

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Structuration d'un gel à base des
polysaccharides (Extrait de cactus et Alginate de
sodium) :
Application à l'adsorption**

Présenté par :

- ASNAM Rekia

-MADOUI Oussama

Encadré par :

- Pr. BOURAS Omar

Co-Encadré par :

- ASNAM Amira

Année universitaire 2018/2019

DEDICACES

Je dédie ce travail à

A ma très chère mère

A mon très cher Père

A ma très chère fiancée

A mes chères sœurs et mon frère

A toute ma famille et mes cher ami(e)s

REKIA

Je dédie ce modeste travail à ma famille, pour leurs soutiens, leurs encouragements, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite.

Une spéciale dédicace à ma chère Amira, je t'aime

Remerciements

Je remercie tout d'abord ALLAH le Tout Puissant de m'avoir donné la santé la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire d'analyses fonctionnelles des procédés chimique de l'Université de Blida 1(LAFPC) sous la direction de Monsieur AOUBED Ali, professeur à l'Université de Blida 1 et directeur du LAFPC, que nous remercions vivement.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadreur Pr. BOURAS Omar de nous avoir accueillie dans son équipe, et qui a accepté de nous diriger et pour toute la confiance qui nous a accordé. Nous le remercions pour son apport scientifique, sa disponibilité, sa patience et surtout pour ces qualités humaines. Nous n'oublierons jamais son soutien.

Nous tenons surtout à remercier Madame ASNAM Amira, qui a accepté de nous encadrer au quotidien tout au cours de notre stage, en nous consacrant beaucoup de temps et de patience.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à l'ingénieure du Laboratoire Madame Ouled Rebai Meriem, qui nous a accueillis dans son laboratoire lors de notre stage de Master et qui nous a accordé sa confiance en nous facilitant le travail au laboratoire.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance et nos sincères remerciements aux membres de jury pour avoir accepté d'honorer notre soutenance par leur présence et de leur compétence.

Nous n'oublierons pas de remercier nos collègues du laboratoire LFPC, pour leurs aides et encouragements. Et toutes les personnes de Département Génie des Procédés.

Enfin, nous voudrions remercier toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو هيكلة جيل جديد من المواد الماصة الحيوية في شكل خرز مركب من الهلام المعززة و المسامية متكونة من مستخلص الصبار و ألجينات الصوديوم. و تتم مقارنة هذه الخرز الجديدة المستندة إلى مستخلص الصبار مع خرزات مقوية و مسامية متكونة من كحول البولي فيلين و كاربونات الكالسيوم على التوالي .

تم تركيب عشرون تركيبة بناءً على هذه المكونات الأربعة ، وفقاً لتصميم تجريبي باستخدام مود 6 ، و من خلال الطريقة المستعملة ، تم إعداد أربع فئات رئيسية مختلفة من الخرز : الخرزات المهلمة ، و الخرز المسامية المهلمة ، و الخرز المعززة و المهلمة ، و خرز مسامية و معززة.

وأكدت نتائج أن هذه الخرز المسامية و المعززة الجديدة ذات طبيعة مستقرة. كما أظهرت اختبارات امتزاز كفاءة عالية باستعمال الخرز المعززة و المسامية ، مع معدل اختزال مرتفع للغاية (أكبر من 98٪) الكلوروفينول

هذه النتائج تؤكد الامتزاز الجيد والاستقرار الكيميائي والفيزيائية لهذه المواد الحيوية .

Abstract

The main objective of this study is the structuring of a new generation of biosorbents in the form of gelled reinforceds and porous composites based on (CE Cactus Extract, Sodium Alginate SA). The strengthening and porosity of these new beads based on cactus are compared with those of reinforced and porous obtained by alcohol polyvinyl (PVA) and calcium carbonate (CC) respectively.

Twenty formulations based on these four constituents, according to an experimental design with use of the mode 6, by the extrusion method made it possible to prepare four major classes of differents biocomposites beads: gelled beads gelled porous beads, gelled reinforced beads, porous and reinforced gelled beads.

The results of characterization of the beads confirmed their stable nature.

The first batch adsorption tests for pentachlorophenol (PCP) showed a high efficiency, with porous reinforced beads with a very high reduction rate (greater than 98%).

These results confirm the good adsorption and chemical and physical stability of our biomaterial.

Key words: *adsorption, biocomposite , biosorbants, ,gélification, structuration.*

Résumé :

L'objectif principal de cette étude est la structuration d'une nouvelle génération de biosorbants sous forme de billes composites gélifiées renforcées et poreuses à base de gélifiants (Extrait de Cactus EC, Alginate de Sodium AS). Le renforcement et la porosité de ces nouvelles billes à base de l'extrait de cactus sont comparés avec celles des billes renforcées et poreuses à base de Polyvinylique (PVA) et de Carbonate de Calcium (CC) respectivement.

Vingt formulations basées sur ces quatre constituants, selon un plan d'expérience avec emploi du logiciel mode 6, par la méthode d'extrusion ont permis de préparer quatre grandes classes de billes biocomposites différentes: billes gélifiées, billes poreuses gélifiées, billes renforcées gélifiées, billes gélifiées poreuses et renforcées.

Les résultats de caractérisation des ces dernières ont confirmé le caractère stable de ces nouvelles billes poreuses renforcées gélifiées élaborées.

Les premiers tests d'adsorption en batch envers le pentachlorophénol (PCP) ont montré une efficacité élevée, avec les billes renforcées poreuses avec un taux de réduction très élevé (supérieur à 98%).

Ces résultats confirment les bonnes aptitudes d'adsorption et de stabilité chimique et physique de notre biomatériau.

Mot clés: *adsorption, biocomposite, biosorbants, gélification, structuration.*

SOMMAIRE

DEDICACES

REMERCIEMENTS

RÉSUMÉ

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	La Microencapsulation	3
I.1.1	Définition.....	3
I.1.2	Formation des billes par encapsulation.....	4
I.1.3	Les matériaux utilisés dans l'encapsulation des billes.....	4
I.1.4	Approche sur les procédés d'encapsulation par l'alginate.....	5
I.1.5	Principales méthodes de préparation de billes.....	6
I.1.6	Facteurs influençant la taille et la structure des billes.....	7
I.1.7	Caractérisation des billes gélifiées.....	8
I.1.7.1	Porosité.....	9
I.1.7.2	Rigidité.....	10
I.1.8	Domaines d'application des billes obtenues par encapsulation.....	11
I.2	La pollution et ses conséquences	13
I.2.1	Estimation de la pollution.....	13
I.2.2	Procédés de traitements des eaux.....	14
I.2.3	Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux.....	15
I.2.4	Choix de l'adsorbant.....	15
I.3	Généralités sur le Mucilage de cactus.....	17
I.3.1	Composition chimique du mucilage d'OFI.....	17
I.3.2	Structure biochimique	19
I.3.3	Comportement rhéologique.....	19
I.3.4	Exemple d'applications du mucilage dans les procédés industriels.....	19
I.3.4.1	L'utilisation du mucilage dans la nanoencapsulation.....	20
I.3.4.2	L'utilisation du mucilage dans la fabrication des films.....	20
I.3.4.3	Utilisation du mucilage l'amélioration de la performance des billes....	20

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1	Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés	22
II.2	Extraction du mucilage de cactus (Extrait de Cactus).....	24
II.2.1	Préparation préliminaire de la matière première fraîche	24
II.2.2	Méthode d'extraction	24
II.3	Caractérisation de l'extrait	25
II.3.1	Détermination de la solubilité	25
II.3.2	Teneur en cendre	25
II.3.3	Composition biochimique.....	26
II.3.3.1	Test de molisch.....	26
II.3.3.2	Tanins.....	26
II.3.3.3	Alcaloïdes.....	27
II.3.3.4	Coumarines.....	27
II.3.3.5	Flavonoïdes.....	27
II.3.3.6	Saponines.....	27
II.3.3.7	Dosage des sucres.....	27
II.3.3.8	Dosage des acides uroniques.....	27
II.3.3.9	Dosage des protéines.....	28
II.3.3.10	Dosage de composés phénoliques.....	29
II.3.4	Caractérisation physicochimique de l'extrait	30
II.3.4.1	Mesure du potentiel zêta	30
II.3.4.2	La distribution de taille (DLS).....	30
II.4	Préparation du bioadsorbant	30
II.5	Caractérisation des billes	32
II.5.1	Mesure de taille des billes	32
II.5.2	Mesure de la densité des billes	32
II.5.3	Mesure du taux d'humidité	32
II.5.4	Mesure du taux de gonflement	33
II.5.5	Détermination du pH_{pzc}	33
II.5.6	Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées	34
II.5.7	Etude par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
II.5.8	Morphologie des billes gélifiées (Observation en microscopie électronique à balayage(MEB)).....	35
II.5.9	Analyse Rhéologique.....	35

II.6 Application à l'adsorption.....	36
II.6.1 Caractéristiques du Pentachlorophénol	36
II.6.2 Méthode du dosage.....	37
II.6.2.1 Spectrophotométrie UV-visible	37

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation de l'extrait de Cactus.....	38
III.1.1 Test de solubilité	38
III.1.2 Caractérisation biochimique des EC	39
III.1.3 Caractérisation physicochimique de l'EC.....	41
III.3.1.1 Potentiel zêta	41
III.3.1.2 Distribution de la taille.....	42
III.2 Synthèse et préparation des billes gélifiées à base du EC, AS, CC, PVA.....	43
III.3 Résultats de caractérisations des billes gélifiées	49
III.3.1 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})	51
III.3.2 Stabilité chimique des billes	52
III.3.3 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	53
III.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
III.3.5 Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées par rhéologie.....	58
CONCLUSION.....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61
ANNEXE	74

LISTE DES ABRIVIATIONS

AP	Argile Pontée
AS	Alginate de sodium
ATP	Attapulgite
BG	Billes gélifiées
BGR	Billes gélifiées renforcées
BGP	Billes gélifiées poreuses
BGRP	Billes gélifiées renforcées poreuses
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
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
G(%)	Taux de gonflement
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
H(%)	Taux d'humidité
HFO	Oxyde ferrique hydraté
HDL	Hydroxyde double lamellaire
MB	Bleu de méthyle
MES	Matière En Suspension
MO	Matière Organique
MM	Mass Molaire

MHDP	métahydroxydiphényl
MEB	Microscopie électronique à balayage
MLR	Résolution de régression multilinéaire
OF	Oxide de Fer
OFI	Opuntia Ficus Indica
pH _{pzc}	Le point de charge zéro
PVA	Alcool polyvinylique
PC	Calcium Phosphate
PCP	Pentachlorophenol
Q	Charge de surface
R, F, C	Résorcinol, Formaldéhyde, Catalyseur
RSM	Modélisation en surface de réponses
SLO	Huile de foie de requin
UV	Spectrophotométrie Ultraviolet-visible
ξ	Potentiel Zêta

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Deux types de structure obtenus par la méthode d'encapsulation. (P4)

Figure I.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. (P5)

Figure I.3: Mécanisme de gélification des alginates : la formation de « egg-boxs ». (P6)

Figure I.4: Schéma de principe de la gélification de gouttes. (P8)

Figure I.5 : Structure de (a) l'acide galacturonique et (b) poly-a-acide-D-galacturonique trouvé dans les matériaux OFI. (P19)

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion. (P31)

Figure II.2 : Etude du comportement rhéologique des billes humides par le rhéomètre. (P36)

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1 : Variation du potentiel zéta de l'extrait en fonction du pH. (P42)

Figure III.2: Distribution de taille de l'EC. (P43)

Figure III.3 : Histogramme représentatif des coefficients obtenus par la matrice expérimentale. (P46)

Figure III.4 : Contours d'iso réponse de la résistance mécanique en fonction de la variation de la concentration de l'aginate de sodium, l'extrait de cactus et le carbonate de sodium. (P47)

