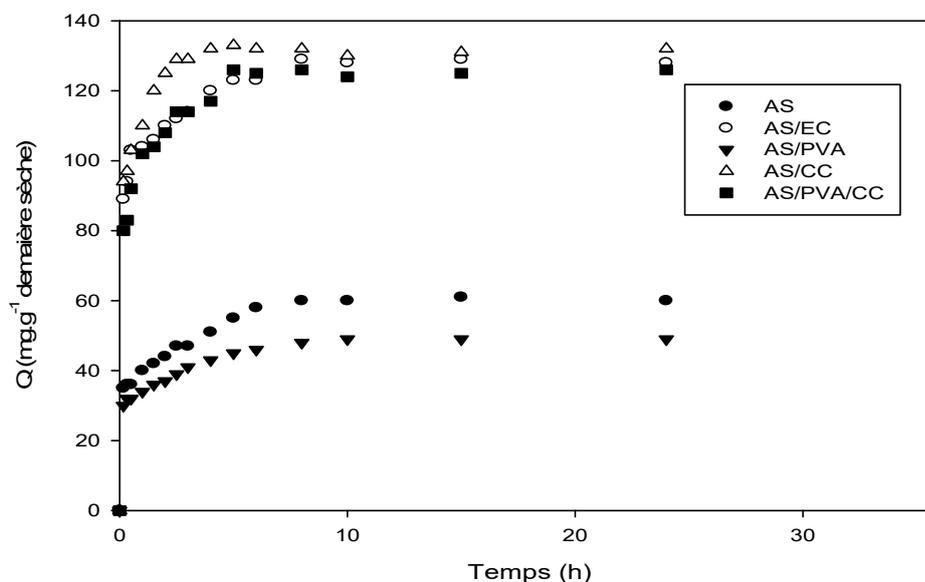


Figure 3.15: Cinétique de sorption du PCP par les différentes billes gélifiées sélectionnées.

Ces résultats montrent les phénomènes suivants :

- Les quantités sorbées du PCP par les différentes classes de billes (AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC) augmentent au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état de pseudo-équilibre qui diffère d'une classe à une autre.
- Les cinétiques sont subdivisées en deux phases :
  - La première phase est caractérisée par de fortes sorptions de PCP dès les premières minutes de contact PCP/billes gélifiées. La rapidité de sorption au démarrage est due au fait qu'au début de sorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des billes est beaucoup plus important et qui diminue en fonction du temps de contact.
  - La deuxième phase se présente sous forme d'un plateau où la sorption du PCP est maximale et les cinétiques de sorption deviennent très lentes. Cette deuxième phase représentant l'état de pseudo-équilibre est atteinte après 8h pour les billes d'AS ( $Q = 60 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière sèche), 6h pour les billes d'AS/EC ( $Q = 129 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière sèche), 10 h pour les billes AS/PVA ( $Q = 49 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière sèche), 4 h pour les billes d'AS/CC ( $Q = 130 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière sèche) et 5 h pour les billes AS/PVA/CC ( $Q = 125 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière sèche).

La variation entre les temps d'équilibre est due à la structure des billes. Plus la structure est poreuse plus la diffusion est rapide, plus l'équilibre est atteint rapidement et plus la capacité de sorption est importante.

### 3.3.2 Effet du pH

Dans cette partie de notre étude, nous avons jugé utile d'examiner l'effet du pH (2 à 12) de la solution sur la sorption du PCP dans différents milieux de pH en contact avec les différentes classes de billes.

La Figure 3.16 suivante présente les quantités de sorption du PCP ( $C_0 = 13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en fonction du pH du milieu pour chaque classe de billes gélifiées.

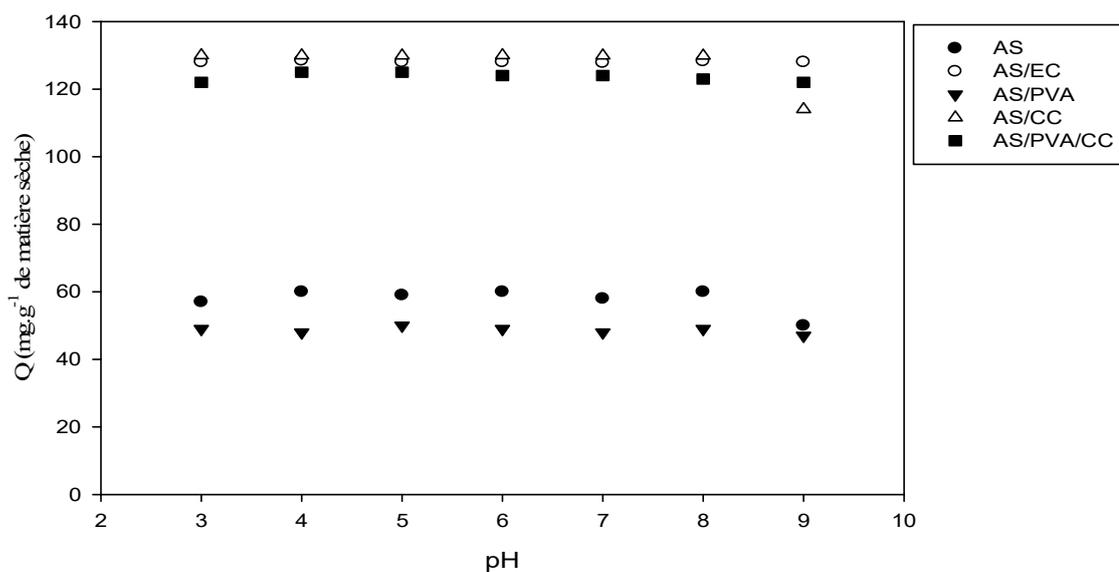


Figure 3.16 : Effet du pH sur la sorption de PCP.

L'examen de ces courbes montre de façon plus claire que la sorption de PCP est favorisée dans toute la gamme de pH utilisé à cause des phénomènes suivants :

Pour les milieux acides dont le  $\text{pH} < \text{pKa}$  ( $\text{pKa}_{(\text{PCP})} = 4,75$ ), c'est la forme moléculaire qui est prédominante avec 98% du total PCP dans la solution alors que les surfaces de toutes les billes sont chargées négativement ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des billes est égale 6) [224]. Dans ces conditions, les molécules de PCP contenant des noyaux benzéniques hydrophobes sont préférentiellement adsorbées par les billes gélifiées à travers des interactions hydrophobes [224].

Aux conditions où le  $\text{pH} > \text{pKa}$ , la solubilité et la distribution du PCP augmentent où plus de 99,9% du PCP existe sous sa forme anionique ou phénolate ( $\text{PCP}^-$ ) [224]. Comme les sites actifs des différentes classes de billes sont chargés positivement, ce sont les interactions de type attractions électrostatiques entre la surface des billes chargée positivement et la forme anionique du PCP qui sont prédominantes entraînant ainsi de fortes sorptions de PCP.

Pour des milieux basiques ( $\text{pH} > 10$ ), les propriétés physico-chimiques des billes changent puisqu'elles deviennent déstabilisées et déformées selon l'étude de la stabilité chimique des billes effectuées précédemment.

### 3.3.3 Effet du diamètre des billes

Afin d'examiner l'influence de la taille des billes sur les capacités de sorption du PCP, les tests de sorption ont été effectués, pour chaque classe de billes gélifiées, avec quatre diamètres différents. Les résultats correspondant sont exploités sous forme d'histogrammes rassemblés dans la Figure 3.17.

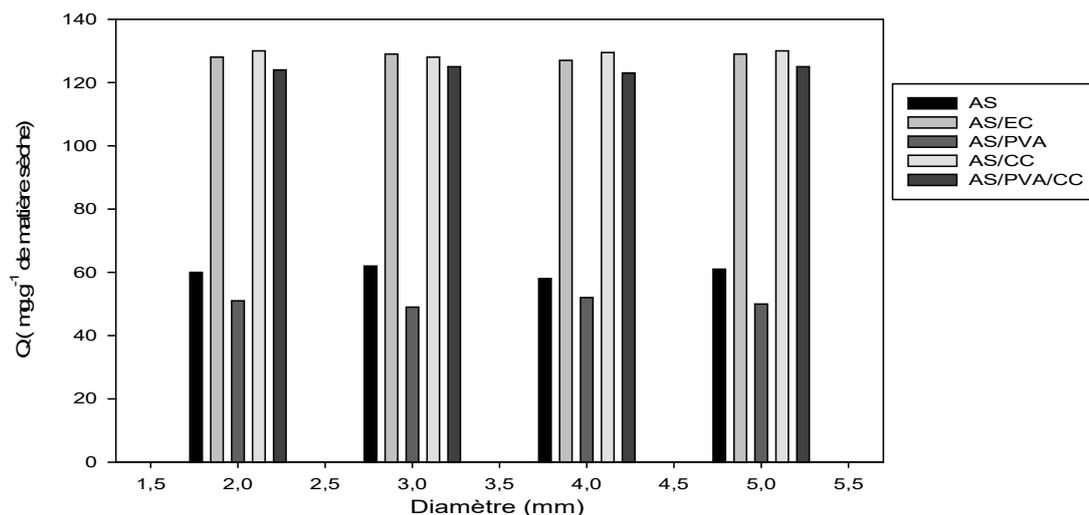


Figure 3.17 : Effet du pH sur la sorption du PCP sur les différentes billes sélectionnées.

A la lumière de ces résultats, il apparaît que les tailles des billes choisies semblent n'avoir aucun effet sur la sorption du PCP des billes pour toutes les classes de billes, en parfait accord avec les résultats de Chabane et al. (2016) [27].

En se basant sur toutes ces constatations, dans ce qui suit, nous nous limiterons à utiliser uniquement la taille moyenne de  $5,0 \pm 0,2$  mm dans les tests de sorption de PCP.

### 3.3.4 Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de sorption

Dans cette partie de nos expérimentations, nous avons choisis d'examiner l'effet de la concentration initiale du PCP allant de 1 à 13  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les tests de sorption ont été effectués sur les différentes classes de billes (AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC). Les résultats correspondants obtenus sont exploités sous forme de courbes  $Q_t = f(t)$  dans la Figure 3.18 suivantes :

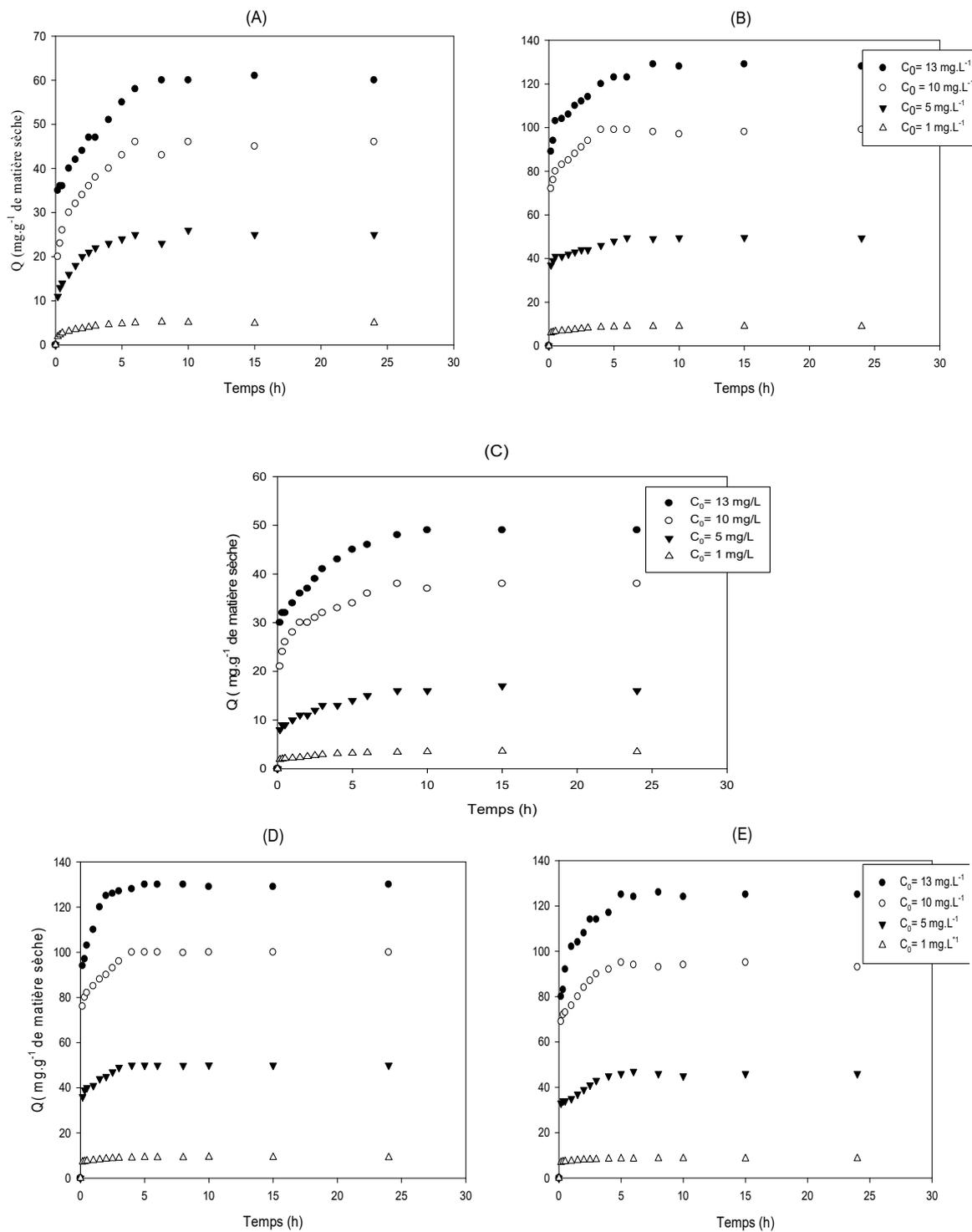


Figure 3.18 : Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de sorption du PCP : (A) Billes à bases d'AS; (B) Billes à base d'AS/EC ; (C) Billes à bases d'AS/PVA ; (D) Billes à base d'AS/CC; (E) Billes à base d'AS/PVA/CC.

Au vu des résultats présentés dans les courbes de la Figure 3.18, la rétention des molécules PCP par les différentes classes de billes semble bien influencée par la variation de la concentration initiale.

En effet, l'augmentation de la concentration initiale en PCP de 1 à 13 mg.L<sup>-1</sup> dans les systèmes entraîne un apport appréciable des molécules du PCP ce qui favorise sa diffusion vers les sites de surface des billes, par conséquent une augmentation dans les capacités de sorption de 6 à 60, de 8,9 à 129, de 3,5 à 49, de 9,1 à 49 et de 8,6 à 125 mg.g<sup>-1</sup> respectivement pour les billes AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC, AS/PVA/CC.

### 3.3.5 Modélisation des cinétiques de sorption

Plusieurs modèles cinétiques sont proposés pour mieux comprendre le comportement sorbant/sorbat et examiner les mécanismes contrôlant la sorption.

Ces modèles s'avèrent particulièrement très utiles à cause de leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

Dans notre cas, les données expérimentales de la sorption du PCP ont été examinées en utilisant les modèles de premier ordre, du pseudo second ordre et celui de diffusion.

Tous ces modèles dépendent des réactions de sorption et en particulier de la diffusion intraparticulaire.

#### 3.3.5.1 Modèle pseudo-premier et pseudo-second ordre

Les résultats de la modélisation des données expérimentales des cinétiques de sorption à différentes concentrations sont présentés dans le Tableau 3.4.

Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation sont obtenus par la méthode de régression non linéaire.

Tableau 3.4 : Paramètres cinétiques de sorption du PCP obtenu par les modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre à différentes concentrations.

Classe	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Modèle du pseudo-premier ordre		Modèle du pseudo-second ordre	
		K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
AS	1	0,006	0,91	0,001	0,85
	5	0,003	0,87	0,001	0,95
	10	0,009	0,98	0,002	0,85
	13	0,003	0,98	0,011	0,96
AS/EC	1	0,005	0,99	0,001	0,98
	5	0,006	0,98	0,007	0,96
	10	0,007	0,97	0,001	0,97
	13	0,008	0,98	0,008	0,86
AS/PVA	1	0,006	0,94	0,001	0,92
	5	0,005	0,90	0,001	0,89
	10	0,005	0,91	0,001	0,80
	13	0,006	0,96	0,016	0,85
AS/CC	1	0,015	0,91	0,001	0,98
	5	0,010	0,92	0,017	0,96
	10	0,013	0,91	0,022	0,86
	13	0,014	0,90	0,020	0,81
AS/PVA/CC	1	0,011	0,92	0,001	0,90
	5	0,008	0,85	0,002	0,94
	10	0,011	0,87	0,001	0,75
	13	0,011	0,81	0,029	0,85

L'utilisation des deux modèles cinétiques dans le traitement des données cinétiques expérimentales a permis d'aboutir aux résultats suivants :

**Modèle pseudo premier ordre**

$0,87 < R^2 < 0,98$  pour les billes d'AS

$0,97 < R^2 < 0,99$  pour les billes d'AS/EC

$0,90 < R^2 < 0,96$  pour les billes d'AS/PVA

$0,90 < R^2 < 0,92$  pour les billes d'AS/CC

$0,81 < R^2 < 0,92$  pour les billes d'AS/PVA/CC

**Modèle pseudo second ordre**

$0,85 < R^2 < 0,96$  pour les billes d'AS

$0,86 < R^2 < 0,98$  pour les billes d'AS/EC

$0,80 < R^2 < 0,92$  pour les billes d'AS/PVA

$0,81 < R^2 < 0,98$  pour les billes d'AS/CC

$0,75 < R^2 < 0,94$  pour les billes d'AS/PVA/CC

D'après les résultats du Tableau 3.4, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo premier ordre sont très proches de 1 en comparaison au modèle de pseudo second ordre. Ceci montre donc que les cinétiques de sorption sont parfaitement décrites par le modèle cinétique de pseudo premier ordre.

Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du PCP exprime un processus de diffusion contrôlée puisqu'il suit l'équation du pseudo-premier ordre.

**3.3.5.2 Modèle de diffusion**

Weber et Moris, (1967) [225] ont proposé des approches basés sur des techniques pour identifier les mécanismes impliqués dans la sorption.

A partir des données expérimentales exploitées sous forme graphique  $Q_t = f(t^{1/2})$ , les courbes apparaissent linéaires lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans les phénomènes de rétention des molécules de PCP. Le passage de la droite par l'origine indique que la vitesse de diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de l'interaction.

Les tracés de  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  relatifs à la sorption du PCP sont présentés sur la Figure 3.19.

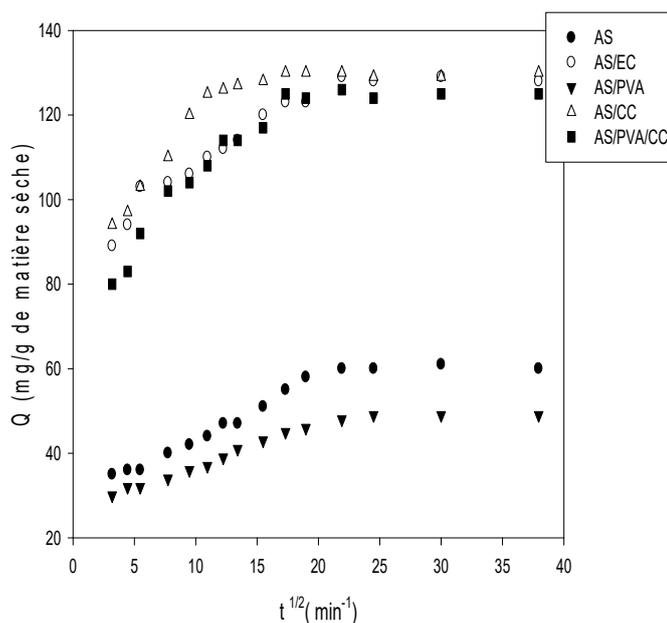


Figure 3.19 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire dans la sorption du PCP sur les différentes billes gélifiées étudiées.

D'après ces résultats il apparaît que le processus de diffusion est réparti généralement sur les trois étapes suivantes:

- La première partie plus nette est due à la *diffusion externe* sur la surface (transfert de masse externe).
- La deuxième étape relative à la sorption progressive à la surface est attribuée à la diffusion intraparticulaire du sorbat.
- La troisième étape finale de l'équilibre concerne la *diffusion intra-particulaire* qui se ralentit en raison des faibles concentrations de la solution.

Comme toutes ces droites ne passent pas par l'origine, nous pouvons donc conclure que les diffusions impliquées dans les processus cinétiques ne constituent pas, à elles seules, l'étape limitante [226].

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, la diffusion du PCP dans les billes a été réétudiée en utilisant la théorie de Crank [227].

Les tracés de  $\ln(1 - Q_t/Q_e)$  en fonction de  $t$  pour toutes les classes de billes sont présentés sur l'APPENDICE (O) [228].

Tableau 3.5 : Valeurs des coefficients effectifs de diffusion ainsi que ceux de film.

Classe de billes	$K_d$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ )	$R^2$	$D_f$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). $10^{-6}$	$D_p$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). $10^{-6}$
AS	0,901	0,83	2,87	2,11
AS/EC	1,171	0,79	3,80	4,6
AS/PVA	0,641	0,85	1,1	2,11
AS/CC	1,32	0,65	4,91	5,08
AS/PVA/CC	1	0,69	3,14	4,23

Au vu des résultats obtenus et comme toutes les droites ne passent pas par l'origine, la rétention des molécules de PCP sur les sites actifs des différentes billes devient très complexe. Elle pourrait se faire avec les deux mécanismes suivants:

- Diffusion par film,
- Diffusion intraparticulaire.

Arrivés à ce stade, il apparait clairement que :

- La majorité des billes composites poreuses présentent des constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire élevées dans l'ordre séquentiel suivant : AS/PVA, AS, AS/PVA/CC, AS/EC, AS/CC avec des constantes de diffusion égales respectivement à:  $0,641 < 0,901 < 1 < 1,171 < 1,32 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ .
- Les vitesses de sorption sont plus faibles pour les billes AS et AS/PVA
- Pour toutes les classes de billes  $D_p \sim D_f$
- Les valeurs du coefficient effectif de diffusion  $D_p$  augmentent avec l'augmentation de la porosité dans les formulations des billes composites dans l'ordre séquentiel suivant : AS/PVA, AS, AS/PVA/CC, AS/EC, AS/CC de 2,11 à 5,08  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
- Les billes composites renforcées par des chaînes polymériques de PVA limitent et gênent la diffusion des molécules de PCP vers les sites actifs de ces billes.

### 3.3.6 Isothermes de sorption

La Figure 3.20 présente les isothermes de sorption du PCP sur les différentes classes de billes préparées :

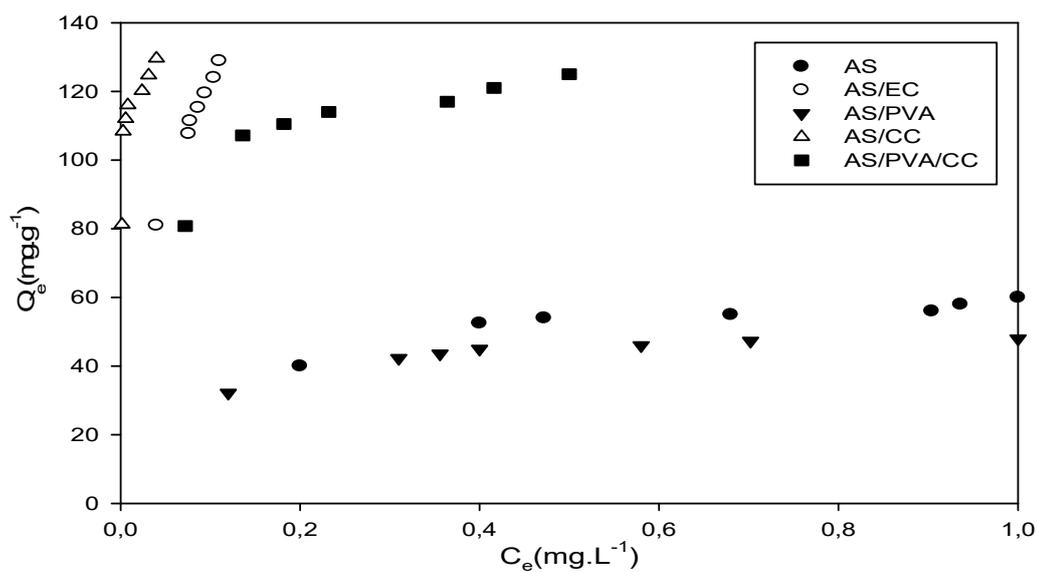


Figure 3.20 : Isothermes de sorption du PCP sur les différentes billes gélifiées à pH = 6 et  $C_0=13 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Au vu des résultats obtenus, il apparaît que l'évolution de la quantité sorbée  $Q_e$  en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre  $C_e$ , montre clairement que le maximum de sorption du PCP est réalisé par les billes gélifiées poreuses de type AS/CC, AS/EC et AS/PVA/CC avec des quantités sorbées allant de 80 à 129,9  $\text{mg.g}^{-1}$ , 80 à 128,8  $\text{mg.g}^{-1}$  et 80 à 125  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement.

### 3.3.6.1 Modélisation des isothermes de sorption

Les données relatives aux transformées linéaires des modèles d'isothermes de sorption de Langmuir et Freundlich sont représentés dans le Tableau 3. 6 suivant :

Tableau 3.6 : Paramètres liés aux modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes de sorption de PCP.

Modèle	Freundlich			Langmuir			
	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	1/n	$R^2$	$Q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_L$	$R_L$	$R^2$
AS	$4,81 \cdot 10^{-8}$	4,101	0,86	59	0,015	0,84	0,96
AS/EC	$2,57 \cdot 10^{-6}$	2,197	0,99	128	0,005	0,94	0,99
AS/PVA	$7,64 \cdot 10^{-9}$	4,732	0,89	48	0,019	0,80	0,99
AS/CC	$3,4 \cdot 10^{-17}$	7,044	0,76	129,5	0,076	0,50	0,92
AS/PVA/CC	$4,38 \cdot 10^{-10}$	4,273	0,85	125	0,007	0,92	0,96

Comme le montre le Tableau 3.6, les valeurs des constantes de chaque modèle indiquent que le modèle de Langmuir s'adapte le mieux aux processus de sorption du PCP sur les différentes classes de billes, avec des valeurs de coefficients de corrélation proches de l'unité (0,92-0,99).

Les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartenant au domaine de validité (entre 0 et 1) révèlent une sorption favorable. Ceci renforce la validité du modèle de Langmuir qui repose sur l'absence d'interactions entre les entités adsorbées sur des sites de même nature [43].

Le modèle de Langmuir relie  $K_L$  à l'affinité de PCP pour les sites de fixation des billes gélifiées. Dans notre cas, les valeurs de  $K_L$  indiquent que les affinités « Molécules du PCP/Billes gélifiées) restent relativement homogènes sur l'ensemble des matériaux sorbants sélectionnés.

Toutefois pour les billes à base (AS/EC), le modèle de Freundlich décrit convenablement les données expérimentales sorption, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 et une constante de Freundlich  $K_F$  représentant la capacité de sorption plus faible. Ceci indique donc une hétérogénéité de surface des billes composites poreuses due, probablement, à la présence de sites actifs relatifs aux constituants AS et EC.

Pour toutes les classes de billes étudiées, les coefficients  $1/n$  dépassent l'unité ( $1/n > 1$ ) et confirment, par là, le caractère physique des interactions dans les différents systèmes monocomposés simples étudiés.

## CONCLUSION

L'objectif primordial de cette présente étude est la structuration d'une nouvelle génération des billes gélifiées, hybrides et poreuses à base d'extrait de cactus destinées à la dépollution des eaux.

L'optimisation du protocole d'extraction du mucilage a permis d'augmenter le rendement d'extraction tout en conservant les propriétés fonctionnelles de l'extrait de cactus avec réduction du coût d'extraction.

Quatre grandes classes de billes gélifiées de types ((AS), (AS/EC), (AS/PVA), (AS/CC) et (AS/CC/PVA)) ont été préparées à l'aide un plan d'expérience pour lequel la matrice d'expérience est réalisée dans un ordre aléatoire par le module mode 6.

Les paramètres obtenus par le modèle utilisé le jugent exploitable, prédictible et intéressant.

L'application de ces classes de billes dans l'élimination du PCP par ce modèle statistique a donné une réponse sur la porosité des billes gélifiées obtenues par l'extrait qui se sont avérées efficaces au même titre que le composant CC.

L'analyse rhéologique a montré que les billes renforcées par les extraits EC présentent des comportements plus stables que celles renforcées par le PVA.

La caractérisation physicochimique des biocomposites à base d'AS/EC a montré qu'elles sont sphériques, relativement homogènes en tailles et se caractérisant par une bonne stabilité chimique sur une gamme de pH entre 3 et 10 et une bonne stabilité biologique sur une durée d'un mois.

Les images MEB des billes de type AS/EC montrent une bonne encapsulation des particules avec une structure plus ou moins hétérogène et rugueuse avec la présence de pores de différentes tailles.

Les spectres IRTF ont confirmé la présence plusieurs groupements fonctionnels et ont permis de mettre en évidence des interactions possibles entre l'alginate et l'extrait de cactus à travers la formation des liaisons d'hydrogène entre les groupements hydroxyles et carboxyles des agents AS et EC.

Les paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de sorbant, le pH, la concentration initiale du PCP et la taille des billes se sont avérés plus importants et essentiels dans les processus de sorption.

Les comportements cinétiques ainsi que les propriétés de sorption à l'équilibre du PCP sur les billes biocomposites ont permis d'optimiser les temps de contact à l'équilibre qui sont de 8 h, 6h, 10 h, 4 h et 5h respectivement pour les billes d'AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC et AS/PVA/CC.

Les capacités de sorption obtenues à l'équilibre sont de l'ordre de 60; 128,8; 49; 129,9 et 125 mg.g<sup>-1</sup> de matière sèche respectivement pour les classes d'AS, AS/EC, AS/PVA, AS/CC et AS/PVA/CC.

La sorption du PCP est favorisée aux pH  $\leq 9$  pour toutes les classes de billes.

La modification de la taille des billes semble n'avoir aucun effet sur les capacités de sorption ce qui indiquerait que la structure interne du gel est identique quel que soit la taille des particules.

Les résultats de modélisation ont montré que les cinétiques de sorption sont du pseudo premier ordre avec l'implication de la diffusion intraparticulaire.

La rétention des molécules de PCP sur les sites actifs des différentes billes gélifiées reste très complexe et s'effectue, à la fois, avec la diffusion par film (sur la surface) et la diffusion intraparticulaire (dans les pores).

Les billes composites renforcées par des chaînes polymériques de PVA limitent et gênent la diffusion des molécules de PCP vers les sites actifs de ces billes.

Les propriétés de sorption à l'équilibre de tous les sorbants gélifiés ont été analysées en construisant des isothermes de sorption qui ont permis d'identifier les mécanismes de sorption.

Il a été montré que le modèle de Langmuir est parfaitement adaptable dans la description de la sorption du PCP sur les différentes classes de billes.

Pour les billes composites (AS/EC), le modèle de Freundlich s'est avéré satisfaisant à cause de l'hétérogénéité des sites d'interactions.

Les billes composites renforcées poreuses par les extraits EC manifestent de fortes affinités dans l'élimination du PCP et confirment donc les bonnes aptitudes de sorption de ce nouveau biomatériau ainsi que sa stabilité chimique et physique.

## PERSPECTIVES

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

- Etude de l'adsorption en mode dynamique (continue), en lit fixe ou en lit fluidisé.
- Étude de l'effet de certains paramètres pouvant influencer le phénomène d'adsorption tels que : la température, la compétition avec d'autres polluants en solution.
- Etude de l'efficacité des billes vis – à vis l'élimination d'autres composés inorganiques ou métaux lourds afin de développer de nouvelles applications dans le domaine de la dépollution des eaux.
- Etude du comportement de ces nouvelles billes composites dans des systèmes multicomposés plus complexes d'abord en mode discontinu puis en mode continu.
- Etude de la régénération (désorption) des billes par l'acide, un solvant ou autre.