Figure III.5 : Contours d'iso réponse du rendement en fonction de la variation de la concentration de l'aginate de sodium, l'extrait de cactus et du carbonate de calcium. (P48)

Figure III.6: Photographies numériques montrant deux formulations des billes obtenues. (P51)

Figure III.7: Courbe potentiométrique des billes gélifiées à base d'EC et d'AS. (P52)

Figure III.8: Effet du pH sur la stabilité chimique des billes. (P53)

Figure III.9: Spectres IR d'AS, d'EC de billes renforcées par l'EC. (P54)

Figure III.10: Microscopie électronique à balayage des billes gélifiées poreuses renforcées par l'extrait à différents grossissements (a) : (X100) ; (b) : (X5000) ; (c) : (X10000) ; (d) : (12000). (P57)

Figure III.11 : Variation des deux modules de conservation G' et de perte G'' des billes renforcées poreuses par l'extrait de cactus, le PVA et le CC à 20°C. (P58)

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Certaines billes préparées à base de différents polysaccharides dans différents domaines. (P12)

Tableau I.2 : Quelques études de l'adsorption des molécules par des billes gélifiées. (P16)

Tableau I.3 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le cactus. (P18)

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Tableau II.1 : Caractéristiques des additifs chimiques et leur provenance. (P22)

Tableau II.2 : Formule chimique brute et semi développée de PCP. (P37)

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du PCP. (P37)

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1 : Étude de solubilité de l'EC. (P38)

Tableau III.2 : Résultats de la caractérisation biochimique. (P39)

Tableau III.3 : Plan de la matrice expérimental. (P44)

Tableau III.4 : Caractéristiques physiques des billes préparées. (P49)

Tableau III.5 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant l'extrait, l'alginate et les billes à base de ce mélange. (P55)

INTRODUCTION GENERALE

Le progrès scientifique et technologique de la révolution industrielle et de la modernisation mondiale accélérée ont augmenté l'utilisation de matière première d'origine organique et inorganique. Par conséquent, de grandes quantités d'eaux usées industrielles et urbaines chargées sont déversées dans les milieux aquatiques, ce qui contribue de manière négative sur l'écosystème et l'environnement. La pollution générée par ces rejets est de plus en plus alarmante et de plus en plus grave.

C'est pourquoi la recherche et le développement de nouvelles méthodes efficaces et respectueuses à l'environnement qui sont nécessaires pour éliminer ces polluants ce qui rend cette tâche cruciale.

A ce jour, les procédés classiques utilisés pour le traitement des eaux présentent souvent une efficacité insuffisante et/ou des coûts prohibitifs. Parmi ces méthodes classiques, l'adsorption apparaît comme la meilleure alternative faisable. Cependant, son application industrielle et sa commercialisation restent limitées.

Depuis quelques années, différents types de matériaux d'origine naturelle et synthétiques ont été encapsulés. Les matériaux composites résultant de cette combinaison ont fait l'objet de plusieurs études. En effet, l'augmentation des sites actifs due à cette combinaison améliore la performance des adsorbants vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Opuntia ficus indica (cactus) est l'un des biomatériaux d'origine végétale prometteur à utiliser dans l'industrie alimentaire en raison de ses propriétés gélifiantes, émulsifiantes et épaississantes qui a des intérêts médicinal, alimentaires, cosmétique et économique.

L'objectif principal de ce travail est la préparation d'une nouvelle génération de billes biosorbants composites à base des polysaccharides naturels biodégradables (extrait de cactus et alginate de sodium) par la méthode d'extrusion. En effet, la combinaison des ces deux biomatériaux permet d'avoir une matrice gélifiée structurée stable, renforcée et poreuse ce qui améliore les performances d'adsorption à travers les réseaux formés dans cette matrice sans porter atteinte à l'environnement.

Les étapes de ce travail consisteront en :

- L'extraction des polysaccharides de cactus
- La caractérisation des extraits de cactus obtenus
- La mise en œuvre d'une nouvelle génération de biocomposites à base des extraits de cactus et d'alginate
- La caractérisation des différentes classes de billes élaborées
- Tests de sorption en batch de Pentachlorophénol sur ces biocomposites

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 La Microencapsulation

I.1.1 Définition

La procédure de microencapsulation ou d'encapsulation a été introduite pour la première fois dans les années 1931[1]. 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 [2].

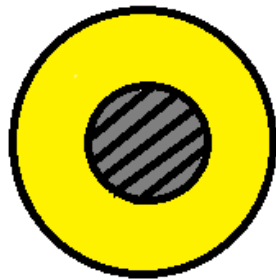
De manière générale, on peut définir l'encapsulation comme étant un piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation. Cette définition fait référence aux enjeux de l'encapsulation et englobe un grand nombre de systèmes [3].

On distingue deux systèmes d'encapsulation :

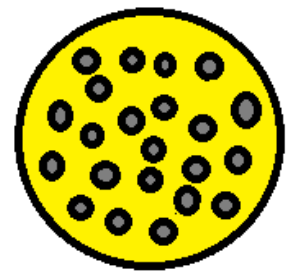
- **Système matricielle (Les microbilles) :** lorsque les microparticules sont pleines (matricielle), elles peuvent éventuellement être recouvertes par une ou plusieurs couches de polymères. La substance active se trouve dispersée dans un réseau continu du matériau encapsulant (Figure I.1.b).
- **Système réservoir (Les microcapsules) :** lorsque les microparticules sont creuses (sous forme de vésicule ou cœur coquille), elles sont constituées d'un cœur liquide et d'une membrane de polymère réticulé. La substance active se trouve alors piégée et entourée par une membrane (Figure I.1.a).

De façon globale et générale, les structures sont variées aussi bien en taille (du millimètre au nanomètre), composition et de mode d'obtention [4].

La figure (I.1) montre deux structures fonctionnelles (capsule/bille) à des configurations variées.



a) Système réservoir (capsule)



b) Système matriciel (bille)

Figure I.1 : Deux types de structure obtenus par la méthode d'encapsulation.

I.1.2 Formation des billes par encapsulation

Il existe plusieurs procédés d'encapsulation, qui peuvent être choisis selon quatre paramètres différents [3] :

- L'utilisation ou la non utilisation de solvant organique ;
- La nature du milieu dispersant (liquide, gazeux ou à l'état supercritique);
- L'utilisation de polymère préformé de lipides et/ou de monomères ;
- La nature des processus associant la molécule à encapsuler au matériau encapsulant [4].

I.1.3 Les matériaux utilisés dans l'encapsulation des billes

L'encapsulation est réalisée en majorité dans la formation des hydrogels, qui forment un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères hydrophiles et réticulées [5].

L'objectif principal dans la formation des billes par cette méthode est d'avoir une matrice stable et compatible avec la molécule à encapsuler, on a recours différents matériaux suivants :

- Les polymères d'origine naturelle animale ou végétale : ce sont des polysaccharides tels que le Chitosane, l'Alginate, la Gomme arabique, le Carraghénane...
- Les polymères semi-synthétiques: tels que l'acétate-phatalate de cellulose...

- Les polymères synthétiques : tels que le polystyrène ou le polyacrylique [6].
- Les lipides: tels que les corps gras solides, glycérides, cires minérales [7].

L'hydrogel le plus utilisé et étudié pour l'encapsulation des matières actives est l'alginate [8] en raison de sa non toxicité, sa haute biocompatibilité, biodégradable et en particulier, la possibilité de former des liaisons croisées avec des cations pour la stabilité du matériau [9]. Il peut être utilisé seul "encapsulation monocouche", ou combiné avec d'autres polymères "encapsulation multicouche" [10].

I.1.4 Approche sur les procédés d'encapsulation par l'alginate

L'alginate est un polysaccharide anionique extrait des algues brunes, avec une structure linéaire d'acides D-mannuronique et L-gulonique présentés dans la figure.2 [11].

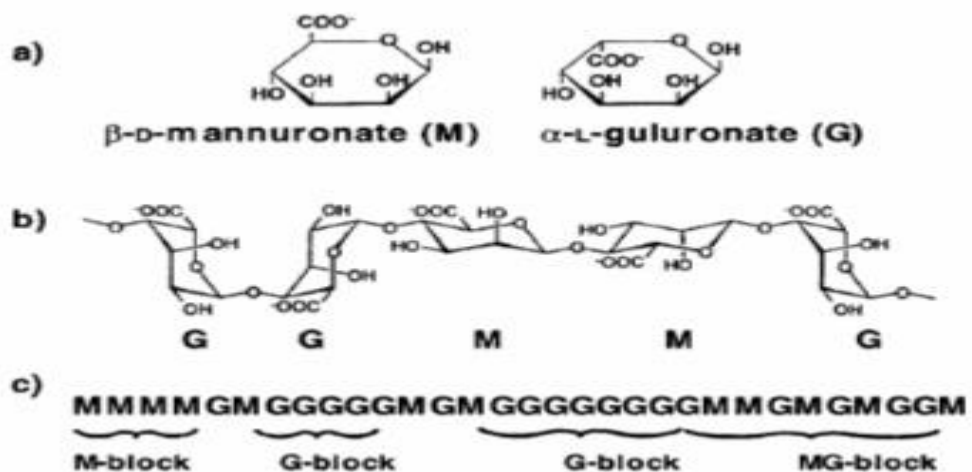


Figure I.2: a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly- guluronate GG et poly- mannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [12].

Ce biopolymère peut former un gel avec des cations multivalents tels que le calcium dans des milieux aqueux.

Les alginates sont majoritairement utilisés sous forme de gel. Ils peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents et trivalents ou l'épichlorohydrine.

Cette réaction de gélification de type ionotrope est réalisée par des interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate.

Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tels que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} et Ni^{2+} dont le plus souvent employé est le Ca^{2+} . Dans ce contexte, plusieurs études approfondies ont consacré à la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate [13].

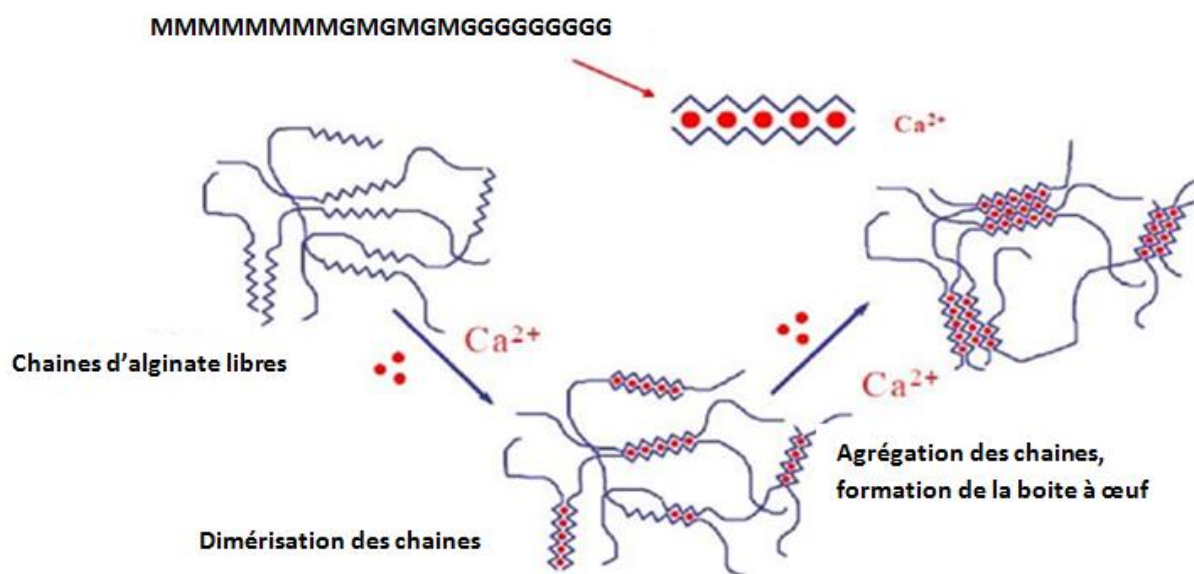


Figure I.3: Mécanisme de gélification des algines : la formation de « egg-boxs » [14].