## REFERENCES

- [1] Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B., Katthain, R., Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*), *Food Hydrocoll.*, V.14 (2000), 417-424, [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00015-1).
- [2] Otálora, M. C., Carriazo, J. G., Iturriaga, L., Nazareno, M. A., Osorio, C., Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*Opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents, *Food Chem.*, V.187, (2015), 174-181 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.090>.
- [3] Kalegowda, P., Chauhan, A. S., Nanjaraj, Urs. S. M., *Opuntia dillenii* (Ker-Gawl) Haw cladode mucilage: Physico-chemical, rheological and functional behavior, *Carbohydr. Polym.*, V.157, (2017), 1057-1064, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.070>.
- [4] Majdoub, H., Roudesli, S., Picton, L., Le Cerf, D., Muller, G., Grisel, M., Prickly pear nopals pectin from *Opuntia ficus-indica* physico-chemical study in dilute and semi-dilute solutions, *Carbohydr. Polym.*, V.46, (2001), 69-79, [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00284-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00284-8).
- [5] Koubala, B. B., Kansci, G., Mbome, L. I., Crépeau, M-J., Thibault, J-F., Ralet, M-C., Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels, *Food Hydrocoll.*, V.22, (2008), 1345-1351, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.07.005>.
- [6] Bayar, N., Kriaa, M., Kammoun, R., Extraction and characterization of three polysaccharides extracted from *Opuntia ficus indica* cladodes, *Inter. J. Biological Macromol.*, V. 92, (2016), 441-450, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.042>.
- [7] Lefsih, K., Delattre, C., Pierre, G., Michaud, P., Aminabhavi, T.M., Dahmoune, F., Madani, K., Extraction, characterization and gelling behavior enhancement of pectins from the cladodes of *Opuntia ficus indica*, *Inter. J. Biological Macromol.*, V.82, (2016), 645-652, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.046>.
- [8] Díaz-Rojas, E. I., Pacheco-Aguilar, R., Lizardi, J., Argüelles-Monal, W., Valdez, M., Rinaudo, A. M., Goycoolea, F. M., Linseed pectin: gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil, *Food Hydrocoll.*, V.18, (2004), 293-304, [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00085-7).

- [9] Yang, W., Wang, Y., Li, X., Yu, P., Purification and structural characterization of Chinese yam polysaccharide and its activities, *Carbohydr. Polym.*, V.117,(2015), 1021-1027, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.082>.
- [10] Guadarrama-Lezama, A. Y., Castaño, J., Velázquez, G., Carrillo-Navas, H., Alvarez-Ramírez, J., Effect of nopal mucilage addition on physical, barrier and mechanical properties of citric pectin-based films. , *J. Food Sci. Technol.*, V.55, (2018), 3739–3748, <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3304-x>
- [11] Rivera-Corona, J. L., Rodríguez-González, F., Rendón-Villalobos, R., García-Hernández, E., Solorza-Feria, J., Thermal, structural and rheological properties of sorghum starch with cactus mucilage addition, *LWT - Food Sci. Technol.*, V.59, (2014), 806-812, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.06.011>.
- [12] Gheribi, R., Gharbi, M. A., El Ouni, M., Khwaldia, K., Enhancement of the physical, mechanical and thermal properties of cactus mucilage films by blending with polyvinyl alcohol, *Food Packaging and Shelf Life*, V.22,(2019), 100386, <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100386>.
- [13] Otálora, M. C., Gómez Castaño, J. A., Wilches-Torres, A., Preparation, study and characterization of complex coacervates formed between gelatin and cactus mucilage extracted from cladodes of *Opuntia ficus-indica*, *LWT*, V.112, (2019), 108234, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.06.001>.
- [14] Shahbazi, Y., The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and *Ziziphora clinopodioides* essential oil as biodegradable materials for active food packaging, *Inter. J. Biological Macromol.*, V.99, (2017), 746-753, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.065>.
- [15] Monjazebe Marvdashti, L., Koocheki, A., Yavarmanesh, M., *Alyssum homolocarpum* seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties, *Carbohydr. Polym.*, V.155, (2017), 280-293, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.123>.
- [16] de Campo, C., Dick, M., Pereira dos Santos, P., Haas Costa, T. M., Paese, K., Stanisçuaski Guterres, S., de Oliveira Rios, A., Hickmann Flôres, S., Zeaxanthin nanoencapsulation with *Opuntia monacantha* mucilage as structuring material:

Characterization and stability evaluation under different temperatures, *Colloids and Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, V.558, (2018), 410-421,

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.009>.

[17] Otálora, M. C., Carriazo, J. G., Osorio, C., Azucena Nazareno, M., Encapsulation of cactus (*Opuntia megacantha*) betaxanthins by ionic gelation and spray drying: A comparative study, *Food Res. Inter.*, V.111, (2018), 423-430,

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.058>.

[18] Ribeiro, J. S., Veloso, C. M., Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: A review, *Food Hydrocoll.*, V.112, (2021), 106374,

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106374>.

[19] Eghbal, N., Choudhary, R., Complex coacervation: Encapsulation and controlled release of active agents in food systems, *LWT*, V.90, (2018), 254-264,

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.036>.

[20] Anal, A. K., Singh, H., Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery, *Trends in Food Sci. & Technol.*, V.18, (2007), 240-251, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.01.004>.

[21] Ely, A., Baudu, M., Kankou, M. O. S. O., Basly, J-P., Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads, *Chem. Eng. J.*, V.178, (2011), 168-174 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.040>.

[22] Yang, F., Liu, H., Qu, J., Chen, J-P., Preparation and characterization of chitosan encapsulated *Sargassum* sp. biosorbent for nickel ions sorption, *Bioresour. Technol.*, V.102, (2011), 2821-2828, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.038>.

[23] Gupta, A., Yunus, M., Sankararamkrishnan, N., Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, *Chemosphere*, V.86, (2012), 150-155,

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.003>.

- [24] Nguyen, C. T., Vu, M. Q., Phan, T.T., Vu, T. Q., Vo, Q.A., Bach, G. L., Novel pH-Sensitive Hydrogel Beads Based on Carrageenan and Fish Scale Collagen for Allopurinol Drug Delivery, *Polym Environ.*, V.28, (2020), 1795–1810, <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01727-6>
- [25] Baigorria, E., Cano, L. A., Sanchez, L. M., Alvarez, V.A., Ollier, R. P., Bentonite-composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices, *Environ. Nanotechnol. Monitoring Manag.*, V.14, (2020), 100364, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100364>.
- [26] Li, B., Zhang, Q., Pan, Y., Li, Y., Huang, Z., Li, M., Xiao, H., Functionalized porous magnetic cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beads prepared from ionic liquid for removal of dyes from aqueous solution, *Inter. J. Biological Macromol.*, V.163, (2020), 309-316, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.280>.
- [27] Chabane, L., Cheknane, B., Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution, *Chem. Eng. Res. Des.* V.120, (2017), 291-302, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.12.014>.
- [28] Rahali, A., « Effet de divers biomatériaux d'encapsulation sur la survie de certaines bactéries lactiques d'intérêt aux hostilités digestives simulées » Mémoire de Magister en Sciences Agronomiques, (2014).
- [29] Díaz-Rojasa, E.I., Pacheco-Aguilara, R., Lizardia, J., Arguelles-Monalb, W., Valdezc, M.A., Rinaudod, M., Goycooleaa, F.M., « Linseed pectin: gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil » *Food Hydrocolloids*, V.18, (2004), 293–304.
- [30] Pereira Camelo, S.R., « Encapsulation de molécules hydrophobes par des structures bi-gels générées par prilling : relation structure-propriétés » Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi Carmaux, (2015), Français, ffnNT : 2015EMAC0002ff. fftel- 01178199f.
- [31] Mathieu, C., « Le dioxyde de carbone supercritique : un fluide prometteur dans la formulation pharmaceutique », *Sciences pharmaceutiques*, (2012), ffhal-01733931f.
- [32] Vallée, F., « Synthèse et caractérisation d'un hydrogel d'alginamide pour la régénération de voies nerveuses lésées au sein du Système Nerveux Central chez le rat ».

Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2007), Français. ffNNT : 2007INPL110Nff. fftel-01752836f.

[33] Barthès Biesel, D., Leclerc, E., Conception et réalisation d'un système microfluidique pour la production de gouttes calibrées et leur encapsulation, Mémoire de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, (2009).

[34] Guery, J., Emulsions double cristallisables: stabilité, encapsulation et réglage, Mémoire de Doctorat, Université Paris VI France, (2006).

[35] de Vos, P., Faas, M.M., Strand, B., et Calafiore, R., « Alginate-based microcapsules for immunoisolation of pancreatic islets », *Biomaterials*, V. 27, no. 32, (nov. 2006), 5603-5617.

[36] Lianli, Y., Xiaoyan, M., Naini, G., « Sodium alginate/Na<sup>+</sup>-rectorite composite microspheres: Preparation, characterization, and dye adsorption », *Carbohydrate Polymers*, V.90, (2012), 853– 858.

[37] Prisca, D., « Système intégré pour l'encapsulation monocouche de cellules », mémoire de doctorat, l'École Doctorale EDISCE, 2012.

[38] Zhang, J., Daubert, C.R. and Foegeding, E.A., “A proposed strain-hardening mechanism for alginate gels”, *J. Food Eng.*, V. 80, (2007), 157 – 165.

[39] Siva Kumar, N., Kalyani, S., Veere, M.B., Krishnaiah, A., « Biosorption of phenol and *o*-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads», *Journal of Hazardous Materials*, V.162, (2009), 482–489.

[40] Vincent, R., « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », *Matériaux*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2008).

[41] Lulu, Z., « Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate ou d'Hydroxydes Double Lamellaire intégrés dans un gel d'alginate », *Sciences de la Terre*, Université de Limoges, (2016), Français NNT: 2016LIMO010.

- [42] Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P.A. and Li, L., "Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate", *J. Phys. Chem.*, V. B 111, (2007), 2456–2462.
- [43] Ely, A., « Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux », Thèse, (2010), Université de Limoges.
- [44] Velings, N. M. et Mestdagh, M. M., « Polymer Gels and Networks », (1995), 3(3): 311-330.
- [45] Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J. et Rinaudo. M, *Biomaterials*, (1999), 20(15): 1427-1435.
- [46] Dongbei, W., Jing, Z., Ling, Z., Qingsheng, W., Yuhui, Y., « Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate bead », *Hydrometallurgy*, V.101, (2010), 76–83.
- [47] Aboul-Hrouz1, S., Oumam, M., Barakat, A., Solhy, A., Zahouily, M., « Propriétés adsorbantes des billes de lignine: application au traitement des eaux usées (Adsorbent properties of lignin beads: application to wastewater treatment) », *Mater. Environ. Sci.*, V.5(S1), (2014), 2198-2204.
- [48] Lupo, B., Maestro, A., Gutierrez, J.M. and Gonzalez, C., "Characterization of alginate beads with encapsulation cocoa extract to prepre functional food: Comparison of two gelation mechanisms", *Food Hydrocolloids*, V.49, (2015), 25-34.
- [49] Fu, Y.C., Ho, M.L., S.C., Hsieh, H.S. and Wang, C.K., "Porous bioceramic bead prepared by calcium phosphate with sodium alginate gel and PE powder", *Materials Science and Engineering*, V. C 28, (2008), 1149-1158.
- [50] Charkhi, A. et Kazemeini, M., "Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties", *Powder Technology*, V.231, (2012), 1-6.
- [51] Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, M.S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E. and Hosseini-Bandegharai, H., "Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI), sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI)", *Chemical Engineering Journal*, V.160, (2010), 190-198.

- [52] Dwivedi, C., Kumar, A., Juby, K.A., Kumar M. Wattal, P.K. and Bajaj, P.N., "Preparation and evaluation of alginate-assisted spherical resorcinol-formaldehyde resin beads for removal of cesium from alkaline waste", *Chemical Engineering Journal*, V. 200-202, (2012), 491-498.
- [53] Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and El hadidy, H., "Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 68, (2014), 125-130.
- [54] Oladipo, A.A. et Gazi, M., "Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modeling using non linear regression technique", *Journal of Water Process Engineering*, V. 2, (2014), 43-52.
- [55] Barreca, S., Orechio, S. and Pace, A., "The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies", *Applied Clay Science*, V. 99, (2014), 220-228.
- [56] Lee, B.H., Li, B. and Guelcher, S.A "Gel Microstructure regulates proliferation and differentiation of MC3T3-E1 cells encapsulated in alginate beads", *Acta Biomaterialia*, V.8, (2012), 1693 – 1702.
- [57] El-Aassar, M.R., Hafez, E.E., El-Dee, N.M. and Foud, M.MG., "Microencapsulation of lectin anti-cancer agent and controlled release by alginate beads, biosafety approach", *International Journal of Biological Macromolecules*, V.69,(2014),88-94.
- [58] Boissière, M., Tourette, A., Devoisselle, J.M., Di Renzo, F.and Quignard, F., "Pillaring effects in macroporous carrageenan-silica composite microspheres", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 29, (2006), 109 – 116.
- [59] Hou, X., Wang X., Gao B. and Yang J. "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres", *Carbohydrate Polymers*, (2008).
- [60] Yiyang, Y., Jingquan, H. Guangping, H., Alfred, D., French, Y., Qi Qinglig, W., *Cellulose Nanofibers Reinforced Sodium Alginate-Polyvinyl Alcohol Hydrogels: Core-Shell Structure Formation and Property Characterization*, 1-4-2016.

- [61] Liuqing, Y., Yanfeng, L., Huaiyuan, H., Xinliang, J., Zhengfang, Y., Yingxia, M., Sidi, Z., « Preparation of novel spherical PVA/ATP composites with macroreticular structure and their adsorption», *Chemical Engineering Journal*, V.173, (2011), 446– 455.
- [62] Hassani, A., Soltani, R.D.C., Karaca, S. and Khataee, A., “Preparation of montmorillonite-alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 21, (2015), 1197-1207.
- [63] Soni, A., Tiwari, A. and Bajpai, A. K., “Removal of malachite green from aqueous solution using nano-iron oxide-loaded alginate microsphere: batch and column studies”, *Res Chem Intermed*, V.40, (2014), 931-930.
- [64] Lianli Yanga, Xiaoyan Ma b, Naini Guoa a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Teacher’ College, Xianyang, Shaanxi 712000, Department of Applied Chemistry, School of Science Northwestern Polytechnical University Xi’an, Shaanxi ,(18 June 2012).
- [65] Kuang, Y., Du, J., Zhou, R., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R., ”Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 447, (2015), 85-91.
- [66] Choi, J.W., Yang, K.S., Kim, D.J. and Lee, C.E.,” Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon”, *Current Applied Physics*, V.9, (2009), 694-697.
- [67] S. Peretz, O. Cinteza, « Removal of some nitrophenol contaminant using alginate gel beads, *Colloids Surf* », V. A 319, (2008), 165–172.
- [68] Nadavala S.K., Swayampakulaa, K., Boddub,V.M., Abburi, K., a Biopolymers and Thermophysical Laboratories, Department of Chemistry, Sri Venkateswara University, Tirupati, India Engineer Research & Development Centre- CERL, Champaign,USA, (21 May 2008).
- [69] Kim, T.Y. , Cho, S.Y., Kim, S.J., Adsorption equilibrium and kinetics of copper ions and phenol onto modified adsorbents, *Adsorption*, V. 17, (2011), 135–143.

[70] Deze, E.G., Papageorgiou, S.K., Favvas, E.P. and Katsaros, F.K., "Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption", *Chemical Engineering Journal*, V. 209, (2012), 537 – 546.

[71] Li, X., Li, Y. and Ye, Z., "Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 60 – 68.

[72] Ming, L., Yun-guo, L., Xin-jiang, H., Yue, B., Xiao-xia, Z., Ting-ting, L. and Hui, W., "Competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by Ca alginate immobilized activated carbon and *Saccharomyces cerevisiae*", *J. Cent. South Univ*, V.20, (2013), 2478–2488.

[73] Fiol, N., Escudero, C., Poch, J., Villaescusa I., « Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column», *Reactive & Functional Polymers*, 66, (2006), 795–807.

[74] Minh, V.X., Dung, K.T.T., Lan, P.T., Hanh, L.T.M. and Dung, N.T., "Study on Ni (II) adsorption by calcium alginate beads", *VJCH*, V.58, (2020), 358-363.

<https://doi.org/10.1002/vjch.2019000195>

[75] Nuket Tirtom, V., Dincer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Celik, A., "Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V.197, (2012), 379–386.

[76] Viswanathan, N., and Sy, M., "Selective sorption of fluoride using Fe (III) loaded carboxylated chitosan beads", *Journal of fluorine chemistry*, V.129.6, (2008), 503-509.

[77] Sujanaa, M.G.\*, Mishra b, A., Acharyaa, B.C., « Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies » *Applied Surface Science*, V. 270, (2013), 767–776.

- [78] Hui, B., Zhang, Y. and Ye, L., "Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal", *Chemical Engineering Journal*, V.235, (2014), 207-214.
- [79] Phuong, N.T.K., "Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V.2, (2014), 1082-1087.
- [80] Benbettaieb, N., « Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application » UMR A 102-02 Procédés Alimentaires et Microbiologiques, Université de Bourgogne-AgroSup-Dijon, (2015).
- [81] Kumar, M., Tamilarasan, R. and Sivakumar. V., "Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies", *Carbohydrate Polymers*, V.98 (2013), 505-513.
- [82] Meng, X., Xianming, Z., Mingyang, D., Yingying, W., Aizhong D., Junfeng, D., « The adsorption of Cs from wastewater using Lithium-modified montmorillonite + caged in calcium alginate beads », (2018), doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.129.
- [83] Kim, H.S., Lee, C.G. and Lee, E.Y., "Alginate Lyase: Structure, Property, and Application", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, V. 16, (2011), 843-851.
- [84] Kim, T.Y., Cho, S.Y. and Kim, S.J., "Adsorption equilibrium and kinetics of copper ions and phenol onto modified adsorbents", *Adsorption*, V. 17, (2011), 135-143.
- [85] Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., Malika, E. and Salonen, A., "physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads", *Carbohydrate Polymer*, V.93, (2013), 291 – 299.
- [86] Serrano, D.P., Grieken, R., Melgares, A.M. and Moreno, J., "Synthesis of hard mesoporous macro-spheres with silicate and aluminosilicate compositions", *Journal of Porous Material*, V. 17, (2010), 387 – 397.
- [87] Peretz, S., Anghel, D.F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C. and Zgherea, G., "Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads", *Polymer Bulletin*, V. 72, n° 12, (2015), 3169 – 3182.

- [88] Deze, E.G., Papageorgiou, S.K., Favvas, E.P. and Katsaros, F.K., “Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption”, *Chemical Engineering Journal*, V.209, (2012), 537 – 546.
- [89] Li, X., Li, Y. and Ye, Z., “Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution”, *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 60 – 68.
- [90] Zhang, K., Xu, Y., Hua, X., Han, H., Wang, J., Wang, J., Liu, Y., and Liu, Z. “An intensified degradation of phenanthrene with macroporous alginate–lignin beads immobilized *Phanerochaete chrysosporium*”. *Biochem. Eng. J.*, (2008).
- [91] Wei, X., Yucui, L., Bin, X., Yingying, L., Yong, Z.X., Junxiang, J., Mineralized calcium carbonate/ xanthan gum microspheres for lysozyme adsorption, *Biomac.*, (2018).
- [92] Neubauer, M.P., Poehlmann, M. and Fery, A., “Microcapsule mechanics: From stability to function”, *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 207, (2014), 65 –80.
- [93] Yap, S.F., Adams, M., Seville, J. and Zhang, Z., “Understanding the Mechanical Properties of Single Micro-Particles and Their Compaction Behaviour”, *China Part I Cuology*, V. 4, n° 1, (2006), 35 – 40.
- [94] Thomas, C.R., Zhang, Z. and Cowen, C., “Micromanipulation measurements of biological materials”, *Biotechnology Letters*, V. 22, (2000), 531 – 537.
- [95] Roffiaen, E., *Traité théorique et pratique sur la résistance des matériaux dans les constructions*, Félix Oudart, (1858), <http://lib.ugent.be/catalog/bkt01:000201399>.
- [96] Landau, L. D. and Lifshits, E. M., "Theoretical physics, vol. 7: Theory of elasticity", Science, Moscow, Main editorial board for physical and mathematical literature, (1987).
- [97] Treloar, L.R.G., “*The Physics of Rubber Elasticity*”, Oxford, Clarendon Press, (1975), 310, ([ISBN 978-0-19-851355-1](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198513551)).
- [98] Curtis, A.R., Palin, W.M., Fleming, G.J.P., Shortall, A.C.C. and Marquis, P.M., “The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler

particles and agglomerates using a micromanipulation technique dental materials”, V. 25, (2009), 180 – 187.

[99] Hu, J., Chen, H.Q. and Zhang, Z., “Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self-healing materials”, *Materials Chemistry and Physics*, V. 118, (2009), 63 – 70.

[100] Qin, X.H., Wang, X., Rottmar, M., Nelson, B.J., Maniura-Weber, K., Near-Infrared Light-Sensitive Polyvinyl Alcohol Hydrogel Photoresist for Spatiotemporal Control of Cell-Instructive Microenvironments, *Adv. Mater.*, V.30 (10), (2018), 1705564, <http://doi.org/10.1002/adma.201705564>.

[101] Qin, X.H., Labuda, K., Chen, J., Hruschka, V., Khadem., A., Liska, R., Redl, H., Slezak, P., Development of Synthetic Platelet-Activating Hydrogel Matrices to Induce Local Hemostasis, *Adv. Funct. Mater.*, V. 25 (42), (2015), 6606-6617, <http://doi.org/10.1002/adfm.201501637>.

[102] Nuttelman, C.R., Henry, S.M., Anseth, K.S., Synthesis and characterization of photocrosslinkable, degradable poly (vinyl alcohol)-based tissue engineering scaffolds, *Biomaterials*, 23(17), (2002), 3617-3626, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00093-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00093-5).

[103] Zheng, Q., Cai, Z., Gong, S., Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents, *J Mater. Chem.*, V. A 2 (9), (2014), 3110-3118, <http://doi.org/10.1039/C3TA14642A>.

[104] Daubert, C.R. and Foegeding, E.A., Rheological principles for food analysis. In: *Food Analysis*, (Nielsen, S.S.), Aspen Publishers, Gaithersburg, chap., V.34, (1998), 551-569.

[105] Steffe, J.F., *Rheological methods in food process engineering*, 2nd edition. East Lansing, MI, USA, (1996).

[106] Morris, E.R., Polysaccharide Rheology and in-mouth perception, In: *Food polysaccharides and their applications*, (S. Alistar), Marcel Dekker Inc., New York, USA, chap. 16, (1995), 517-546.

[107] Sáenz, C., “Processing technologies: an alternative for cactus pear (*Opuntia* spp) fruits and cladodes”, *J. Arid Environ.*, V.46, (2000), 209–225.

- [108] Nharingo, T. et Moyo, M., “Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters. A critical review, *Journal of Environmental Management*, V. 166, (2016), 55-72
- [109] Betatache, H., Aouabed, A., Drouiche, N., Lounici, H., Conditioning of sewage sludge by prickly pear Cactus (*Opuntia ficus-indica*) juice, *Ecol. Eng.*, V. 70, (2014), 465-469.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.06.031> .
- [110] Saravanakumar, A., Ganesh, M., Peng, M.M., Aziz, A.S., Jang, H.T., Comparative antioxidant and antimycobacterial activities of *Opuntia ficus-indica* fruit extracts from summer and rainy seasons, *Front. Life Sci.*, V. 8, (2015), 182-191.  
<http://dx.doi.org/10.1080/21553769.2015.1028655> .
- [111] Mattheaus, B., EOzcan, M.M., Habitat effects on yield, fatty acid composition and tocopherol contents of prickly pear (*Opuntia ficus-indica* L.) seed oils. *Sci. Hortic.*, V. 131, 9598, (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2011.09.027>.
- [112] Osuna-martínez, U., Reyes-esparza, J., Rodríguez-fragoso, L., Cactus (*Opuntia ficus-indica*): a review on its antioxidants properties and potential pharmacological use in chronic diseases. *Nat. Prod. Chem. Res.*, V. 2, (2014), 2-9. <http://dx.doi.org/10.4172/2329-6836.1000153>.
- [113] Abdel-Hameed, E.S.S., Nagaty, M.A., Salman, M.S., Bazaid, S.A., “Phytochemicals, nutritionals and antioxidant properties of two prickly pear Cactus cultivars (*Opuntia ficus-indica* Mill.) growing in Taif, KSA”, *Food Chem.*, V. 160, (2014), 31-38.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.060>.
- [114] Leo-Martínez, F.M., Méndez-Lagunas, L.L., Rodríguez-Ramírez, J., Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): effects on powder properties and characterization, *Carbohydr. Polym.*, V. 81, (2010), 864-870.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.061>.
- [115] Spano, D., Pintus, F., Pes, R., Medda, R., Floris, G., Purification and characterization of a soluble nucleotide pyrophosphatase/phosphodiesterase from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruits, *Food Res. Int.*, V. 44, (2011), 2264-2270.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.09.005>.

- [116] Finti, A.E.L., Boullani, R.E.L., Fallah, M., Msanda, F., Mousadik, A.E.L., Assessment of some agro-technological parameters of Cactus pear fruit (*Opuntia ficus indica*.) in Morocco cultivars, *J. Med. Plants Res.*, V.7, (2013), 2574-2583.  
<http://dx.doi.org/10.5897/JMPR12.1236> .
- [117] Nobel, P.S. *Los incomparables agaves y cactus*, Ed. Trillas, Mexico, (1998).
- [118] Park, E.H., Kahng, J.H., Lee, S.H., Shin, K.H., An anti-inflammatory principle from cactus, *Fitoterapia*, V. 72, (2001), 288-290
- [119] Frati, A.C., Jiminez, E., Ariza, C.R., “Hypoglycemic effect of *Opuntia ficus-indica* in Non-Insulin-dependent Diabetes Mellitus patients”, *Phytotherapy Research*, V. 4 (5), (1990), 195-197.
- [120] Galati, E.M., Mondello, M.R., Giufferida, D., Dugo, G., Miceli, N., Pergolizzi, S., Taviano, M.F. Chemical characterization and biological effects of Sicilian *Opuntia ficus indica* (L.) Mill. Fruit juice: antioxidant and antiulcerogenic activity. *J. Agric. Food Chem.*, V. 51, (2003), 4903–4908
- [121] Dok-Go, H., Lee, K.H., Kim, H.J., Lee, E.H., Song, J.L.Y., Lee, Y.H., Jin, C. *et al.*, Neuroprotective effects of antioxidative flavonoid, quercetin, (1)-dihydroquercetin and quercetin 3-methyl ether, isolated from *Opuntia ficus-indica* var. saboten, *Brain Research*, V. 965, (2003), 130–136.
- [122] Kim, J.H., Park, S.M., Ha, H.J., Moon, C.J., Shin, T.K., Kim, J.M., Lee, N.H. *et al.*, *Opuntia ficus-indica* attenuates neuronal injury in vitro and in vivo models of cerebral ischemia, *Journal of Ethnopharmacology*, V. 104 , (2006), 257–262.
- [123] Sáenz, C., Sepúlveda, E. and Matsuhira, B., *Opuntia spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives*. *Journal of Arid Env.*, V. 57(3), (2004), 275-290.
- [124] McGarvie, D. and Parolis, P.H., *Methylation analysis of the mucilage of Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Research*, V. 88, (1981), 305-314.
- [125] McGarvie, D. and Parolis, P.H., *The acid-labile, peripheral chains of the mucilage of Opuntia ficus indica*. *carbohydrate Research*, V. 94, (1981), 57-65.
- [126] Barka, N., Ouzaout, K., Abdennouri, M., El Makhfouk, M., Dried prickly pear Cactus (*Opuntia ficus-indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, V. 44, (2013), 52-60.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.007>.

- [127] Kazi, T., Virupakshi, A., Treatment of tannery wastewater using natural coagulants., *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, V. 2, (2013), 4061-4068.
- [128] Shilpa, B.S., Girish, P., Akanksha, Kavita, Girish, P., Evaluation of Cactus and hyacinth bean peels as natural coagulants. *Int. J. Chem. Environ. Eng.*, 3, (2012), 187-191.
- [129] Fernandez-Lopez, J.A., Angosto, J.M., Avil\_es, M.D., 2014. Biosorption of hexavalentchromium from aqueous medium with *Opuntia* biomass. *Sci. World J.* <http://dx.doi.org/10.1155/2014/670249>.
- [130] Jadhav, M.V., Mahajan, Y.S., “Assessment of feasibility of natural coagulants in turbidity removal and modelling of coagulation process”, *Desalin. Water Treat.*, V. 52, (2014), 5812-5821. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.816875>.
- [131] Vishali, S., Karthikeyan, R., “Cactus *Opuntia* (*ficus-indica*): an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent”, *Desalin. Water Treat.*, (2014), 1-9. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.945487>.
- [132] Miller, S.M., Fugate, E.J., Craver, V.O., Smith, J.A., Zimmerman, J.B., Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, V. 42, (2008), 4274-4279.
- [133] Gebrekidan, A., Nicolai, H., Vincken, L., Mekone, T., Asmelash, T., Dejenie, T., Zerabruk, S., Gebrehiwet, K., Hans, B., Deckers, J., Luis, P., Meester, L.D., van Der Bruggen, B., “Pesticides removal by filtration over Cactus pear leaves: a cheap and natural method for small-scale water purification in semi-arid regions”, *CLEAN-Soil Air Water*, V. 41, (2013), 235-243. <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201200042> .
- [134] Mounir, B., Abdeljalil, Z., Abdellah, A., “Evaluation of the effect of age of cladode and solvent on yield of mucilage and pectin from Cactus pads”, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, V. 5, (2014), 1446-1450.
- [135] Bouatay,F.,Mhenni,F., “Use of the Cactus cladodes mucilage (*Opuntia ficus indica*) as an eco-friendly flocculants: process development and optimization using stastical analysis”, *Int. J. Environ. Res.*, V. 8, (2014), 1295-1308.
- [136] Nharingo, T., Zivurawa, M.T., Guyo, U., “Exploring the use of Cactus *Opuntia ficus-indica* in the biocoagulation-flocculation of Pb(II) ions from wastewaters”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-015-0815-0>.

- [137] Nharingo, T., Muzondo, M.N., Madungwe, E., Chigondo, F., Guyo, U., Nyamunda, B., “Isotherm study of the biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *VignaSubterranea* (L.) Verdc hull”, *Int. J. Sci. Technol. Res.*, V. 2, (2013), 199-206.
- [138] Goycoolea, F.M. and Cárdenas, A., “*Pectins from Opuntia spp: A Short Review*”, *J. PACD*, (2003), 17-29.
- [139] McGarvie, D. and Parolis, P.H., “*The mucilage of Opuntia ficus indica*”, *Carbohydrate Research.*, V. 69, (1979), 171-179.
- [140] Fox, D.I., Pichler, T., Yeh, D.H., Alcantar, N.A., “Removing heavy metals in water: the interaction of Cactus mucilage and arsenate (As (V))”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 46, (2012), 4553-4559. <http://dx.doi.org/10.1021/es2021999>.
- [141] Rodríguez-González, S., Martínez-Flores, H.E., Chavez-Moreno, C.K., Macías-Rodríguez, L.I., Zavala-Mendoza, E., Garnica-Romo, M.G., Chacón-García, L., “Extraction and characterization of mucilage from wild species of *Opuntia*”, *J. Food Process Eng.*, V. 37, (2014), 285-292. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpe.12084>.
- [142] Sarı, A., Tuzen, M., “Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass”, *J. Hazard. Mater.*, V.164, (2009), 1004-1011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.002>.
- [143] Ishurd, O., Zgheel, F., Elghazoun, M., Elmabruk, M., Kermagi, A., Kennedy, J.F., Knill, C.J., “A novel (1-4)- $\alpha$ -D-glucan isolated from the fruits of *Opuntia ficus-indica* (L.)”, *Miller. Carbohydr. Polym.*, V. 82, (2010), 848-853. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.006>.
- [144] MejíasDíaz, K.D., Flores Reyes, T., Ponce Cabrera, L., Domínguez Sánchez, M., Arronte García, M., De Posada Piñan, E., “Characterization of laser-treated *Opuntia* using FT-IR spectroscopy and thermal analysis”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*, V. 112, (2013), 221-224. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-012-7308-5>.
- [145] Singha, B., Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., “Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents FTIR studies”, *J. Environ. Prot.*, V. 2, (2011), 729-735. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2011.26084>.