Ce mécanisme, propose la formation d'un empilement régulier de blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium, cette structure étant 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 [15].

I.1.5 Principales méthodes de préparation de billes

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature. Les trois méthodes couramment utilisées sont :

- **Préparation par extrusion** : consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant (CaCl_2) à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au

sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation. [16 -17].

- **Préparation par émulsion** : propose une méthode reposant sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion. Une solution d'alginate et de calcium liée (CaCO_3 par exemple) est émulsionnée dans une huile. Le pH est ensuite abaissé pour libérer les ions Ca^{2+} qui gélifient les gouttes d'alginate. La méthode d'émulsion permet une production massive mais une répartition des tailles moins homogène. [18].
- **Préparation par gélification d'un aérosol** : repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille. [19-20].

I.1.6 Facteurs influençant la taille et la structure des billes

Il existe plusieurs facteurs qui peuvent influencer la taille et la structure des billes :

- La méthode de réticulation utilisée a un impact sur les propriétés physiques des billes comme l'élasticité, la porosité ou la taille. En effet, plus la concentration est élevée en calcium plus la taille des billes d'alginate diminue, en raison de la couche plus rigide de la coquille des billes. En effet, l'eau est expulsée des billes en raison d'une plus grande contraction [21].
- La composition de l'alginate influe également sur la taille des billes. En effet, une augmentation de la concentration et de la viscosité d'alginate entraîne une diminution de la taille des billes.
- 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 est un autre facteur important qui règle la taille des gouttelettes [1].

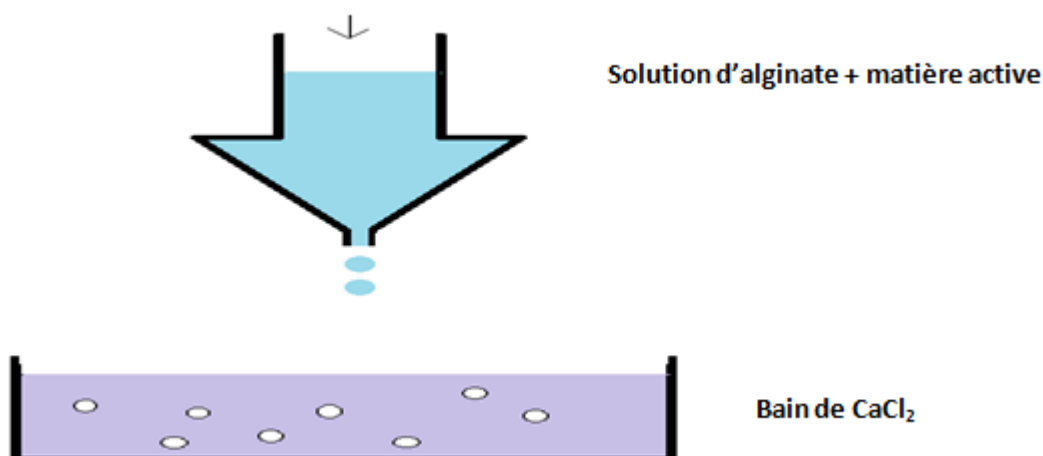


Figure I.4: Schéma de principe de la gélification de gouttes

I.1.7 Caractérisation des billes gélifiées

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales des billes, est nécessaire pour contribuer à la compréhension des phénomènes comme par exemple l'adsorption.

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de donner des informations sur la nature d'un composé et sur ses différents groupements fonctionnels de surface à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

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.

La spectroscopie RMN permet de quantifier les greffons aminoglycol apportés au polysaccharide d'étude (alginate) [22].

D'autres techniques d'analyse sont utilisées, l'analyse thermogravimétriques (ATG/ATD) pour la stabilité thermique [23], la diffraction des rayons X (DRX) pour la cristallinité et les mesures de surface BET et volume poreux pour , les mesures texturales [24-26].

Les méthodes physicochimiques qui sont utilisées pour la caractérisation d'une membrane ou d'un mélange de la matrice d'une bille sont relatifs à la détermination des paramètres suivants :

- Le potentiel zêta ou la charge électrique de surface (pH_{pzc}),
- La taille,
- La densité,
- La stabilité chimique,
- Le degré de gonflement,
- La teneur en eau,...etc.,

I.1.7.1 Porosité

Pour des billes poreuses, plusieurs techniques peuvent être utilisées, les plus connues sont :

- L'utilisation d'une matrice ou une membrane à base de silice de micro ou mésoporosité élevée [27];
- La lyophilisation [28];
- Le séchage en milieu CO_2 supercritique [29];
- L'ajout de poudre de carbonate de calcium à la solution de gel d'alginate [30];

Dans le domaine de traitement des eaux, de nombreux chercheurs se sont intéressés à la détermination des phénomènes de transport et de diffusion du soluté dans les pores des billes.

Il y a autant de paramètres à prendre en considération dans les phénomènes d'adsorption comme : la composition des billes, la nature et la taille des solutés, la porosité des billes gélifiées.

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des matériaux composites encapsulés par des alginate, plusieurs auteurs ont orienté leur travaux vers la recherche des nouvelles méthodes pour créer la porosité au sein des billes gélifiées.

La méthode la plus utilisée est celle basée sur la formation puis la dissolution d'un précipité dans les billes. La dissolution de ce précipité permet de créer des zones sans gel et développer de cette façon une macroporosité [31].

La méthode simple et respectueuse de l'environnement est celle qui est basée sur l'attaque du carbonate de calcium par une solution d'HCl (1M) après que la réticulation de l'alginate est réalisée par des ions Ca^{+2} [31].

Le carbonate de calcium (CaCO_3) a été largement utilisé comme un modificateur de la structure des pores en raison de sa décomposition et la libération de dioxyde du carbone (CO_2) par action de l'acide tel que chlorhydrique (HCl) sur le carbonate de calcium [33], comme le montre la réaction chimique suivante :



L'ajout de CaCO_3 et l'acidification sert à réduire le temps d'adsorption à l'équilibre, en raison de la présence de grands pores dans les billes.

La réaction du carbonate en milieu acide forme du CO_2 gazeux dans les billes [31].

I.1.7.2 Rigidité

D'un point de vu de solidité, il est important de renforcer les billes pour éviter les déformations ou cassures intempestives des billes gélifiées. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter un agent de renforcement dans la formulation.

L'alcool polyvinylique (PVA) est le plus utilisé en tant qu'agent de renforcement dans la formation des billes en raison de sa bonne stabilité thermique et biocompatibilité, sa non-toxicité, sa grande résistance mécanique et élasticité, ainsi que son faible coût [34].

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 polyvinyle. L'alcool polyvinylique (PVA) a une structure linéaire régulière [35].

En raison du groupe hydroxyle présent dans chaque motif répétitif, le PVA présente un fort pouvoir hydrophile et des caractéristiques de liaison hydrogène [36 37].

L'interaction de liaison hydrogène peut induire une gélification physique des chaînes de PVA, et les groupes hydroxyles existants peuvent également être modifiés pour produire les hydrogels chimiques réticulés grâce à la modification fonctionnelle, il peut être transformé en une variété d'adsorbants, tels qu'un filtre à échange d'ions, un hydrogel et une membrane à teint métallique, etc [38].

I.1.8 Domaines d'application des billes obtenues par encapsulation

Il est facile de constater que les domaines d'application de l'encapsulation sont très larges et diversifiés. 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'actif à encapsuler, de la taille de particule souhaitée, de l'application envisagée (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, peinture...), de la vitesse et des conditions de libération prévues, des rendements d'encapsulation, mais également des contraintes de fabrication et de coût.

Dans ce qui suit, nous citons les principaux domaines [39] :

- **Domaine cosmétique** : dans ce domaine l'encapsulation est utilisée pour la protection d'actifs sensibles (température, air, oxydation, incompatibilité avec des autres actifs).
- **Domaine agroalimentaire** : l'encapsulation est très souvent utilisée dans le domaine de fabrication des arômes, dans les chewing-gums et la protection du sel et du sucre contre l'humidité.
- **Domaine pharmaceutique** : l'encapsulation sert à réduire la concentration locale des substances actives et de prolonger leur action (morphine), comme elle peut masquer le goût et libérer l'actif dans l'environnement intestinal (aspirine).

- Domaine de traitement des eaux : l'encapsulation est très utilisée dans le domaine de traitement des eaux. En effet, elle permet d'immobiliser les particules les matériaux adsorbants au sein d'une matrice gélifiée pour améliorer leur performance.

Le tableau suivant donne un aperçu sur les différents domaines d'application de l'encapsulation :

Tableau I.1 : Certaines billes préparées à base de différents polysaccharides dans différentes domaines.

Billes obtenues	Réactifs utilisées	Tailles des billes	Domaine d'application	Réf
AS/OF	1,5% d'AS ; 1.5g de CA ; 1g de Fe ₃ O ₄ .	1,8 à 2 mm	Traitement des eaux (Adsorption)	[40]
AS/ Lignine	0,5% de AS ; ratio=1	Environ 0,49 mm.		[41]
AS/Coca	2% d'AS; 1 et 3g extrait de coca.	3,15 à 4,03 mm.	Agroalimentaire	[42]
AS/PC	4% d'AS ; 3g de PC ; 1% PVA.	0,9 à 1,1 mm.	Chimie des surfaces (Catalyse et /ou adsorption)	[43]
AS/zéolite	2% d'AS ; ratio (10 %–60%).	700 µm.		[44]
AS/résine	2% d'AS; (1: 2: 0,05) de R, F, C;(3: 1) de résine et HNO ₃ .	2 mm.		[4546]
AS/CA	1% d'AS ; 2g de CA.	Microbilles		[47]
AS/AP	1% d'AS ; 2g AP	≈4 mm		[48]
	2% d'AS ; 8g AP.	Microbilles	[49]	

AS/enzyme	2% dAS ; 50 mg de	$\approx 100 \mu\text{m}$	Médical	[50]
AS/Cellule	lectine. 1% et 2% d'AS ; 10^6 cellule/ml	$\approx 2\text{mm}$	et Pharmaceutique	[51]
Carraghénane/ silicate	2.5% de Carraghénane 0.6M de KCl	Environ 600 et 700 μm	Médical	[52]
Cellulose	5% de cellulose ; 0.5 M d'acide nitrique	2,71 mm	Pharmaceutique	[53]

OF : Oxyde de Fer.

AS : Alginate de sodium.

CA : Charbon Actif.

PC: Phosphate de calcium.

PVA : Polyvinyle alcool.

AP : Argile Pontée.

R, F, C : Résorcinol ; Formaldéhyde ; Catalyseur.

I.2 la pollution et ses conséquences

La diversité des activités industrielles et urbaines engendre des rejets spécifiques avec des caractéristiques variables et des compositions hétérogènes .Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [54]. Ils peuvent causer des répercussions négatives sur la vie aquatique dues à leurs caractères polluants et toxiques.

I.2.1 Estimation de la pollution

L'estimation de la pollution appelle à des dosages et des tests complexes de différents paramètres :

- Les paramètres physiques : à mesurer de : pH, Température, Turbidité, Matière en suspension (MES).

- Les paramètres chimiques : Demande biochimique en oxygène (DBO), Demande chimique en oxygène (DCO), Rapports DCO/DBO₅ [55].
- D'autres paramètres : Odeur, Couleur [56].

I.2.2 Procédés de traitements des eaux

Actuellement, le traitement des eaux usées de quantité chargées importantes de polluants organiques (hydrocarbures, pesticides, dioxines, solvants chlorés, dérivés du benzène, colorants ou encore les médicaments) et inorganique (métaux lourds) présentent une préoccupation environnementale majeure [57].

Ceci a donc stimulé et encouragé l'élimination de cette pollution par différents techniques existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. A cet effet de nombreux procédés physiques et/ou chimiques sont utilisés [58]:

- **Procédés physiques** : Ce sont des opérations de séparation de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide [59]. Parmi ces procédés, les plus courantes sont : la filtration, la décantation, la centrifugation.
- **Procédés chimiques** : Ils sont très utilisés dans le traitement final des effluents. On peut citer les procédés suivants :
 - **Les procédés classiques d'oxydation chimique** : Basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont: Cl₂, O₂, H₂O₂, O₃
 - Les échanges d'ions sont des procédés de substitution d'ions sur des résines spécifiques [60].
 - La neutralisation ou l'acidification agissent sur le pH de l'eau [61].
- **Les Procédés physico-chimiques** : Ils sont utilisés en général comme moyens de traitement complémentaires, ces procédés combinent les principes de la chimie et de la physique suivants [60]:

- **La coagulation-précipitation** : Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} .
- **Les techniques membranaires** : Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméabilité à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression.
- **L'adsorption** : C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide [61].

I.2.3 Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux

L'adsorption apparaît comme une alternative faisable et économique avec des avantages significatifs par rapport aux méthodes classiques, spécialement du point de vue économique et environnemental [62].

Cette technologie de séparation constitue aujourd'hui la technique de séparation la plus importante. Ces procédés tendent à se développer rapidement et sont de plus en plus utilisés pour la dépollution. Néanmoins, l'un des principaux problèmes dans l'adsorption est le choix d'un matériau ayant un faible coût et une grande capacité pour une grande variété de polluants [63].

I.2.4 Choix de l'adsorbant

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer un adsorbant auquel la diffusion du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant est donc difficile [64] et doit se caractériser par certaines propriétés telles que :

- Surface spécifique élevée,
- Grande capacité d'adsorption,
- Disponible et bon marché,
- Régénérable.

- Non polluant.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus efficace et le plus utilisé ; cependant il présente l'inconvénient d'être limitée aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse.

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

L'encapsulation des particules d'un adsorbant dans une matrice polymère permet de combiner les propriétés de chaque constituant de l'adsorbats composites. Les billes résultantes de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, des carbohydrates [65].

Le tableau suivant résume quelque exemple d'application de billes gélifiées dans le domaine de traitement des eaux :

Tableau I.2 : Quelques études de l'adsorption des molécules par des billes gélifiées.

Polluants		Constituants des billes	Capacité d'adsorption (mg/g)	
Colorants	Bleu de méthyle MB.	AS / PVA / Glutaraldéhyde.	1213	[66]
		AS/ATP (attapulгите).	77,19	[67]
	Rouge réactive 198.	AS/Argile.	35,0	[68]
	Vert malachite.	AS/Nano oxyde de fer.	2 ,298	[69]
	Blue basique 9	SA / Na + REC (rectorite)	493	[70]
Organiques	Chlorobenzène.	AS/Ni-Fe nanoparticules.	60,42	[71]
	Toluène.	AS/Zéolite/Charbon actif.	13,0	[72]
	4 nitrophénol.	AS/cyclodextrin.	167,0	[73]
	O- chlora phénol.	CS/AS.	97,1	[74]
Espèces	Cuivre Cu(II).	CA/AS.	143,5	[75]

Cationiques	Chrome Cr(VI).	AS/raisins.	$71,98 \cdot 10^3 \text{mg/Bh}$	[76]
	Nickel NI(II).	CS/Argile/ Epichlorohydrin.	32,36	[77]
Espèces Anioniques	Fluorure (F ⁻).	AS/Oxyde ferrique hydraté (HFO)	8,9	[78]
	Phosphate (PO ³⁻⁴).	AS/PVA.	11,5	[79]
	Nitrate	AS/PVA/HDL (hydroxyde double lamellaire)	0,6985	[80]

Ces dernier temps, 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 ou de fabrication industrielle.

De ce fait, la synthèse et le développement de nouveaux adsorbants dérivés à base de matériaux naturels avec des grandes surfaces spécifiques suscitent aujourd'hui l'un des intérêts cruciaux de la recherche scientifique.

Le mucilage de cactus (*Opuntia Ficus Indica OFI*) est un biopolymère fonctionnel largement utilisé dans plusieurs domaines notamment en industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et traitement des eaux [81].

Dans ce travail nous nous focaliserons à exploiter ces propriétés fonctionnelles dans les procédés d'encapsulation.

I.3 Généralités sur le Mucilage de cactus

En général, les mucilages sont des substances naturelles obtenues à bases des plantes. Ils sont composés majoritairement de polysaccharides hydrosolubles. Ces substances polymériques complexes constituent des biomatériaux alternatifs intéressants en raison de leurs propriétés émulsifiantes, gélifiantes et épaississantes [82].

I.3.1 Composition chimique du mucilage d'OFI

La nature glucidique du mucilage se caractérise par des proportions variables de L-arabinose, D-galactose, L-rhamnose, D-xylose et d'acide galacturonique.

Toutefois les cations Ca^{2+} et le K^+ , Les hydrates de carbone et les fibres alimentaires ont été retrouvés dans cette structure ramifiée.

Il se présente sous forme de deux fractions hydrosolubles distinctes:

- une fraction avec des propriétés gélifiantes avec le Ca^{2+} ,
- une fraction sans propriétés gélifiantes [83].

Tableau I.3 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le cactus.

Nombre d'onde $/\text{cm}^{-1}$	Inférence	Groupement	Références
>3100	-OH	Acide carboxylique, acide aminé, alcool	[84] [85]
3000	C=C-H	Cycle aromatique	[86]
2915	-CH ₃ élongation	Alcanes	[87]
2850	-CH ₂ élongation	Acides carboxyliques	[88]
1713	-C=O élongation	Groupes carbonyles	[89]
1658	-CONH ₂	Protéines	[90]
1618	C=C cycle	Alcènes	[89]
1574	NH déformation	Amines	[91]
1430	-OH élongation -C=O élongation	Phénols Carboxylates	
1321			
1250	ArNH ₂ et CN	Amine aromatique primaire	[86]
1242	élongation	Sels d'acide carboxylique	[92]
1231	COO- élongation	Acides carboxyliques	[93]
1162-1229	-COOH	Phosphates	[89]
1080	P=O	Alcool 1° et 2°	[94]
1072	-OH	Phosphates	[89]
1041	P-OH	Polysaccharides	[95]
1027	-C-O C- et -OH HC-O-H élongation	Alcool cyclique Unité de glucose dans les	[86] [96]

<1000	R-CH ₂ -OH Aromatic	biopolymères Groupes aromatiques	[89]
-------	-----------------------------------	-------------------------------------	------

I.3.2 Structure biochimique

En ce qui concerne la structure du mucilage, il a été rapporté qu'il est composé d'un groupe de polysaccharides hautement ramifiés, constitué d'un squelette constitué d'unités d'acide α -D-galacturonique liées par des liaisons (1 - 2) à des unités β -L-ramnose et ramifiées par des liaisons β -L- (1-4) en oligosaccharides de galactose [97].

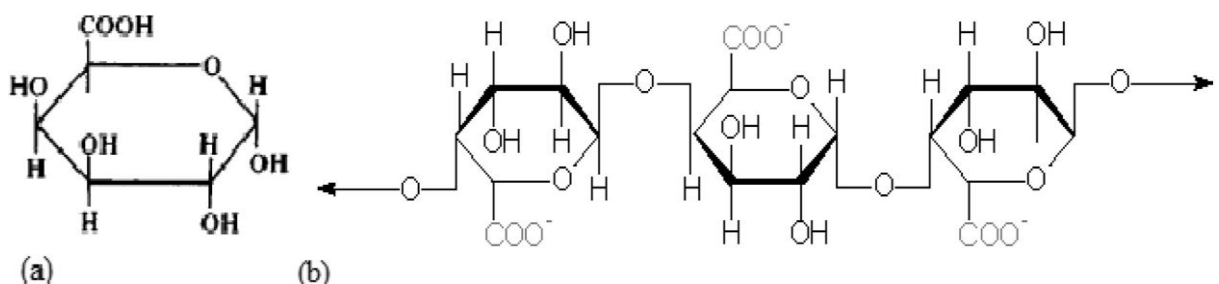


Figure I.5 : Structure de (a) l'acide galacturonique et (b) poly- α -acide-D-galacturonique trouvé dans les matériaux OFI. [97]

I.3.3 Comportement rhéologique

L'étude des propriétés rhéologiques du mucilage de cactus en solution révèle un comportement non newtonien pseudo plastique avec une contrainte seuil. Sa viscosité est proportionnellement liée à sa concentration en solution (à 10 % il présente une viscosité similaire à celle du Xanthan à 3%). En revanche, elle augmente avec le pH dans la gamme 2 à 8. Au delà de cette valeur de pH elle reste constante [98].

I.3.4 Exemple d'applications du mucilage dans les procédés industriels

Le mucilage d'OFI est considéré comme une source potentielle d'hydro-colloïdes industriels. Des utilisations multiples ont été trouvées pour ce composant comme épaississant et émulsifiant alimentaire, comme adhésif pour la chaux, comme super-plastifiant naturel et comme produit alimentaire. En effet, il est très utilisé dans le secteur alimentaire comme épaississants, agents gélifiants et moussants, émulsifiants et stabilisants [99].

I.3.4.1 L'utilisation du mucilage dans la nanoencapsulation

De nombreux composés bioactifs, telle que la zéaxanthine, sont lipophiles et ont une faible solubilité dans l'eau, ce qui limite leur application dans les aliments. De plus, leur stabilité est affectée par leur exposition à la lumière, à l'oxygène et à la température. A cet effet, le mucilage d'OFI a été exploré pour les encapsuler. 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.

Les résultats obtenus ont confirmé que le mucilage protège la zéaxanthine de la dégradation et les nanoparticules reste homogènes et d'une stabilité élevée durant toute la durée du stockage [100].

I.3.4.2 L'utilisation du mucilage dans la fabrication des films

La production de films d'amidon présente des limites d'utilisation, en raison de leur faible stabilité mécanique et de leur faible rigidité, pour résister aux contraintes auxquelles les matériaux d'emballage sont soumis lors de la manipulation [101], C'est pourquoi, le mucilage d'OFI a été testé dans la production de pellicules et de revêtements comestibles. Il a été constaté qu'il prolonge la durée de conservation sans affecter le brillanceté, la texture, l'apparence générale et les propriétés sensorielles des aliments [102].

Les résultats ont montré que son ajout aux films d'amidon a limité l'hydratation des régions amorphe et que les interactions moléculaires ont entraînés une amélioration de la structure du gel par rapport au gel d'amidon témoin en favorisant la réticulation entre les chaînes polymériques [103].

I.3.4.3 Utilisation du mucilage dans l'amélioration de la performance des billes

Le SLO (huile de foie de requin) est une source naturelle bien établie et riche en vitamines (A, D et E), et il est important pour la physiologie humaine [104]. Cependant, il a une saveur et une odeur fortes indésirables et il est fortement sujet à la rancidité oxydative accélérée.

L'ajout d'antioxydants au SLO retarde l'apparition de la rancidité, mais ne ressoud pas le problème de saveur et d'odeur.

La solution proposée consiste à encapsuler l'huile dans une matrice biopolymère Co-gélifiée comprenant de la pectine de lin, réticulée par un excès de CaCl_2 et ensuite revêtue de chitosan pour former une membrane de complexe polyélectrolyte [105].