[146] Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I., “Activated biochar derived from Cactus fibres-Preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions”, *Bioresour. Technol.*, V. 159, (2014), 460-464.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.073>.

[147] Wahab, M.A., Boubakri, H., Jellali, S., Jedidi, N., “Characterization of ammonium retention processes onto Cactus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis”, *J.Hazard.Mater*, (2012), 241-242,101-109.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.018>.

[148] Barka, N., Abdennouri, M., El, M., Qourzal, S., “Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried Cactus (*Opuntia ficus-indica*) cladodes”, *J. Environ. Chem. Eng.*, V.1, (2013), 144-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.008>.

[149] Prodromou, M., Pashalidis, I., “Copper (II) removal from aqueous solutions by adsorption on non-treated and chemically modified Cactus fibres”, *Water Sci. Technol.*, V. 68, (2013.), 2497-2504. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2013.535>.

[150] Pichler, T., Young, K., Alcantar, N., “Eliminating turbidity in drinking water using the mucilage of a common Cactus”, *Water Sci. Technol. Water Supply*, V. 12, (2012), 179-186. <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2012.126>.

[151] Hadjittofi, L., Pashalidis, I., “Uranium sorption from aqueous solutions by activated biocharfibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, V. 304, (2015), 897-904. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3868-5>.

[152] Kumar, R., Barakat, M.A., “Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized Cactus fruit peel”, *Chem. Eng. J.*, V. 226, (2013), 377-383. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.063>.

[153] Barrera, H., Urena-Núñez, F., Bilyeu, B., Barrera-Díaz, C., “Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*”, *J. Hazard. Mater*, V. 136, (2006), 846-853. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.021>.

[154] Pelaez-Cid, A.A., Tlalpa-Gal\_an, M.A., Herrera-Gonz\_alez, A.M., “Carbonaceous material production from vegetable residue and their use in the removal of textile dyes present in wastewater”, *Mater. Sci. Eng.*, V. 45, (2013), 1-4.

<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/45/1/012023>.

[155] Pelaez-Cid, A.A., Velázquez-Ugalde, I., Herrera-González, A.M., García-Serrano, J., “Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization”, *J. Environ. Manage*, V. 130, (2013), 90-97.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.059>.

[156] Saenz, C., Yoong, M., Figuerola, F., Chiffelle, I., Etevez, A.M., « Cactus pear cladodes powders as a source of dietary fibre: purification and properties”, *Int. J. Food Sci. Nutr.*, V. 63, (2012), 283-289. <http://dx.doi.org/10.3109/09637486.2011.624492>.

[157] Ribeiro, E.M.D.O., Silva, N.H.D., Lima Filho, J.L.D., Brito, J.Z.D., Silva, M.D.P.C.D., “Study of carbohydrates present in the cladodes of *Opuntia ficus-indica* (fodder palm), according to age and season”, *CienciaTecnol. Aliment*, V. 30, (2010), 933-939.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612010000400015>.

[158] Ennouri, M., Evelyne, B., Laurence, M., Hamadi, A., “Fatty acid composition and rheological behaviour of prickly pear seed oils”, *Food Chem.*, V. 93, (2005), 431-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.020>.

[159] Cejudo-Bastante, M.J., Chaalal, M., Louaileche, H., Parrado, J., Heredia, F.J., “Betain profile, phenolic content, and color characterization of different parts and varieties of *Opuntia ficus-indica*”, *J.Agric.Food Chem.*, V. 62, (2014), 8491-8499. <http://dx.doi.org/10.1021/jf502465g>.

[160] Dehbi, F., Hasib, A., Ouattmane, A., Elbatal, H., Jaouad, A., “Physicochemical characteristics of Moroccan prickly pear juice (*Opuntia ficus-indica* L.), *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, V. 4, (2014), 300-306.

[161] Contreras-Padilla, M., Rivera-Muñoz, E.M., Gutiérrez-Cortez, E., del López, A.R., Rodríguez-García, M.E., “Characterization of crystalline structures in *Opuntia ficus indica*”, *J. Biol. Phys.*, V. 41, (2015), 99-112. <http://dx.doi.org/10.1007/s10867-014-9368-6>

[162] Rodríguez-García, M.E., De Lira, C., Hernández-Becerra, E., Cornejo-Villegas, M.A., Palacios-Fonseca, A.J., Rojas-Molina, I., Reynoso, R., Quintero, L.C., Del-Real, A., Zepeda, T.A., Muñoz-Torres, C., “Physicochemical characterization of nopal pads

(*Opuntia ficus indica*) and dry vacuum nopal powders as a function of the maturation”, *Plant Foods Hum.Nutr.*, V. 62, (2007), 107-112. <http://dx.doi.org/10.1007/s11130-007-0049-5>

[163] Angulo-Bejarano, P.I., Martínez-Cruz, O., Paredes-L\_opez, O., “Phytochemical content, nutraceutical potential and biotechnological applications of an ancient Mexican plant: nopal (*Opuntia ficus-indica*)”, *Curr. Nutr. Food Sci.*, V. 10, (2014), 196-217.

[164] Kaur, M., Kaur, A., Sharma, R., “Pharmacological actions of *Opuntia ficus indica*: a review”, *J. Appl. Pharm. Sci.*, V. 2, (2012), 15-18. <http://dx.doi.org/10.7324/JAPS.2012.2703>.

[165] Adjeroud, N., Dahmoune, F., Merzouk, B., Leclerc, J.P., Madani, K., “Improvement of electrocoagulation electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntia ficus-indica* pad juice”, *Sep. Purif. Technol.*, V. 144, (2015), 168-176.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.018> .

[166] Fox, D.I., “Cactus Mucilage-Assisted Heavy Metal Separation: Design and Implementation”, (2011), 3.

[167] Medina-Torres, L., Vernon-Carter, E.J., Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzman, N.E., Herrera-Valencia, E.E., Calderas, F., Jim\_enez-Alvarado, R., “Study of the antioxidant properties of extracts obtained from nopal Cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes after convective drying”, *J. Sci. Food Agric.*, V. 91, (2011), 1001-1005. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.4271> .

[168] Hernandez-Urbiola, M.I., Contreras-Padilla, M., Perez-Torrero, E., Hernandez-Quevedo, G., Rojas-Molina, J.I., Cortes, M.E., Rodriguez-Garcia, M.E., “Study of nutritional composition of Nopal (*Opuntia ficus-indica* cv. Redonda) at different maturity stages”, *Open Nutr. J.*, V. 4, (2010), 1-6.

[169] Nadia, C., Hayette, L., Safia, M., Yasmina, M., Yasmina, H., Abderezak, T., “Physico-chemical characterisation and antioxidant activity of some *Opuntia ficus-indica* varieties grown in North Algeria”, *Afr. J. Biotechnol.*, V. 12, (2013), 299-307. <http://dx.doi.org/10.5897/AJB12.1946>.

- [170] El-Mostafa, K., Kharrassi, Y.El, Badreddine, A., Andreoletti, P., Vamecq, J., Saïd, M.H., Kebbaj, E., Latruffe, N., Lizard, G., Nasser, B., Cherkaoui-malki, M., Kebbaj, M., Latruffe, N., Lizard, G., Nasser, B., Cherkaoui-malki, M., «Nopal Cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a source of bioactive compounds for nutrition, health and disease », *Molecules*, V. 19, (2014), 14879-14901. <http://dx.doi.org/10.3390/>
- [171] Stintzing, F.C., Carle, R., “Cactus stems (*Opuntia* spp.): a review on their chemistry, technology, and uses”, *Mol. Nutr. Food Res.*, V. 49, (2005), 175-194. <http://dx.doi.org/10.1002/mnfr.200400071> .
- [172] Ginestra, G., Parker, M.L., Bennett, R.N., Robertson, J., Mandalari, G., Narbad, A., LoCurto, R.B., Bisignano, G., Faulds, C.B., Waldron, K.W., “Anatomical, chemical, and biochemical characterization of cladodes from prickly pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.]”, *J. Agric. Food Chem.*, V. 57, (2009), 10323-10330. <http://dx.doi.org/10.1021/jf9022096> .
- [173] Khatabi, O., Hanine, H., Elothmani, D., Hasib, A., “Extraction and determination of polyphenols and betalain pigments in the Moroccan prickly pear fruits (*Opuntia ficus-indica*)”, *Arab. J. Chem.*, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.001>, 2011-2014.
- [174] Torres, L.G., Cadena, G., Carpinteyro-urb\_an, S., Corzo, L.J., “New Galactomannans and mucilages with coagulant-flocculant activity for an environment-friendly treatment of wastewaters”, *Curr. Adv. Environ. Sci.*, V. 2, (2014), 52-58.
- [175] El-safy, F.S., “Evaluation and utilization of cladodes flour in formulating functional sponge cake” *World Appl. Sci. J.*, V. 27, (2013), 512-523. <http://dx.doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.27.04.81117>.
- [176] Abdessemed, D., Nezari, M., Mohamed Hadj, A.R., Abdessemed, Dj, Bahadi, F., Halitim, A., “Emulsifying effect of pectin from *Opuntia ficus-indica* cladode”, *J. Chem. Pharm. Res.*, 6, (2014), 198-201.
- [177] Shetty, A.A., Rana, M.K., Preetham, S.P., “Cactus: a medicinal food”, *J. Food Sci. Technol.*, V. 49, (2012), 530-536. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-011-0462-5>.

- [178] De Souza, R.L.A., Santana, M.F.S., de Macedo, E.M.S., de Brito, E.S., Correia, R.T.P., “Physicochemical, bioactive and functional evaluation of the exotic fruits *Opuntia ficus-indica* and *Pilosocereus Pachycladus* Ritter from the Brazilian caatinga”, *J. Food Sci. Technol.*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-015-1821-4> .
- [179] Chiteva, R., Wairagu, N., “Chemical and nutritional content of *Opuntia ficus indica* (L.), *Afr. J. Biotechnol.*, V. 12, (2013), 3309-3312. <http://dx.doi.org/10.5897/AJB12.2631> .
- [180] Jana, S., “Nutraceutical and functional properties of Cactus pear (*Opuntia* spp.) and its utilization for food applications”, *J. Eng. Res. Stud.*, V. 3, (2012), 60-66.
- [181] Jim-Enez-Aguilar, D.M., Mújica-Paz, H., Welti-Chanes, J., “Phytochemical characterization of prickly pear (*Opuntia* spp.) and of its nutritional and functional properties: a review”, *Curr. Nutr. Food Sci.*, V. 10, (2014), 57-69. <http://dx.doi.org/10.2174/157340131001140328120952> .
- [182] Gebresamuel, N., Gebre-Mariam, T., “Comparative physico-chemical characterization of the mucilages of two Cactus pears (*Opuntia* Spp.) obtained from Mekelle, Northern Ethiopia”, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, V. 03, (2012), 79-86. <http://dx.doi.org/10.4236/jbnb.2012.31010> .
- [183] De Souza, M.T.F., Ambrosio, E., De Almeida, C.A., De SouzaFreitas, T.K.F., Santos, L.B., De Cinque Almeida, V., Garcia, J.C., “The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents. *Environ. Monit. Assess.*, V. 186, (2014), 5261-5271. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-3775-9> .
- [184] Angulo-Bejarano, P.I., Martínez-Cruz, O., Paredes-Lopez, O., “Phytochemical content, nutraceutical potential and biotechnological applications of an ancient Mexican plant: nopal (*Opuntia ficus-indica*), *Curr. Nutr. Food Sci.*, V. 10, (2014), 196-217.
- [185] Espino-Díaz, M., De JesúsOrnelas-Paz, J., Martínez-Tellez, M.A., Santillan, C., Barbosa-Canoas, G.V., Zamudio-Flores, P.B., Olivas, G.I., “Development and characterization of edible films based on mucilage of *Opuntia ficus-indica* (L.)”, *J. Food Sci.*, V. 75, (2010), 347-352. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01661.x>

- [186] Hern\_andez-Urbiola, M.I., P\_erez-Torrero, E., Rodríguez-García, M.E., “Chemical analysis of nutritional content of prickly pads (*Opuntia ficus-indica*) at varied ages in an organic harvest”, *Int. J. Environ. Res., Public Health*, V. 8, (2011), 1287-1295. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph8051287> .
- [187] Sepúlveda, E., S\_aenz, C., Aliaga, E., Aceituno, C., “Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp”, *J. Arid. Environ.*, V. 68, (2007), 534-545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaridenv.2006.08.001> .
- [188] Ammar, I., Ennouri, M., Attia, H., “Phenolic content and antioxidant activity of Cactus (*Opuntia ficus-indica* L.) flowers are modified according to the extraction method”, *Ind. Crops Prod.*, V. 64, (2015), 97-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.030> .
- [189] Ammar, I., Ennouri, M., Khemakhem, B., Yangui, T., Attia, H., “Variation in chemical composition and biological activities of two species of *Opuntia* flowers at four stages of flowering”, *Ind. Crops Prod.*, V. 37, (2012), 34-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.027> .
- [190] Mounir, B., Abdeljalil, Z., Abdellah, A., « Comparison of the efficacy of two biofloculants in water treatment”, *Int. J. Sci. Eng. Technol.*, V. 737, (2014b), 734-737.
- [191] Torres, L.G., Carpinteyro-Urban1, S.L., Vaca, M., “Use of *Prosopis laevigata* seed gum and *Opuntia ficus-indica* mucilage for the treatment of municipal wastewaters by coagulation-flocculation”, *Nat. Resour.*, V. 03, (2012), 35-41. <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2012.32006>
- [192] Bustillos, L.G.T., Carpinteyro-urban, S., Orozco, C., “Production and characterization of *Opuntia ficus-indica* mucilage and its use as coagulant-flocculant aid for industrial wastewaters”, *Int. J. Biotechnol. Res.*, V. 1, (2013), 38-45.
- [193] Gad, A., Attia, M., Ahmed, H., “Heavy metals bio-remediation by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* and *Opuntia ficus-indica* waste”, *J. Am. Sci.*, V. 6, (2010), 79-87.
- [194] Carpinteyro-Urban, S., Torres, L.G., “Use of response surface methodology in the optimization of coagulation- flocculation of wastewaters employing biopolymers”, *Int. J. Environ. Res.*, V. 7, (2013), 717-726.

- [195] Swathi, M., Sathya, S.A., Aravind, S., Ashi, S.P.K., Gobinath, R., Saranya, Devi D., “Experimental studies on tannery wastewater using Cactus powder as an adsorbent”, *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.*, V. 3, (2014),436-446. <http://dx.doi.org/10.6088/ijaser.030200014> .
- [196] Nharingo, T., Ngwenya, T.J., “Single and binary sorption of lead (II) and zinc (II) ions onto *Eichhorniacrassipes* (water hyacinth) ash”, *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.*, V. 2, (2013), 419-426.
- [197] Mane, P.C., Bhosle, A.B., Jangam, C.M., Mukate, S.V., “Heavy metal removal from aqueous solution by *Opuntia*: a natural polyelectrolyte”, *J. Nat. Prod. Plant Resour.*, V. 1, (2011), 75-80.
- [198] Gandhi, N., Sirisha, D., Sekhar, K.B.C., “Biodepollution of paint manufacturing industry waste water containing chromium by using coagulation process”, *J. Arts Sci. Commer.*, V. 4, (2013), 110-118.
- [199] Asha, S., Tabitha, C., Himabindu, N., Kumar, R.B., “Efficiency of *Opuntia ficus indica* (L) Mill. in removal of chromium from synthetic solution”, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, V. 5, (2014) 1244-1251.
- [200] Aygun, A., Yilmaz, T., “Improvement of coagulation-flocculation process for treatment of detergent wastewaters using coagulant aids, *Int. J. Chem. Environ. Eng.*, V. 1, (2010), 97-101.
- [201] Fedala, N., Lounici, H., Drouiche, N., Mameri, N., Drouiche, M., “Physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Opuntia ficus-indica* Cactus”, *Ecol. Eng.*, V. 77, (2015), 33-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.007> .
- [202] Theodoro, J.D.P., Lenz, G.F., Zara, R.F., Bergamasco, R., “Coagulants and natural polymers : perspectives for the treatment of water”, *Plast. Polym. Technol.*, V. 2, (2013), 55-62.
- [203] Vijayaraghavan, G., Sivakumar, T., Kumar, A.V., “Application of plant based coagulants for waste water treatment, *Int. J. Adv. Eng. Res. Stud.*, V. 1, (2011), 88-92 doi:EISSN2249-8974.
- [204] Laurent, E., « Eléments minéraux in: Technique d’analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaire », Edition Lavoisier, Paris, (1991), 78-98

[205] Xiong, M., Zheng, S., Bai, T., Chen, D., Qin, W., Zhang, Q., ... & Chen, H. “The difference among structure, physicochemical and functional properties of dietary fiber extracted from triticale and hull-less barley”, *LWT*, V. 154, (2022), 112771.