Les résultats obtenus confirment que le mélange du mucilage et d'alginate dans des proportions appropriées permet d'améliorer les performances des billes gélifiées, du fait d'une augmentation du flux de solvant osmotique et donc d'un gonflement plus rapide, c'est-à-dire peut-être aussi d'une libération plus rapide, par rapport aux capsules en alginate seul. En plus cette méthode permet de maximiser la rétention de SLO sans modification de sa composition chimique [106].

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Introduction

Ce chapitre décrit les différentes étapes d'extraction du mucilage de cactus ainsi que la caractérisation qualitative de notre produit. Il décrit d'un point de vue physico-chimique les adsorbants utilisés : c'est-à-dire les billes composites à base du (extrait de cactus EC, alginate de sodium AS, Carbonate de calcium CC, polyvinyle alcool PVA), ainsi que leur protocole de synthèse. Les différentes techniques de caractérisation des adsorbants et les méthodes de dosage ont été utilisées afin de quantifier le composé modèle choisi (le pentachlorophenol PCP).

Aussi, les techniques et les procédés adoptés et les matières premières utilisées au cours des différentes préparations sont décrits.

II.1 Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés

Le tableau II.1 présente les additifs utilisés lors de ce travail ainsi que leur provenance. Les solutions d'ajustement de pH, obtenues par dilutions, sont préparées à partir des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique. Le chlorure de sodium est utilisé pour désactiver l'activité enzymatique du cactus. Le chlorure de calcium et l'acide borique ont été utilisés comme agent réticulant. Le polyvinyle alcool et le carbonate de calcium ont été utilisés dans la formulation des biocomposites pour le renforcement et la porosité des billes respectivement.

Tableau II.1 : Caractéristiques des additifs chimiques et leur provenance.

Nom usuels	Formule chimique	Propriété physique	Fournisseur
Acide Chlorhydrique	HCl	Masse volumique: 1,2 g/mL 25°C Pression de vapeur: 3,23 psi (21,1°C) Concentration : 37% : 36,46g/mol	SIGMA-ALDRICH

Hydroxyde de Sodium	NaOH	: 40g/mol Pression de vapeur:18mmHg (20°C) Solubilité : 1260g/L à 20°C Pureté ≥98%	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de Sodium	NaCl	MM : 58.44g/mol Forme : poudre Pureté : 99,5% Solubilité : 1M	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de Calcium hexa hydraté	CaCl ₂	MM: 219.08 g/mol Forme : solide Pureté : 98%	SIGMA-ALDRICH
Acide borique	H ₃ BO ₃	MM : 61,83 g/mol Forme : solide pH : 3,4-4.0 (20°C ,4%) Pression de vapeur : 2,6mmHg (20 °C)	SIGMA ALDRICH
Carbonate de calcium	CaCO ₃	MM: 100,09 g/mol densité:2,93 g/ml	SIGMA ALDRICH
Polyvinyle alcool	PVA	Degré de polymérisation:1600 Degré d'hydrolyse: 97.5-99.5%	SIGMA ALDRICH
Acide nitrique	HNO ₃	MM: 63,01 g/mol Masse volumique : 1,413 g/mL (20°C) Concentration : 70% Pression de vapeur : 8mmHg (20 °C)	SIGMA ALDRICH
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	MM: 46.07 g/mol Pression de vapeur : 44,6 mmHg (20 °C) Pureté : 99.8%	SIGMA ALDRICH
Alginate de Sodium.	NaC ₆ H ₇ O	MM : 198,1 g/mol <u>Solubilité</u> : Soluble dans l'eau.	SIGMA ALDRICH

Phénol	C_6H_5OH	MM: 94,11 g/mol Pureté : $\geq 96,0\%$ Pression de vapeur : 0,36 mmHg (20 °C)	SIGMA ALDRICH
Acide sulfurique	H_2SO_4	MM : 98,08 g/mol Pression de vapeur : 1 mmHg (146 °C) Pureté : 99,99 %	SIGMA ALDRICH
Tétraborate de sodium	$Na_2B_4O_7$	MM : 201,22 g/mol Masse volumique : 2,367 g/mL (25 °C) Pureté : 99%	SIGMA ALDRICH
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	MM : 159.61 g/mol Pureté : $\geq 99,99\%$ Densité : 3,603 g/mL à 25 °C Pression de vapeur : 7,3 mmHg (25 °C)	SIGMA ALDRICH

II.2 Extraction du mucilage de cactus (Extrait de Cactus)

II.2.1 Préparation préliminaire de la matière première fraîche

Les cladodes d'OFI (cactus) collectées durant le mois de mars 2019 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 elle est de l'ordre de 33 °C, tandis qu'elle est de l'ordre de 7 °C pendant les mois les plus froids. La pluviométrie moyenne est de l'ordre de 600 mm.

II.2.2 Méthode d'extraction

Les cladodes ont été nettoyées par élimination des épines et des tâches noires à l'aide d'un couteau, puis par rinçage à l'eau de robinet pour éliminer les poussières et les saletés, ensuite avec de l'eau distillée. Elles ont été ensuite coupées en petits dés de 1 cm.

Une masse de 1000 g de cladodes coupées a été introduite dans un cristalliseur avec un volume de 1000 mL de NaCl (1%). Le mélange est chauffé à 90 ° C pendant 20 minutes pour inactiver les enzymes.

Après refroidissement à température ambiante, le pH est varié de 4 à 10 par le NaOH afin d'induire une dé-estérification des groupements carboxyles.

Par la suite, la suspension est filtrée à travers un filtre en tissu pour extraire autant que possible de mucilage.

Puis centrifugée à 4000tr / min pendant 10min. la séparation solide/liquide du surnageant est effectuée par Acétone. par la suite, le précipité est soumis à plusieurs lavages avec l'éthanol.

L'extrait solide (diamètre <200µm) est obtenu par séchage à température ambiante puis tamisage.

II.3 Caractérisation de l'extrait

II .3.1 Détermination de la solubilité

La solubilité du mucilage a été déterminée dans l'eau chaude, l'eau froide, l'éthanol, l'acétone, le méthanol et le chloroforme selon le protocole suivant :

0,1 g de poudre de mucilage sec à été mélangé à 10 mL de solvant, la suspensions obtenues sont agitée pendant 1 min puis placées dans une enceinte thermostatée à une température égale à 25 ±0,5°C pendant 15 min [107] [108].

II.3.2 Teneur en cendre

Elle est déterminée 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 destruction totale de toute particule carbonneuse (couleur grise claire ou blanchâtre). [109]

La détermination de la teneur en matière organique se fait par le calcul de la différence de poids avant et après la carbonisation. La teneur en matière organique est calculée par la formule suivante :

$$MO\% = \frac{M1-M2}{PE} * 100 \quad \text{Eq II.1}$$

MO% : Matière organique,

M1 : Poids de la capsule et de l'échantillon avant calcination,

M2 : Poids de la capsule et de l'échantillon après calcination,

PE : Prise d'essai.

La teneur en cendres est calculée comme suit :

$$\text{Cendres \%} = 100 - \text{MO \%} \quad \text{Eq II.2}$$

II.3.3 Composition biochimique

La composition biochimique de l'extrait est déterminée par les méthodes colorimétriques :

II.3.3.1 Test de molisch

L'opération consiste à versé lentement un volume de 500 µL d'acide sulfurique sur une suspension constituée par un mélange de 100 µL de solution de α-naphtol éthanol (réactif molisch) avec 500 µL de solution de polysaccharide (1 mg / mL)

Le changement de couleur de l'interface entre l'acide sulfurique et la solution de sucre constitue un indicateur.

L'eau distillée est utilisée comme contraste négatif, IL d'amidon à 0,5% est utilisée comme contraste positif. [110] (ANNEXE 4, P94)

II.3.3.2 Tanins

2 à 3 gouttes de solution de FeCl₃ (2%) sont ajoutées à 2mL de la solution testée. Le mélange est laissé au repos quelques minutes. La présence de tanins donne une coloration bleue-noire ou verdâtre et un précipité [107] [108].

II.3.3.3 Alcaloïdes

Dans deux tubes contenant 0,5 mL d'extrait, sont ajoutés 0,5 mL de réactif de Mayer dans le premier tube et 0,5 mL de réactif de Wangner est ajouté dans le second. L'apparition des précipité blanc (premier tube) ou marron (deuxième tube) indique la présence des alcaloïdes [107] [108].(ANNEXE,P95)

II.3.3.4 Coumarines

Nous avons divisé le volume de 2 mL de l'extrait en deux. A un volume nous avons additionné 0,1 mL de NH₄OH (10%). L'autre volume est gardé comme témoin. L'apparition d'une florescence après observation sous UV à 366 nm indique la présence de coumarines [107] [108].

II.3.3.5 Flavonoïdes

On traite 5 mL d'extrait alcoolique avec quelques gouttes de HCl concentré et 0.5 g de tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est mise en évidence si une couleur rose ou rouge se développe en l'espace de 3 min. [107] [108]

II.3.3.6 Saponines

Pour la détection des saponosides ,10ml d'extrait placé dans un tube à essais sont agités pendant 15 secondes puis déposées durant 15 min. Une hauteur de mousse persistante, supérieure à 1 cm indique la présence de saponosides. [107] [108]

II.3.3.7 Dosage des sucres

Ajouter 0.5mL de phénol à 0.5mL de solution puis mélanger ;

Ajouter 2.5 mL d'acide sulfurique puis mélanger ;

Laisser 10 minutes à l'étuve à 100°C puis placer les tubes 30 minutes à l'obscurité ;

Lecture à 492 nm [111].

II.3.3.8 Dosage des acides uroniques

Préparer les solutions :

A : 0.16667 g de métahydroxydiphényl (MHDP) dans 100 mL de NaOH à 0.5%.

B : 0.4843 g de tétraborate de sodium dans 100 mL d'acide sulfurique concentré.

Ajouter 2.4 mL de B à 0.4 mL de solution puis mélanger et laisser refroidir ;

Ajouter 200 μ L de A puis mélanger et laisser 10 minutes

Lecture à 520 nm [112].

Correction dans les polymères extracellulaires

On obtient 4 droites d'étalonnage et on notera :

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

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

α' : pente de la droite concernant l'étalon glucose par le dosage au MHDP.

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

On obtient 2 équations :

$$DO_{\text{phénol}} = \alpha [\text{sucres}] + \beta [\text{acides uroniques}] \quad \text{Eq II.3}$$

$$DO_{\text{MHDP}} = \alpha' [\text{sucres}] + \beta' [\text{acides uroniques}] \quad (\text{ANNEXE 5}) \quad \text{Eq II.4}$$

$$[\text{Acides uroniques}] = ((DO_{\text{MHDP}}) - ((DO_{\text{phénol}}) (\alpha' / \alpha))) / ((\alpha \beta' - \alpha' \beta) / \alpha) \quad \text{Eq II.5}$$

$$[\text{Sucres}] = ((DO_{\text{phénol}}) - (\beta [\text{acides uroniques}])) / \alpha \quad \text{Eq II.6}$$

II.3.3.9 Dosage des protéines

Préparer les solutions :

A : solution de Na_2CO_3 à 2% dans NaOH à 0.1N.

B : solution de CuSO_4 à 0.5% dans tartrate double de Na et K à 1%.

Préparer les réactifs extemporanément (juste avant utilisation) :

C : 1mL de B et 50 mL de A.

Réactif de Folin dilué : 5mL de réactif de Folin et 5mL d'eau ultra pure.

Mélanger chaque tube et attendre 10 minutes ;

Ajouter 0.25 mL de réactif de Folin dilué puis mélanger, laisser 30 minutes ;

Lecture à 650 nm [113].

II.3.3.10 Dosage de composés phénoliques

Préparer les solutions :

A : solution de Na_2CO_3 à 2% dans NaOH à 0.1 N.

B' : solution de tartrate double de Na et K à 1%.