[206] DuBois. M, Gilles. KA, Hamilton. JK, Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and relatzd substances, *Analyt. Chem.*, V. 28, (1956), 3550-356,

[207] Blumenkrantz. N, Asboe-Hansen. G, New method for quantitative determination of uronic acids, *Analyt . Biochem.*, V.54, (1973), 484-489, [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(73\)90377-1](https://doi.org/10.1016/0003-2697(73)90377-1).

[208] Frolund. B, Palmgren. R, Keiding. K, Nielsen. P.H, Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin, *Water Res.*, V. 30, (1996), 1749- 1758, [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00323-1).

[209] Trease, G. E., & Evans, M. C., (1989). *Text book of Pharmacognosy*, 13th Edition, Bailliere Tindall, London, Toronto. Tokyo. Pgs, 200-201.

[210] Harborne, A. J., (1998). *Phytochemical methods a guide to modern techniques of plant analysis*. Springer Science & Business Media.

[211] Davranche, M., Lacour S., Bordas F. and Bollinger J.C., “An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids”, *J. Chem. Educ.*, V. 80, (2003), 76 – 78.

[212] Malainine, M. E., Dufresne, A., Dupeyre, D., Mahrouz, M., Vuong, R., Vignon, M. R., “Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterization”, *Carbohydr. Polym.*, V.51, (2003), 77-83,

[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00157-1).

[213] O. Bouaouine, I. Bourven, F. Khalil, Philippe Bressollier ,M. Baudu, “Identification and role of *Opuntia ficus indica* constituents in the flocculation mechanism of colloidal solutions, *Separation and Purification Technology*, V. 209, (2019), 892–899 , <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09>.

[214] Manhivi, V. E., Venter, S., Amonsou, E. O., Kudanga, T., “Composition, thermal and rheological properties of polysaccharides from amadumbe (*Colocasia esculenta*) and cactus (*Opuntia spp.*)”, *Carbohydr. Polym.*, V. 195, (2018), 163-169,

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.062>.

- [215] Oosterveld, A., Beldman, G., Searle-van Leeuwen, M. J. F., Voragen, A. G. J., “Effect of enzymatic deacetylation on gelation of sugar beet pectin in the presence of calcium”, *Carbohydr. Polym.*, V. 43, (2000), 249-256, [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00174-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00174-0).
- [216] Gan, C. Y., Hj. Abdul Manaf, N., Latiff, A. A., “Physico-chemical properties of alcohol precipitate pectin-like polysaccharides from *Parkia speciosa* pod”, *Food Hydrocoll.*, V. 24, (2010), 471-478, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.11.014>.
- [217] Bouaouine, O., Bourven, I., Khalil, F., & Baudu, M. “Identification of functional groups of *Opuntia ficus-indica* involved in coagulation process after its active part extraction”, *Environmental Science and Pollution Research*, V. 25(11), (2018), 11111-11119.
- [218] Gheribi, R., Puchot, L., Verge, P., Jaoued-Grayaa, N., Mezni, M., Habibi, Y., Khwaldia, K., “Development of plasticized edible films from *Opuntia ficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers”, *Carbohydr. Polym.*, V. 190, (2018), 204-211, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.085>.
- [219] Wang, S., Ren, J., W, Li., Sun, R., Liu, S., “Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid”, *Carbohydr. Polym.*, V. 103, (2014), 94-99, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.030>.
- [220] Lezehari, M., «Preparation et caracterisation de supports adsorbants à base d'argiles pontees et d'alginates : application à l'adsorption de composes organiques et metaux lourds», Thèse, (2011), Université de Blida 1.
- [221] Ghaderi, J., Hosseini, S. F., Keyvani, N., Gómez-Guillén, M. C., “Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films”, *Food Hydrocoll.*, V.95, (2019), 122-132, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.021>.
- [222] Gherrak, F., Hadjsadok, A., Lefnaoui, S., Implementation and in vitro characterization of calcium-free in situ gelling oral reconstituted suspension for potential overweight treatment Drug”, *Dev. Ind. Pharm.*, V. 47, (2021), 36-50 <http://dx.doi.org/10.1080/03639045.2020.1851242>.

[223] van Otterloo, J., Cruden, A.R., “Rheology of pig skin gelatine: Defining the elastic domain and its thermal and mechanical properties for geological analogue experiment applications”, *Tectonophys.* V.683 (2016), 86-97,

<https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.06.019>.

[224] Lezehari, M., Basly, J.P, Baudu, M. and Bouras, O., “Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 366, (2010), 88 – 94.

[225] Weber, Jr.W. J., Morris, J.C. and Sanit, J., “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.*, V. 89, (1963), 31 – 59.

[226] Cheknane, B., Baudu, M., Basly, J.P., Bouras, O. and Zermane, F., “Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo–inorgano pillared clays (GOICs) in column reacto”, *Chemical Engineering Journal*, V.209, (2012), 7 – 12.

[227] Crank, J., “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press Oxford, Second Edition, (1975).

[228] Boyd, G.E., Adamson, A.W. and Myers Jr, L.S., “The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics”, *J. Am. Chem. Soc.*, V. 69, n° 11, (1947), 2836 – 2848.

## APPENDICES

## APPENDICE A

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

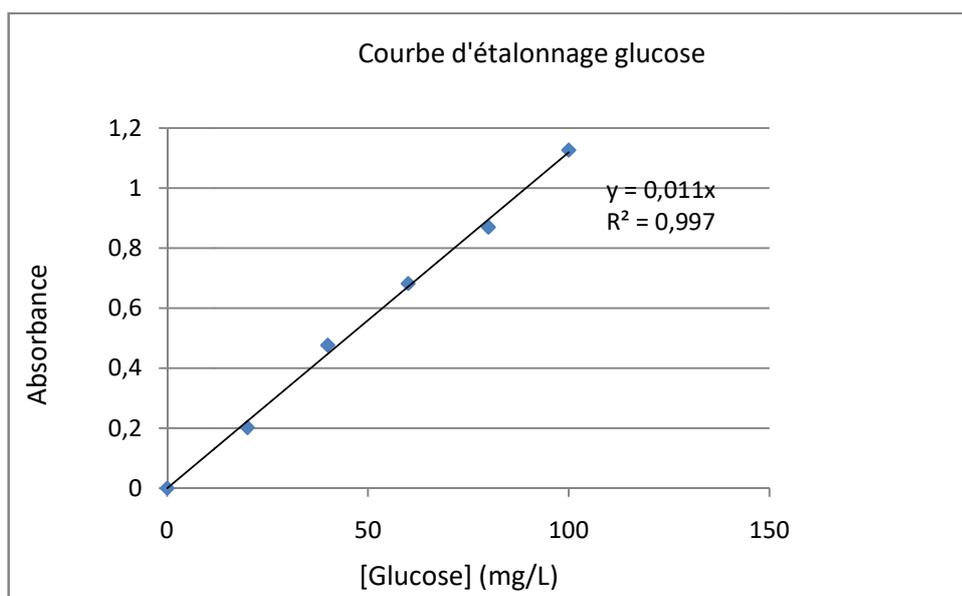
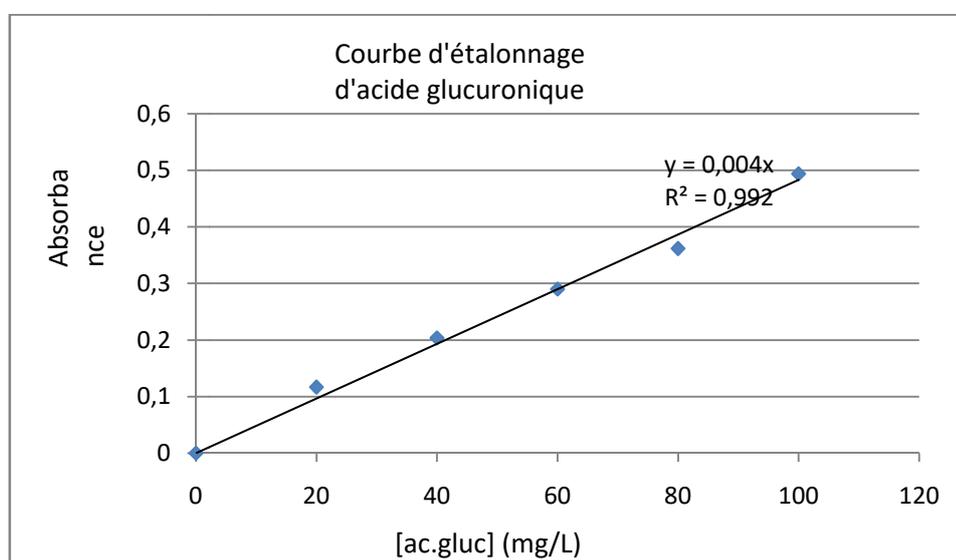
AP	Argile Pontée	
AS	Alginate de sodium	
ATP	Attapulgite	
CA	Charbon Actif	
CC	Carbonate de Calcium	
CS	Chitosan	
DCO	Demande Chimique En oxygène	
DO	Densité Optique	
DLS	<i>Diffraction</i> dynamique de la lumière	
EC	Extrait de Cactus	
F	Fluorure	
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	
G	Taux de gonflement	(%)
G'	Module de conservation	(Pa)
G''	Module de perte	(Pa)
H	Taux d'humidité	(%)
HFO	Oxyde ferrique hydraté	
HDL	Hydroxyde double lamellaire	
MB	Bleu de méthyle	
MES	Matière En Suspension	
MO	Matière Organique	(%)
MM	Masse Molaire	(g.mol <sup>-1</sup> )
MHDP	Métahydroxydiphényl	
MEB	Microscopie électronique à balayage	

MLR	Résolution de régression multilinéaire	
OF	Oxide de Fer	
OFI	Opuntia Ficus Indica	
pHpzc	Le point de charge zéro	
PVA	Alcool polyvinylique	
PC	Calcium Phosphate	
PCP	Pentachlorophenol	
Q	Charge de surface	
Q <sub>t</sub>	Capacité d'adsorption à l'instant t	(mg.g <sup>-1</sup> de
	matière sèche)	
Q <sub>e</sub>	Capacité d'adsorption à l'équilibre	(mg.g <sup>-1</sup> de
	matière sèche)	
R, F, C	Résorcinol, Formaldéhyde, Catalyseur	
RSM	Modélisation en surface de réponses	
SLO	Huile de foie de requin	
UV	Spectrophotométrie Ultraviolet-visible	
C <sub>0</sub>	Concentration initiale	(en mg.L <sup>-1</sup> )
C <sub>r</sub>	Concentrations résiduelles à l'équilibre	(mg.L <sup>-1</sup> )
V	Volume de l'adsorbat	(L)
m	Masse	(g)
C <sub>e</sub>	La concentration du soluté à l'équilibre en solution	(mg.L <sup>-1</sup> ).
K <sub>1</sub>	La constante de vitesse de pseudo premier ordre du modèle	(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub>	La constante de vitesse de pseudo second ordre du modèle	(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
K <sub>D</sub>	La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	
D <sub>p</sub>	Coefficient de diffusion de pore	(cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>f</sub>	Coefficient de diffusion de film	(cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D	Diamètre de la particule sphérique (bille)	(cm)

$Q_m$	La capacité maximale d'adsorption	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
$K_L$	La constante d'équilibre $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ .	
$R_L$	Facteur de séparation	
$K_F$	Paramètre relatif à la capacité d'adsorption	$(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$ .
$1/n_F$	La constante de Freundlich	

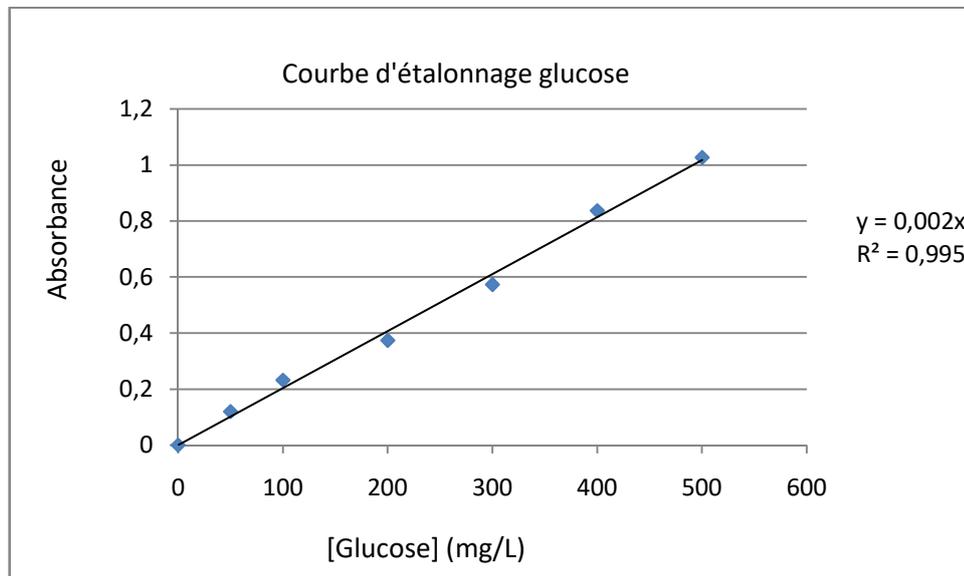
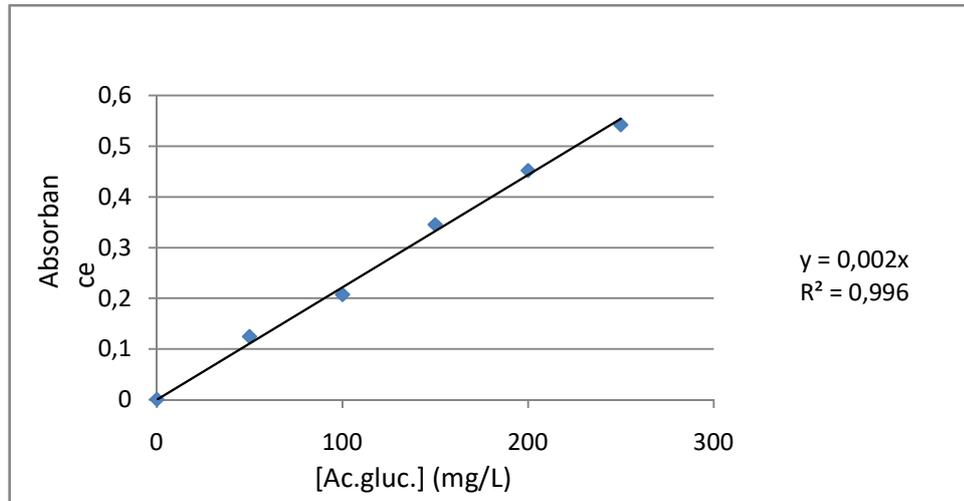
## APPENDICE B