Préparer les réactifs extemporanément (juste avant utilisation) :

D : 1mL de B' et 50 mL de A.

Réactif de Folin dilué : 5 mL de réactif de Folin et 5 mL d'eau ultra pure.

Mélanger chaque tube et attendre 10 minutes.

Ajouter 0.25 mL de réactif de Folin dilué puis mélanger et laisser 30 minutes

.Correction dans les polymères extracellulaires :

A_1 : absorbance pour le dosage avec CuSO_4 .

A_2 : absorbance pour le dosage sans CuSO_4 .

$$\text{DO}_{\text{protéines}} = 1.25 * (A_1 - A_2). \quad \text{Eq II.7}$$

$$\text{DO}_{\text{CP}} = A_2 - 0.2 \text{ DO}_{\text{Protéines}} \quad \text{Eq II.8}$$

Les absorbances ainsi corrigées sont ensuite utilisées pour lire la concentration en protéines et en substances humiques sur les droits étalons [113]

II.3.4 Caractérisation physicochimique de l'extrait

II.3.4.1 Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta (ξ) permet d'estimer la charge de surface portée par les particules des matériaux. Cette charge est mesurée par le zétamètre. Le principe est basé sur la détermination de la mobilité électrophorétique i.e. le déplacement des particules dans un

champ électrique connu. Les particules sont introduites dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrodes et d'une chambre de connexion.

Un champ électrique uniforme est créé entre les deux électrodes et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse du déplacement est alors proportionnelle à la charge des particules. Dans ce travail, les mesures du potentiel zéta sont réalisées avec un appareil Malvern Master sizer 3000 et Malvern Master zetasizer 3000.

Les analyses sont réalisées à température ambiante sur des suspensions d'extrait à 10^{-4} g.L⁻¹. La charge de l'extrait a été déterminée à l'aide une série de mesures du potentiel zéta à différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 12 (le pH a été ajusté par l'ajout de quelques gouttes de NaOH et/ou de HCl)

II.3.4.2 La distribution de taille (DLS)

La distribution de taille de particules de l'extrait et la charge 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 3.5µm.

Les analyses sont réalisées à température ambiante, sur des suspensions d'extrait à 10^{-4} g.L⁻¹. La taille des particules de l'extrait a été déterminée à l'aide un appareil Malvern Master sizer 3000 et Malvern Master zetasizer 3000.

II.4 Préparation du bioadsorbant (les billes)

L'objectif de cette étude est la mise en œuvre d'une nouvelle génération des billes hybrides, gélifiées, poreuses et renforcées par la méthode d'extrusion.

Ces billes sont composées essentiellement de l'extrait de cactus (EC), d'Alginate de sodium (AS), de polyvinyle alcoolique noté PVA et du carbonate de calcium (CC).

Vingt (20) formulations ont été réalisées selon un plan d'expérience avec logiciel mode 6 en variant les rapports entre l'AS, l'EC, le CC et le PVA.

Une suspension à base des constituants AS et EC a été mélangée et homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h (Vitesse réglée à 300 rpm). Le constituant CC a été ajouté au mélange

La solution de PVA a été ajoutée goutte à goutte dans 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 Chlorure de Calcium de 0,2 M et d'Acide Borique à 6% pendant 10 h [114].

Les produits PVA et CaCO_3 servent comme témoins pour étudier respectivement le renforcement et la porosité des billes composites élaborées.

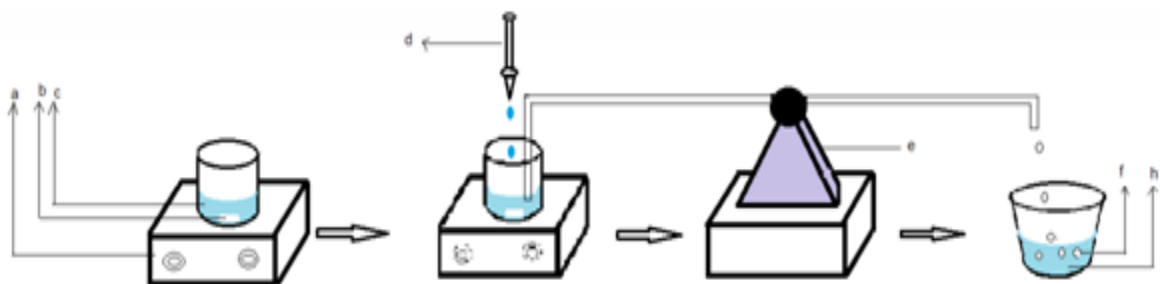


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion.

Avec : (a) : Agitateur magnétique, (b) : Barreau magnétique, (c) : Mélange de (AS/EC/ CaCO_3), (d) : (PVA), (e) : Pompe péristaltique, (f) : Billes gélifiées et (g) : Solution de (CaCl_2 et Acide borique).

Dans les expériences de préparation de billes renforcées poreuses à base de PVA et CC : Le solide PVA a été dispersé dans l'eau distillée puis remué pendant 30 minutes à une température de 100° . La solution de PVA réfrigérée a été mélangée à la dispersion initiale, Le mélange qui en résulte a été remué pendant 1 h, aspiré par une pompe péristaltique (technique d'extrusion) et versé dans un bain contenant un mélange d'Acide Borique et de CaCl_2 .

Pour les billes contenant du CaCO_3 , elles ont été plongées dans une solution de HCl (1M, 200 mL) pendant 2 h. En effet, la dissolution du carbonate de calcium en présence de HCl provoque la création d'un réseau poreux dans ces billes.

II.5 Caractérisation des billes

II.5.1 Mesure de taille des billes

Les diamètres moyens, la taille et la sphéricité des billes gélifiées humides 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. Les valeurs ont été prises pour une moyenne de 10 pour chaque formulation.

II.5.2 Mesure de la densité des billes (masse volumique)

La mesure de la densité réelle des billes d'alginate a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de billes d'alginate humide et placée dans une éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée, et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

II.5.3 Mesure du taux d'humidité

Plusieurs pesées des billes gélifiées sont effectuées et séchées préalablement dans une étuve à 105°C . 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 de masse constantes.

L'humidité des billes est déterminée selon la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

Eq.II.9

Avec:

m_h : Masse initiale des billes humides en g.

m_s : Masse finale des billes séchées a 105°C en g.

II.5.4 Mesure du taux de gonflement

La détermination du taux de gonflement a été réalisée pour les billes gélifiées après l'adsorption de PCP. Une quantité de 0.14 g de billes gélifiées humides a été ajoutée dans un volume (10mL) de la solution de polluant pendant 24h sous agitation de 225 rpm à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30».Après l'enlèvement des billes une deuxième pesée a été effectuée.

Le taux de gonflement des billes est déterminé selon la formule suivante :

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

II.10

Avec:

m_0 : Masse initiale des billes en g avant l'adsorption.

m_f : Masse finale des billes en g après adsorption

II.5.5 Détermination du pH_{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 HNO_3 (0,01M) et l'hydroxyde de sodium $NaOH$ (0,01M) dans une solution de (0,5g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée).

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

$$Q = \frac{C_a - C_b + [OH^-] - [H^+]}{m} \quad \text{Eq II.11}$$

Avec :

Q : Charge de surface en $mol.g^{-1}$.

C_a : Quantité d'acide ajoutée en $mol.L^{-1}$.

C_b : Quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : Masse d'adsorbant en g.

II.5.6 Etude de l'effet du pH sur la stabilité chimique des billes gélifiées

L'étude de la stabilité chimique a été réalisée par la préparation de plusieurs échantillons contenant la même masse des billes dans le même volume d'eau distillée (0.5 g de billes dans 10 mL d'eau distillée).

Le pH est ajusté à la valeur désirée dans la gamme 1-13 en ajoutant quelques gouttes de solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. L'ensemble est laissé au repos, sans agitation durant 30 jours à température ambiante. Les billes sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée. Les billes ont été pesées.

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

$$m(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq.II.12}$$

m_0 : Masse initiale des billes en g.

m_f : Masse finale des billes en g.

II.5.7 Etude par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Ces billes ont été analysées par FTIR afin d'identifier les groupes fonctionnels de surface et de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques d'une part. D'autre part pour étudier les interactions chimiques possibles des différents composés de billes. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque JASCO FT/IR-4200 en utilisant des pastilles de KBr sur une gamme de fréquences comprises entre 400-4000 cm⁻¹.

II.5.8 Morphologie des billes gélifiées (Observation en microscopie électronique à balayage(MEB))

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

Cette caractérisation a été effectuée au niveau de laboratoire de physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) de l'université de Saad Dahleb Blida 1.

Les billes gélifiées ont été séchées d'abord puis observées sous un voltage de 5 Kilovolts.

II.5.9 Analyse Rhéologique

L'étude du comportement viscoélastique des billes humides est réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif Rhéomètre (ANTON PAAR PHYSICA RHEOLAB MCR 302) muni d'un système de mesure de type « plan-plan » de 8 mm de diamètre. Le rhéomètre est relié à un thermostat, où la température est fixée à 20°C. Ce rhéomètre est piloté par un microordinateur qui permet la commande, la saisie et l'analyse des résultats d'étude. Les conditions utilisées sont les suivants :

La température de mesure : 20°C.

Fréquence : 1Hz.

Temps : 10-20s.

Système de mesure : PP08/PE.

Distance entre les deux plombs : 3m

Force appliquée : 0.03N-0.04N

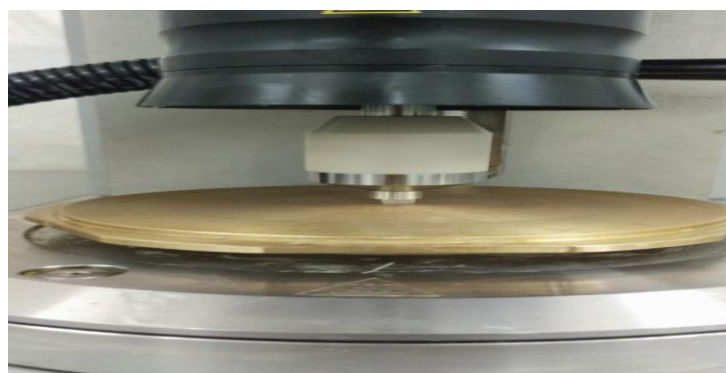


Figure II.2 : Etude du comportement rhéologique des billes humides par le rhéomètre.

II.6 Application à l'adsorption

Pour déterminer les capacités d'adsorption des différentes classes de billes formulées plusieurs tests d'adsorption en batch ont été réalisés. L'adsorbat utilisé dans ce travail a été choisi comme modèle de micropolluant organique : le pentachlorophénol (PCP). Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de son dosage dans l'eau.

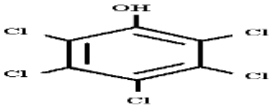
Le PCP est le plus toxique de tous les chlorophénols. En effet, il est reconnu que la toxicité augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore portés sur le noyau aromatique augmente [117].

II.6.1 Caractéristiques du Pentachlorophénol

Dans cette étude, la concentration initiale C_0 et la longueur d'onde de dosage en UV (λ) sont respectivement de 13 mg.L^{-1} et de 320 nm [118]. Le PCP utilisé (99 %, Sigma Aldrich) est un acide faible et 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 [118]. C'est pourquoi, il a été recommandé une concentration maximale de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ afin de protéger le milieu récepteur.

Ses caractéristiques physico- chimique en font une molécule modèle pour l'étude du comportement des molécules ionisables (acide faible) dans les sols et déchets.

Tableau II.2 : Formule chimique brute et semi développée de PCP.

Formule brute : $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$	Formule semi développée 
--	---

Les principales caractéristiques du pentachlorophenol sont résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du PCP.

Masse moléculaire (g/mol)	266,3
Masse volumique (T = 20 °C) (g/cm ³)	1,78
Constante de dissociation : pKa (T= 20°C)	4,75
λ_{max} (nm)	319
Solubilité (20°C) (mg/L)	13

II.6.2 Méthode du dosage

II.6.2.1 Spectrophotométrie UV-visible

La détermination de la concentration résiduelle du PCP est effectuée par dosage spectrophotométrique, en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Eq II.13

Le spectromètre UV-visible utilisé est un appareil (SHIMADZU UV-1800). La longueur d'onde du maximum d'absorption est 320 nm pour le PCP.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus lors de la synthèse et la préparation des billes gélifiées à base d'EC, AS, CC et PVA ainsi que leur caractérisation en utilisant les différentes techniques de caractérisation et d'analyses citées précédemment. Par la suite, ce chapitre présentera les résultats des applications des billes dans l'adsorption du PCP.

III.1 Caractérisation de l'extrait de Cactus

Les extraits de cactus sont obtenus par une procédure alcaline pour induire une réaction de dés-estérification des groupements carboxyles dont le rendement d'extraction est de l'ordre de 18%. $R(\%) = m_{\text{extraite}} / m_{\text{initial}}$

Afin d'étudier leurs propriétés fonctionnelles plusieurs tests ont été effectués :

III.1.1 Test de solubilité

Les solubilités des EC ont été déterminées dans plusieurs solvants. Les résultats correspondants sont dressés dans le tableau III.1. Suivant :

Tableau III.1 : Etude de solubilité de l'EC.

Solvant	Eau chaude	Eau froide	Ethanol	Acétone	Méthanol	Chloroforme
Solubilité	+	+	-	-	-	-

D'après ces résultats, le composé EC est soluble dans les eaux (chaude et froide) tandis qu'il est insoluble dans l'éthanol, l'acétone, le méthanol et le chloroforme.

III.1.2 Caractérisation biochimique des EC

Dans cette partie la caractérisation quantitative et qualitative est réalisée à l'aide des méthodes colorimétriques. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Résultats de la caractérisation biochimique.

Contenu de l'extrait	Longueur d'onde (nm)	Réactif utilisé	Standard	Concentration matière sèche (mg/g)	Contraste
Protéines	650	Réactif Folin	Sérum d'Albumine Bovine	0,005	+
Composés phénoliques	650	Phénol %	Acide gallique	0,04	+
Sucres neutres	492	Acide sulfurique	Glucose	13	+
Acides uroniques	520	Tetraborate de sodium	Acide glucuronique	737	+
Teneur en cendres	/	/	/	160	+
Test de molisch	/	Réactif de molisch	Amidon	/	+
Tanins	/	FeCl ₃	/	/	+

Alcaloïdes	/	Réactif de Mayer/Réactif de Wangner	/	/	+
Flavonoïdes	/	AlCl ₃	/	/	+
Coumarines	366	NH ₄ OH	/	/	+
Saponines	/		/	/	-
Trapénoïdes	/	Anhydride Acétique+Acide sulfurique	/	/	-

A ce stade, il est à signaler que certains travaux antérieurs ont montré les phénomènes suivants :

- Les cladodes de Cactus sont constituées de glucides alors que les polysaccharides de ces cladodes sont principalement composés de pectines [115] le glucose et l'acide galacturonique sont les principaux sucres d'Opuntia cladodes [116] Les sucres neutres proviennent des chaînes hautement ramifiées [117].

Dans ce travail, le rendement massique (% poids / poids) en acides galacturoniques dans l'EC est de 73.7% suggère la présence d'une quantité importante de polymères de pectine. Celle-ci désigne la majeure fraction hydrosoluble qui représente environ 10% du poids de la cladode sèche.

En effet, l'extrait contient 1,3% de sucres neutres résultant des chaînes ramifiées qui représentent 0.13% du poids sec.

Ces teneurs élevées en acides galacturoniques sont conformes aux résultats obtenus auparavant sur les caractéristiques structurales des polysaccharides de pectine extraits à partir d'OFI. Elles confirment aussi que l'Opuntia est riche en polysaccharides de pectine [118].

La teneur en protéines et en composés phénoliques est très faible de l'ordre de 0.005mg/g et 0.04mg/g respectivement.

La contamination des polysaccharides avec les protéines solubles dans l'eau et les composés phénoliques est liée aux conditions d'extraction. Gan et al. ont prouvé que la teneur en protéines est liée au pH d'extraction. En effet, la teneur en protéines augmente lorsque le pH de l'extraction s'approche du point isoélectrique [119].

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 O. Bouaouine et al, les tanins constituent un groupe particulièrement actif à pH basique (pH=10) [120].

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 respectivement. Tandis que les tests de saponines et de trépénoïdes indiquent qu'ils n'existent pas dans l'EC.

III.1.3 Caractérisation physicochimique de l'EC

III.3.1.1 Potentiel zêta

Les résultats de l'évolution de la charge de l'extrait EC en fonction du pH de la suspension sont exprimés dans la figure suivante :

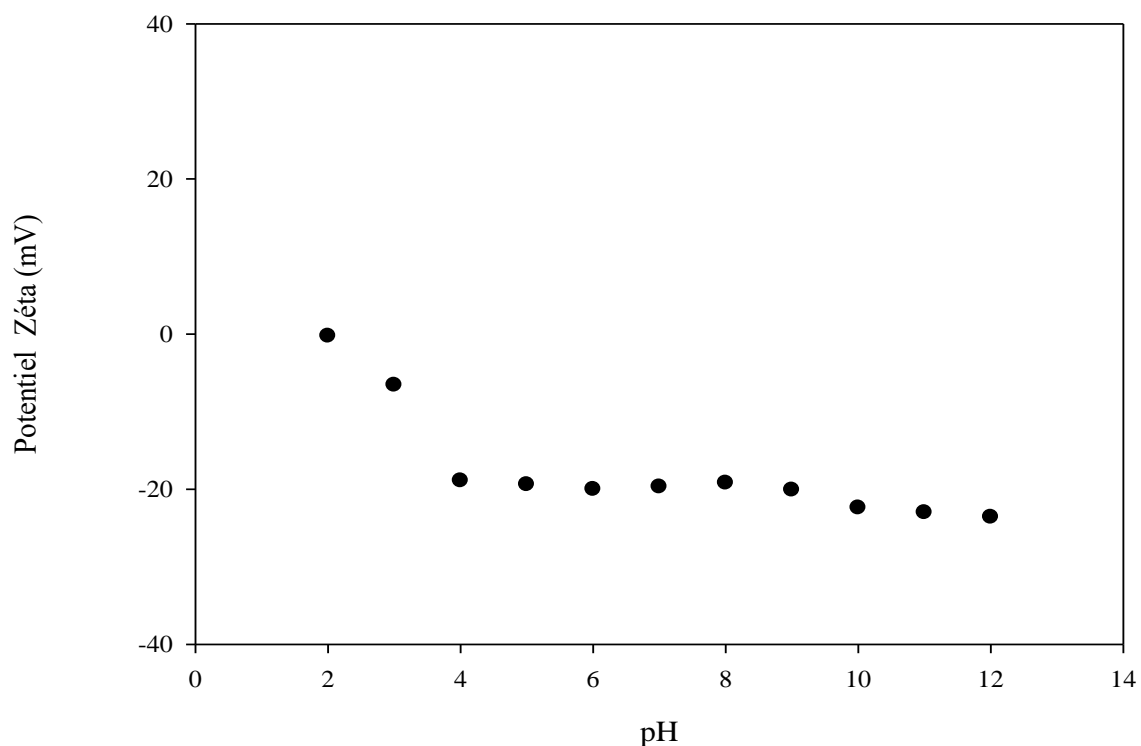


Figure III.1 : Variation du potentiel zéta de l'extrait EC en fonction du pH.

La variation du potentiel zéta en fonction du PH montre une diminution de charge en fonction du pH. En effet, cette diminution de charge est attribuée à la présence des acides uroniques qui s'ionisent à des $\text{pH} > 3$ (pKa des acides uroniques = 3.5) pour atteindre une valeur égale -23mV.

D'après ces résultats, l'extrait EC est chargé négativement ce qui coïncide avec quelques résultats proposés récemment [121].

III.3.1.2 Distribution de la taille

La distribution de taille de particules de l'extrait est déterminée par un diffractomètre de lumière lazer, avec un ordre de taille allant de 10 nm à 3.5 mm. Cette expérience a été

réalisée deux fois pour voir la reproductibilité de l'analyse. Les résultats sont présentés dans la figure III.2 :

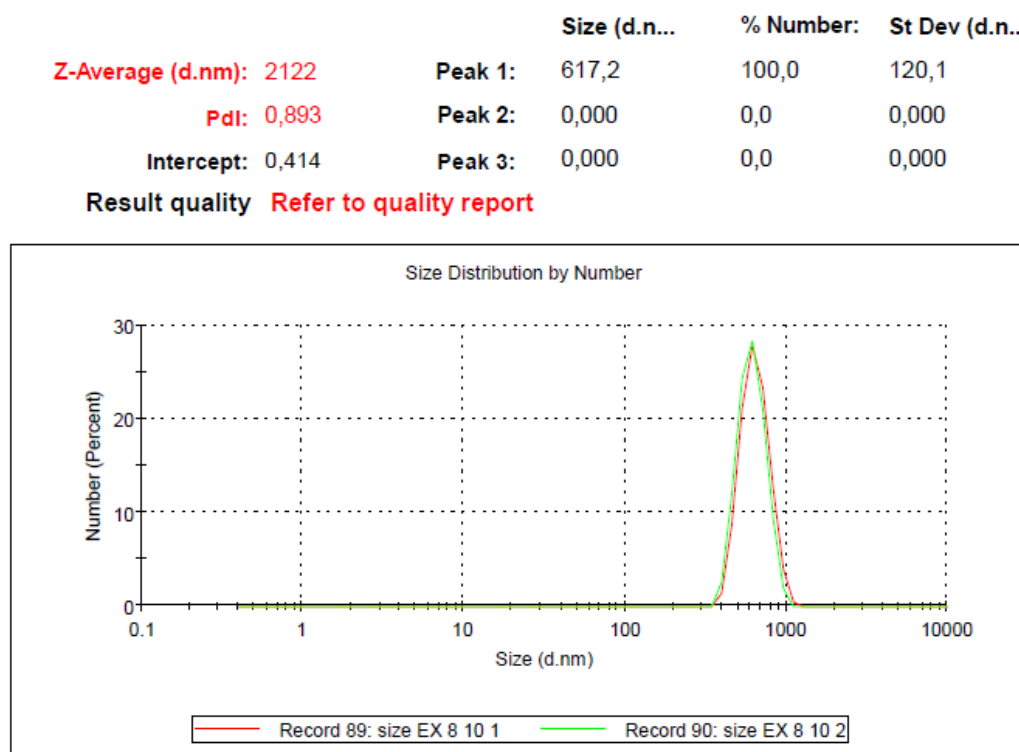


Figure III.2: Distribution de taille de l'EC.

L'analyse de distribution de taille de l'extrait fait apparaître un pic à 617.2 nm avec une intensité égale à 100 % et une déviation de l'ordre de ± 120.1 nm.

Après corrélation, la taille moyenne de l'extrait EC exprimée sous forme de diamètre de particule. sa valeur est égale à 2221 nm.

La caractérisation de l'extrait par DLS donne un ordre d'idée qu'il s'agit d'une macromolécule.

III.2 Synthèse et préparation des billes gélifiées à base du EC, AS, CC, PVA

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). Celle-ci s'appuie sur l'utilisation d'un modèle réponse d'ordre 2.

Cette stratégie permet d'obtenir, non seulement, des modèles prévisionnels des réponses étudiées mais aussi, les conditions optimales avec un minimum d'essais et bonne reproductibilité des résultats.