### Courbe d'étalonnage pour le dosage des sucres



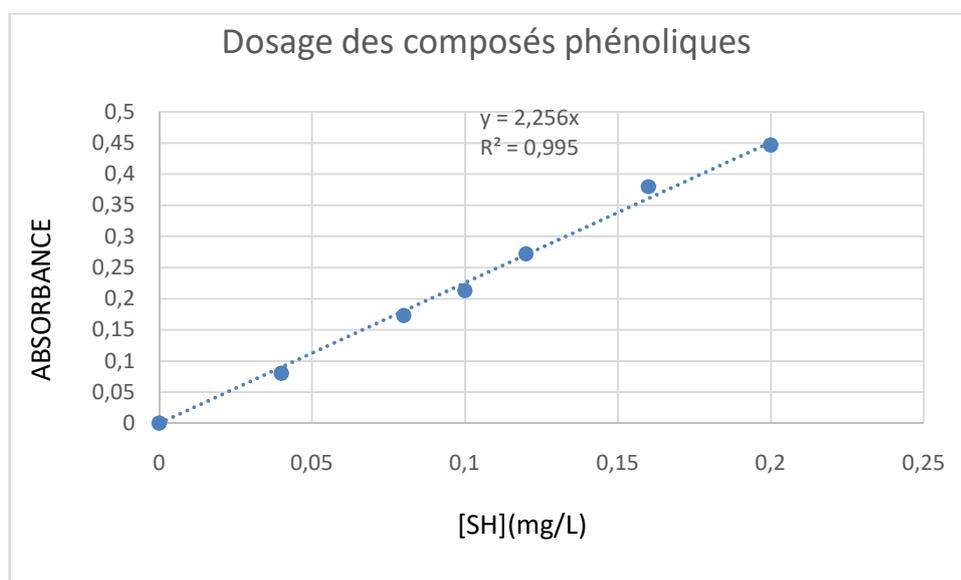
## APPENDICE E

## Courbe d'étalonnage pour le dosage des sucres



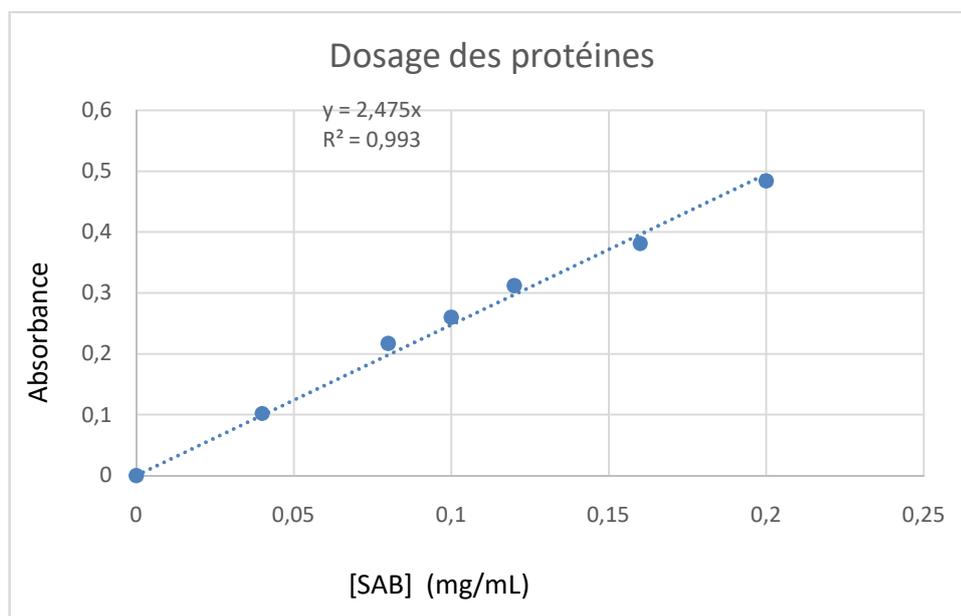
## APPENDICE D

## Courbe d'étalonnage des composés phénoliques



## APPENDICE E

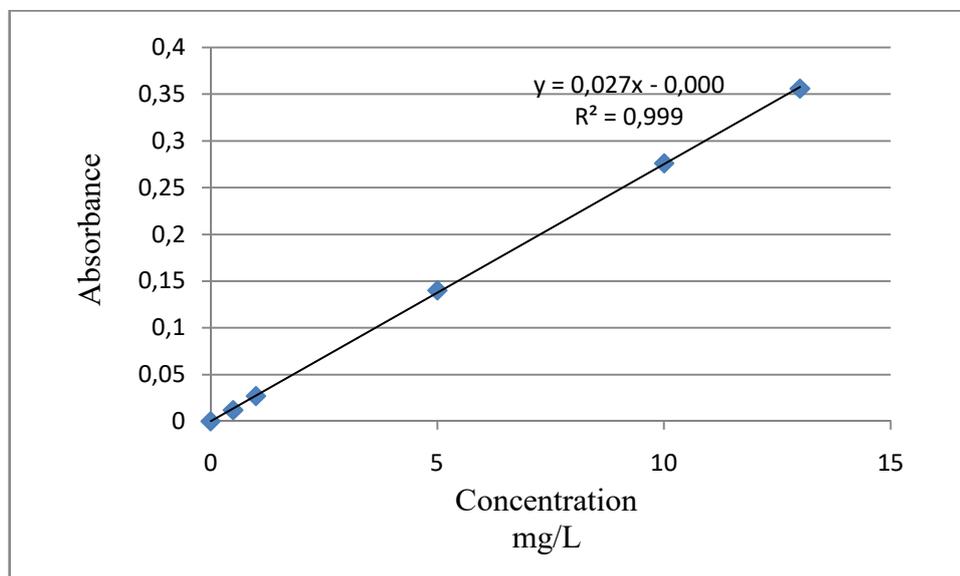
## Courbe d'étalonnage des protéines



**APPENDICE F****Test des Trapénoïdes (libermann-Burchard)****APPENDICE I****Test des Alcaloïdes**

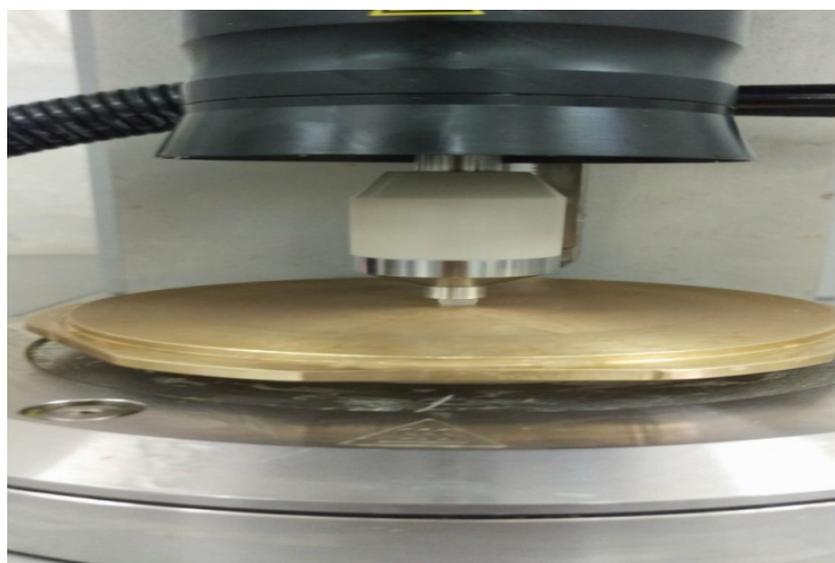
## Appendice G

### Courbe d'étalonnage du PCP

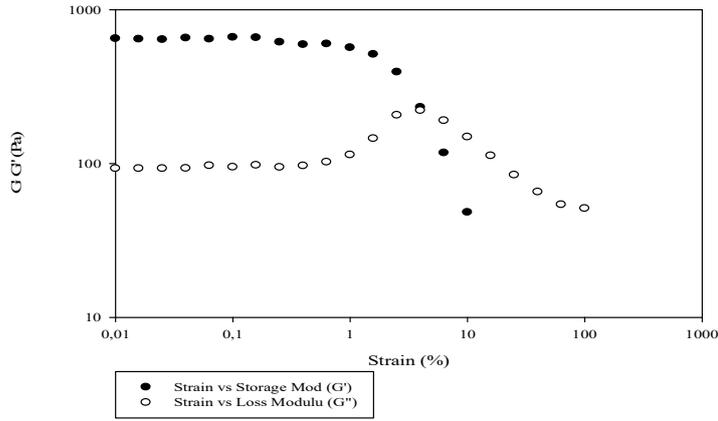


## APPENDICE K

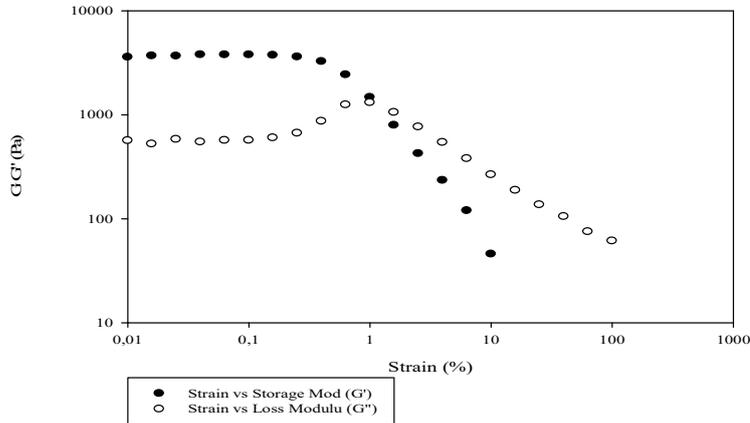
### Etude rhéologique des différentes formulations



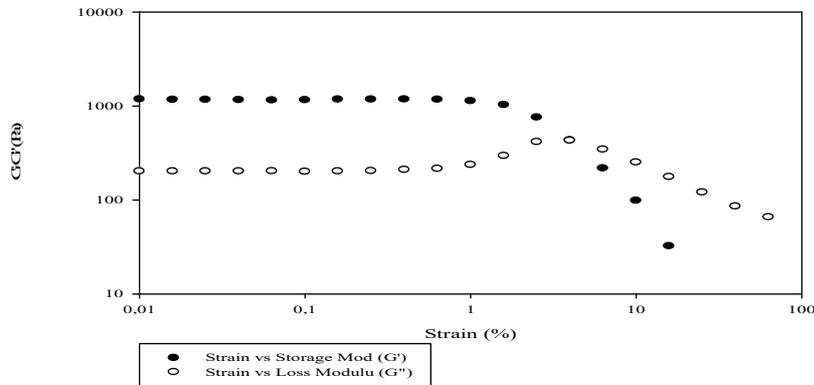
Formulation 1



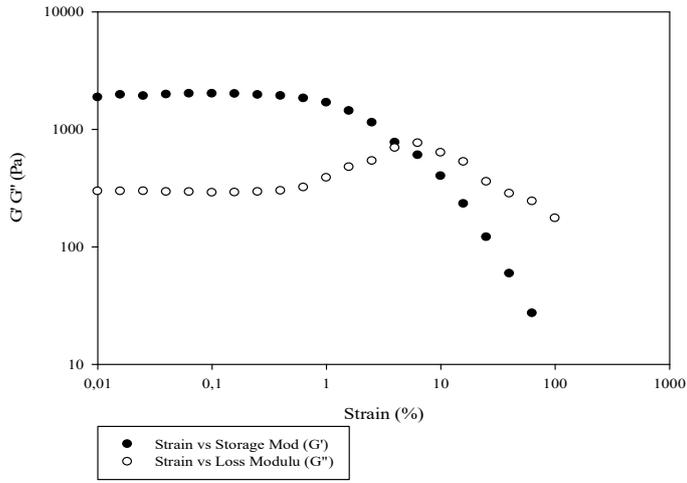
Formulation 2



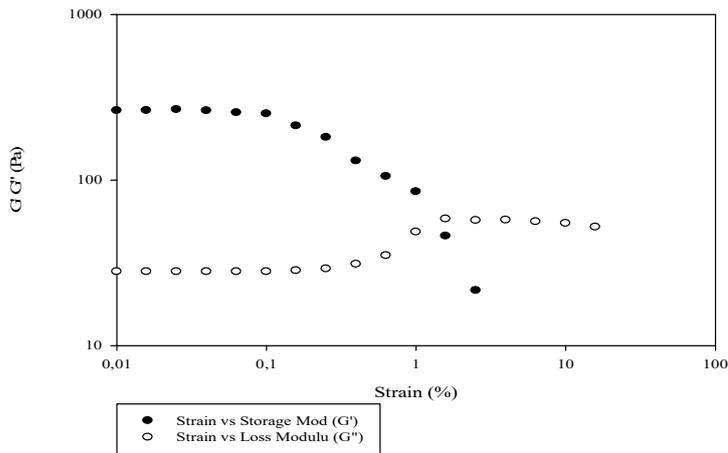
Formulation 3



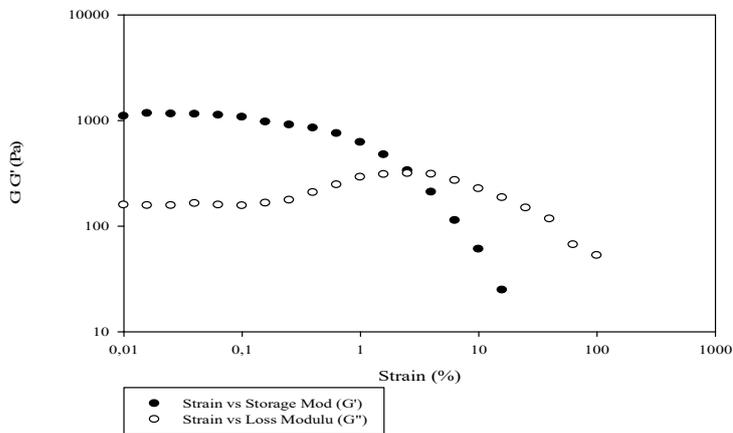
Formulation 4



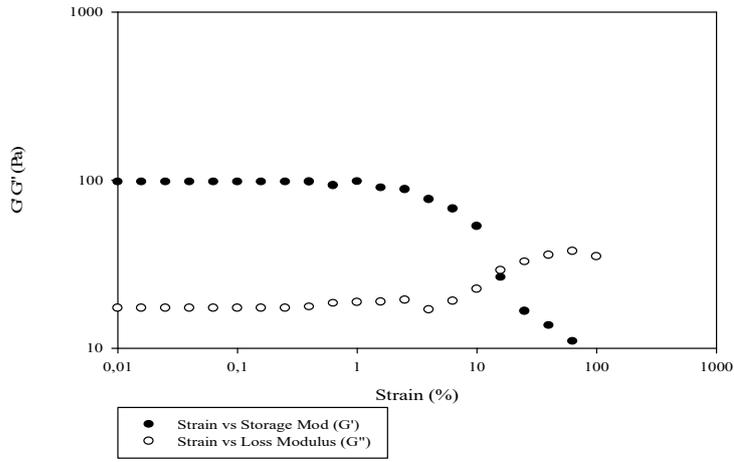
Formulation 5



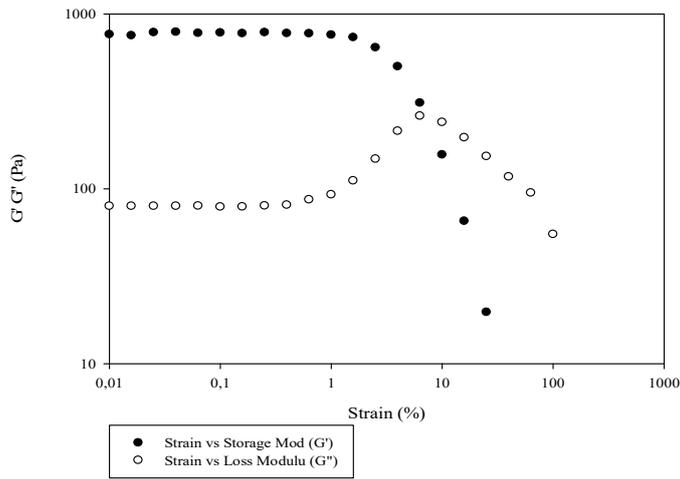
Formulation 6



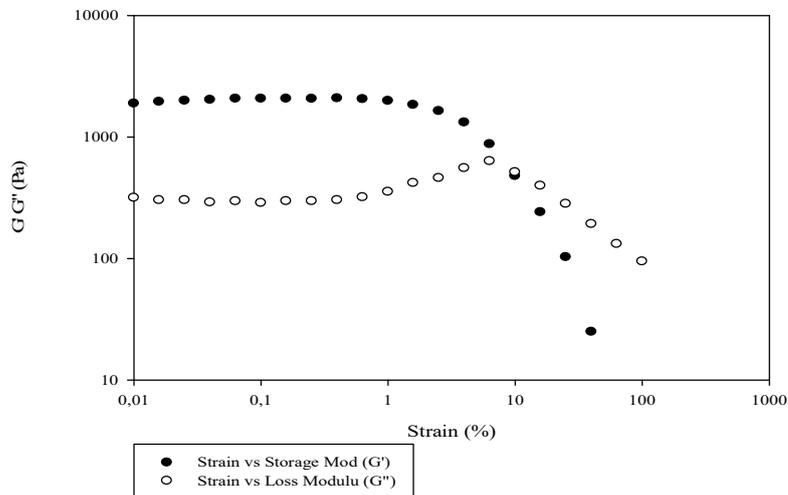
Formulation 7



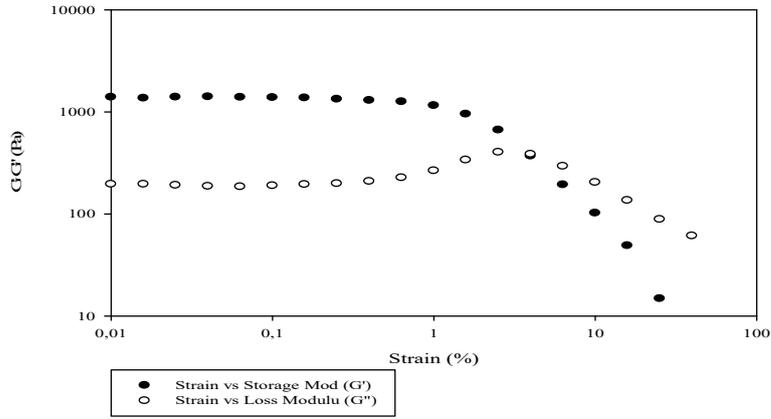
Formulation 8



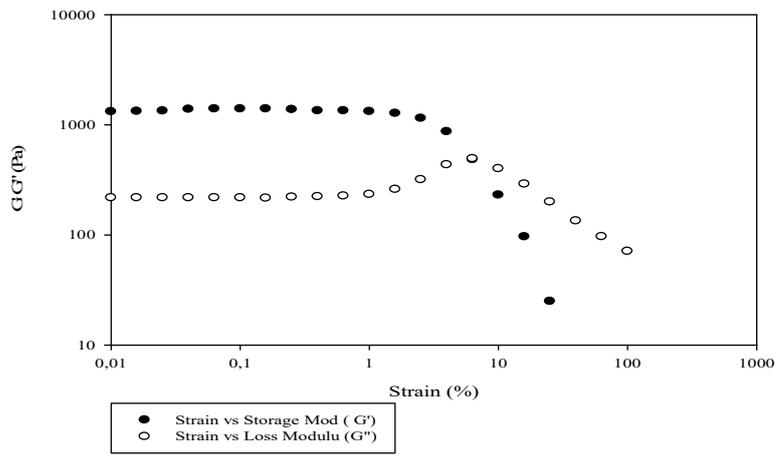
Formulation 9



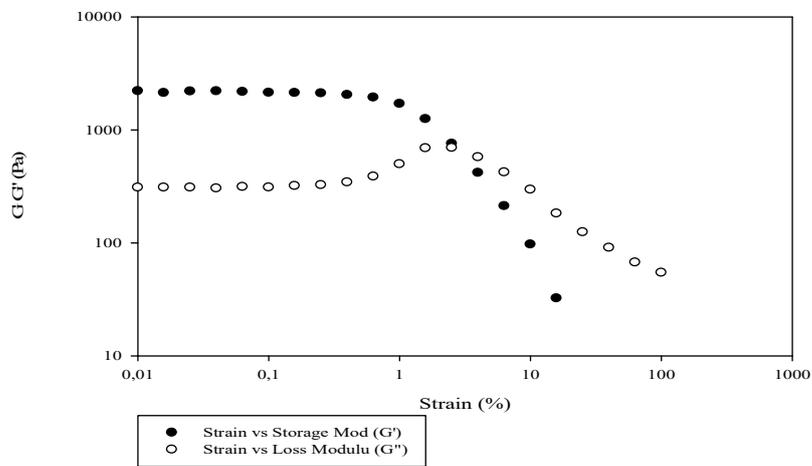
Formulation 10



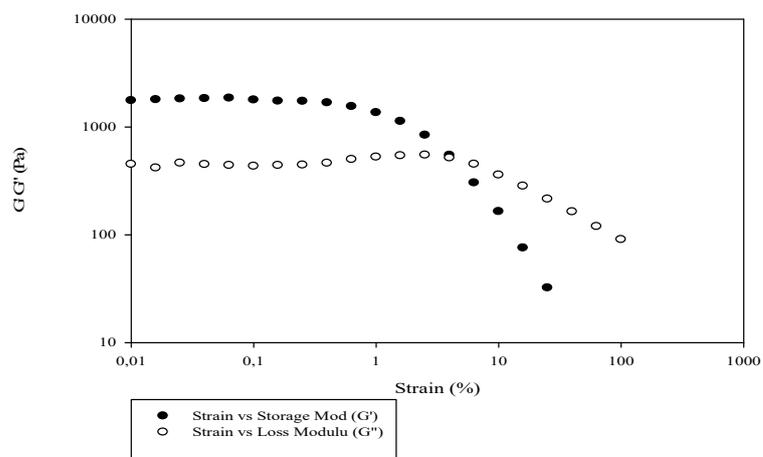
Formulation 11



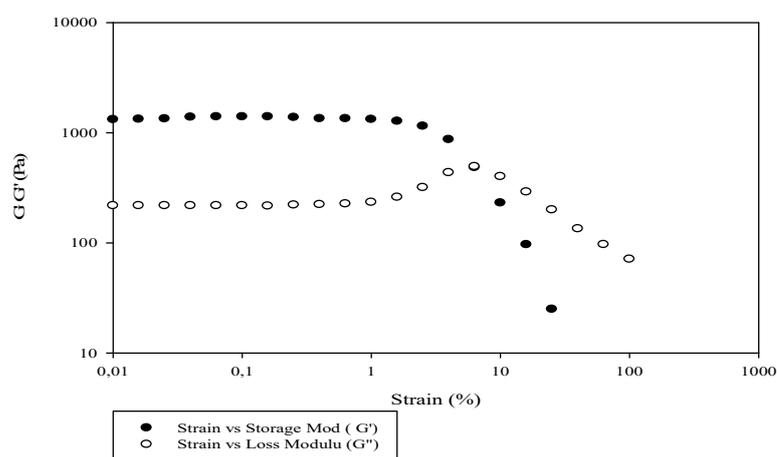
Formulation 12



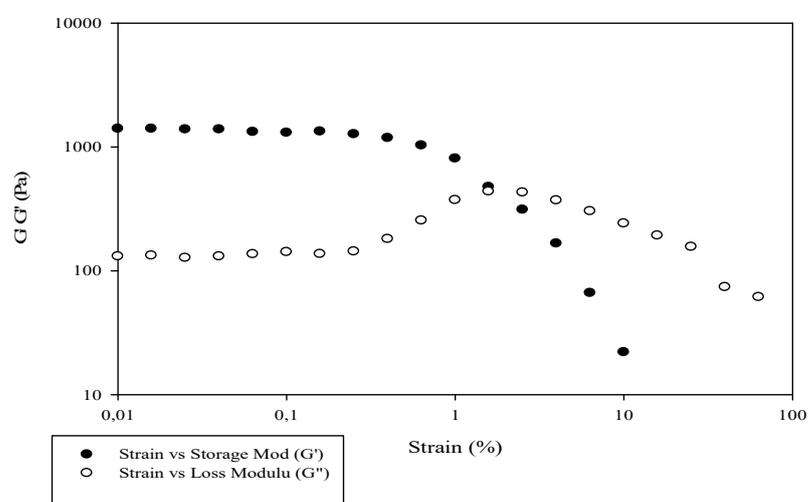
## Formulation 13



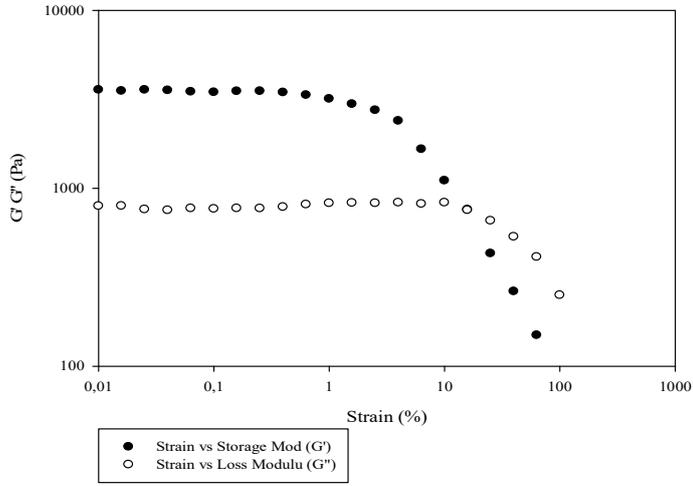
## Formulation 14



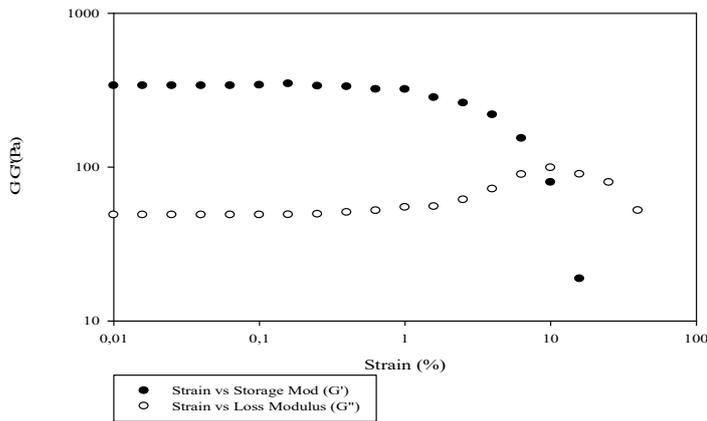
## Formulation 15



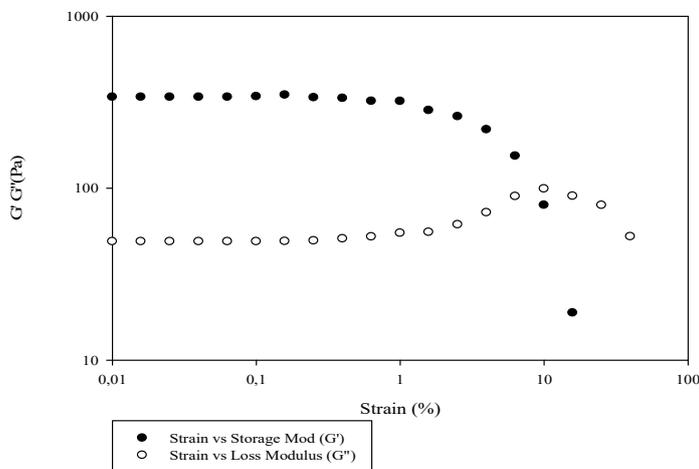
Formulation 16



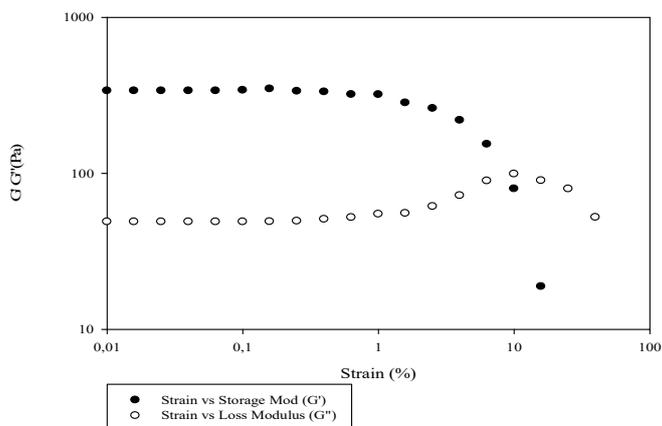
Formulation 17



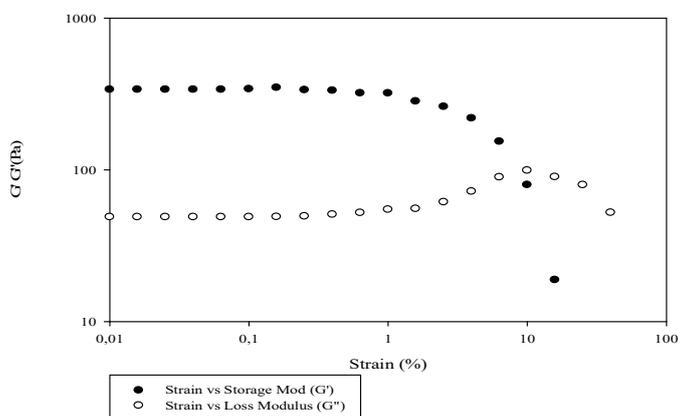
Formulation 18



## Formulation 19



## Formulation 20



## APPENDICE L

## EQUATIONS DES DIFFERENTS TERMES POLYNOMIAUX

Déformation au point gel  $(X_1, X_2, X_3, X_4) = 7,28632 - 1,05005X_1 + 2,7259X_2 - 0,122091X_3 + 0,227517X_4 + 0,0238995X_1X_2 + 0,00335144X_1 X_3 - 0,311111X_1 X_4 + 2,17333X_2 X_3 - 0,497778 X_2 X_4 - 0,252222X_3 X_4$

$G'(X_1, X_2, X_3, X_4) = 3,04393 + 0,112769 X_1 + 0,0247036X_2 + 1,24922X_3 + 1,29636X_4 + 0,00555567X_1X_2 + 0,226667X_1 X_3 - 0,121265 X_1 X_4 + 0,0172268X_2 X_3 + 0,0516736X_2 X_4 + 0,143791X_3 X_4$

Quantité adsorbée  $(X_1, X_2, X_3, X_4) = 847,263 - 152,028X_1 - 50,0867X_2 + 145,782X_3 + 125,983X_4 + 69,8889X_1X_2 - 55X_1 X_3 + 36,3333 X_1 X_4 - 18,4445X_2 X_3 - 1,33333X_2 X_4 - 70,6666X_3 X_4$

## APPENDICE M

## TABLE D'ANOVA

Tableau : Tableau d'ANOVA

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p	SD
<b>Déformation (%)</b>						
Model (regression)	316.891	10		5.69082	0.011	5.62931
Residual	44.5477	8	31.6891			2.35976
Lack of fit	35.4703	6	5.56847	1.30251	0.495	2.4314
Pure Error	9.0774	2	4.5387			2.13042
<b>G'(Pa)</b>						
Model (regression)	2.2282955	10	0.222829	3.77471	0.036	0.472048
Residual	0.472256	8	0.059032			0.242965
Lack of fit	0.4567	6	0.0761167	9.78587	0.096	0.275892
Pure Error	0.0155564	2	0.0077782			0.0881942
<b>Quantité sorbée (mg.g<sup>-1</sup>)</b>						
Model (regression)	1.424*10 <sup>6</sup>	10	142436	5.94785	0.009	377.407
Residual	191580	8	23947.5			154.75
Lack of fit	189340	6	30656.6	8.02458	0.115	175.09
Pure Error	7640.57	2	3820.33			61.8088

*Déformation au Point gel :  $R^2 = 0,876749$ ,  $R^2 Adj. = 0,722685$*

*G' :  $R^2 = 0,825126$ ,  $R^2 Adj. = 0,606533$*

*Quantité sorbée :  $R^2 = 0,881444$ ,  $R^2 Adj. = 0,733248$*

## APPENDICE N

## Test de biodégradation des billes.



## APPENDICE O

## Modèle de diffusion