En outre, elle permet de prendre un ordre d'idée sur les interactions possibles des différents constituants ainsi que leurs effets.

La détermination des coefficients du modèle RSM est basée sur la méthode numérique de résolution de régression multilinéaire (MLR) [122].

Le plan d'expériences emprunté contient 20 essais dont quatre répétitions au centre du domaine de variation.

Les quatre facteurs de contrôle qui ont un effet potentiel sur la rigidité des biocomposites et leur efficacité d'adsorption sont les concentrations de :

l'alginate de sodium (AS),

de l'extrait de cactus (EC),

Du Polyvinyle alcool (PVA) et du carbonate de calcium (CC).

Les deux réponses utilisées pour l'évolution de la performance des biocomposites sont la rigidité (résistance mécanique exprimée par la déformation en % et le rendement d'élimination du PCP exprimé en %.

La matrice d'expériences utilisée est donnée dans le tableau III.3 ci-dessous :

Tableau III.3 : Plan de la matrice expérimentale.

Formulation	Alginate	PVA	CaCO ₃	Mucilage	Résistance mécanique	Rendement de l'élimination du PCP (%)
1	-1	-1	-1	-1	4	89.61
2	1	-1	-1	-1	1.35	88.76
3	-1	1	-1	-1	4	82.87
4	1	1	-1	-1	4	72.19

5	-1	-1	1	-1	1	96.88
6	1	-1	1	-1	2.51	97.75
7	-1	1	1	-1	15.68	96.55
8	1	1	1	1	7.18	98.29
9	-1	-1	-1	1	9.61	99.38
10	1	-1	-1	1	3.88	99.45
11	-1	1	-1	1	6.35	97.25
12	1	1	-1	1	2.51	97.87
13	-1	-1	1	1	3.9	94.92
14	1	-1	1	1	1.58	99.19
15	-1	1	1	1	14	98.48
16	1	1	1	1	15.69	99.07
17	0	0	0	0	7	99.05
18	0	0	0	0	6.69	98.91
19	0	0	0	0	7.2	98.88
20	0	0	0	0	6.3	99.33

- Pour Alginate : (-1) => la concentration minimale
(+1) => la concentration maximale

La dernière phase d'investigation, avant la sélection des réponses à retenir, est d'évaluer la qualité des modèles de RSM au sens statistique, des modèles MLR qui sont conditionnés 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 $Q^2 \geq 0.7$),

Le modèle aurait une bonne capacité de prédiction.

Les erreurs de prédiction seront faibles.

Le troisième paramètre caractéristique est la validité du modèle (Model Validity) . Ainsi donc, 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 (Reproductibilité) mesure la variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pure) par rapport à la variation totale de la réponse.

Les paramètres obtenus par le modèle sont les présentés sur l'histogramme suivant (Figure III.3) :

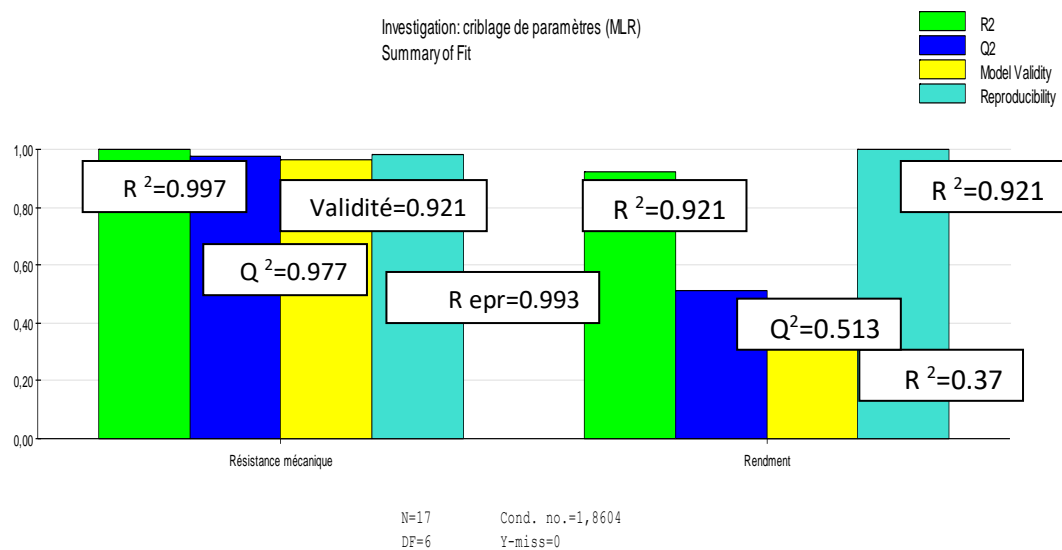


Figure III.3 : Histogramme représentatif des coefficients obtenus par la matrice expérimentale.

D'après les coefficients obtenus par cette matrice expérimentale, ce modèle s'avère exploitable, prédictible et intéressant.

L'analyse des résultats de ce tableau montre qu'il existe quatre grandes classes de billes à savoir :

les billes gélifiées BG,

les billes gélifiées renforcées BGR,

les billes gélifiées poreuses BGP et

les billes gélifiées renforcées poreuses BGRP.

III.2.1 Etude des contours iso-réponses :

En résumé, les réponses qui sont retenues pour la modélisation en surface de réponses, en vue d'explorer les contours iso-réponses sont :

La déformation au point gel en % qui représente le point de rupture (résistance mécanique de billes).

Le rendement d'élimination du PCP qui donne un ordre d'idée sur la porosité des billes.

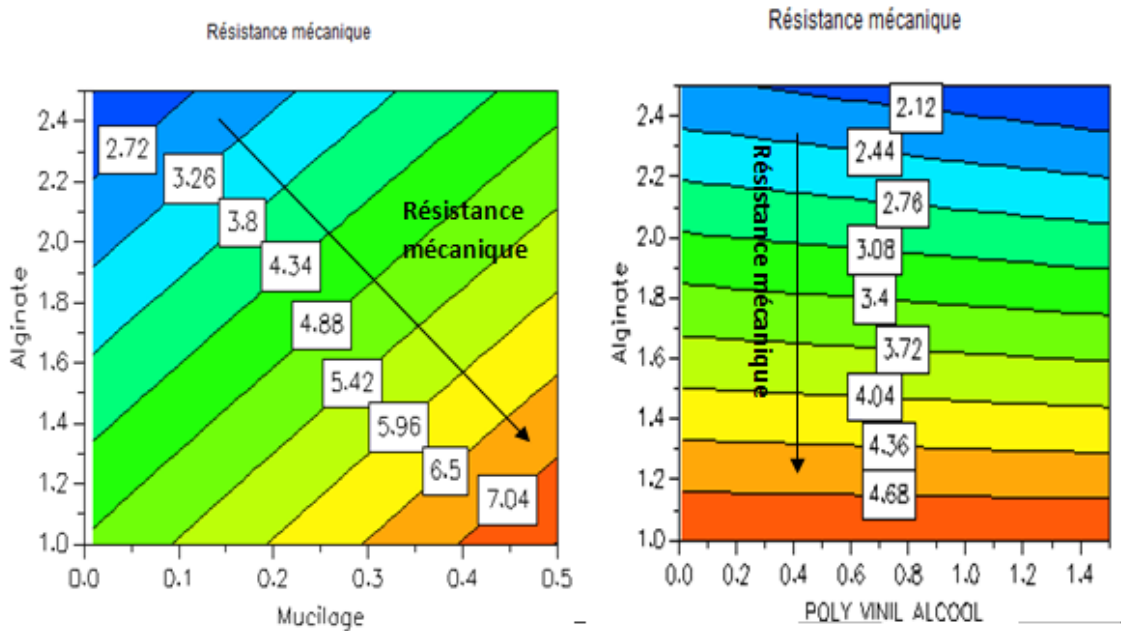


Figure III.4 : Contours d'iso réponse de la résistance mécanique en fonction de la variation de la concentration de l'aginate de sodium ,l'extrait de cactus et le carbonate de sodium.

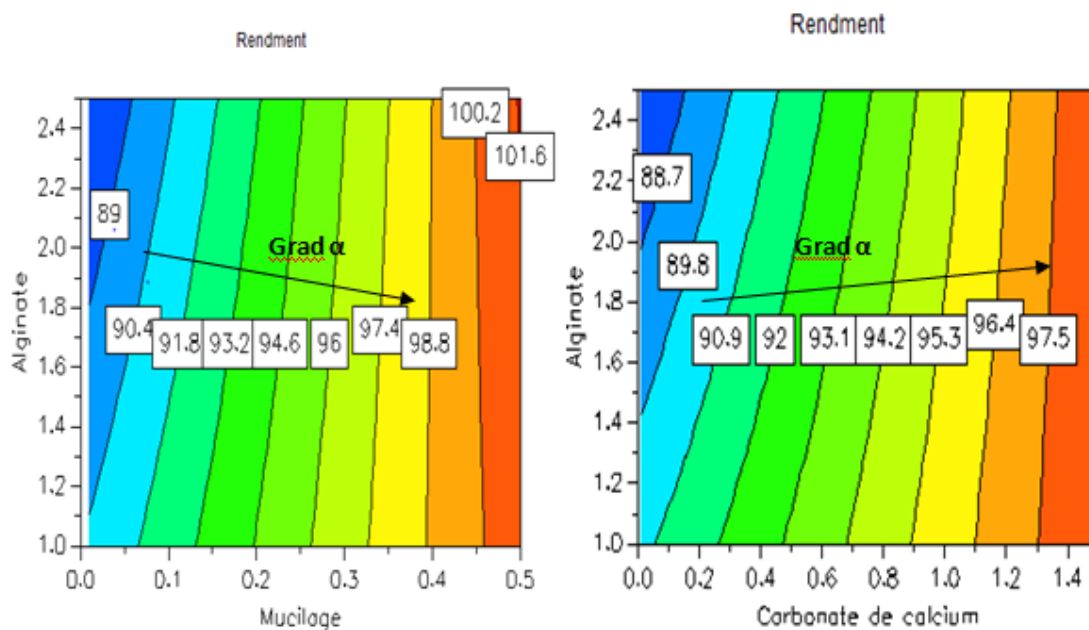


Figure III.5: Contours d'iso réponse du rendement en fonction de la variation de la concentration de l'alginate de sodium, l'extrait de cactus et du carbonate de calcium

L'analyse des contours iso-réponse, traduisant l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la variation des concentrations de l'alginate, du polyvinyle alcool et de l'extrait de cactus et l'évolution du rendement en fonction de la variation des concentrations de l'alginate, du carbonate de calcium et de l'extrait de cactus.

A/- Contours iso-réponse de la résistance mécanique :

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

Pour les billes renforcées par l'extrait :

On peut remarquer que les deux composants alginate et extrait de cactus ont un effet sur la stabilité des billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration de l'extrait et inversement à la concentration de l'alginate.

Pour les billes renforcées par le polyvinyle :

On peut remarquer que c'est le composant alginate qui a un effet sur la stabilité des billes. Cette stabilité est inversement liée à ce composé.

B/- Contours iso-réponse du rendement :

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

Pour les billes poreuses par l'extrait :

On peut remarquer que les deux composants alginate et extrait de cactus ont un effet sur la stabilité des billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration de l'extrait.

Pour les billes poreuses par le carbonate de calcium :

On peut remarquer que les deux composants alginate et carbonate de calcium ont un effet sur la stabilité des billes et que le gradient varie proportionnellement avec la concentration du carbonate [114].

D'après ces résultats on peut conclure que l'extrait de cactus a un effet positif sur le rendement et la stabilité des billes au même titre que le carbonate de calcium et le polyvinyle [114].

III.3 Résultats de caractérisations des billes gélifiées

Le tableau III.4 regroupe les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de taille, de densité, de taux d'humidité et de taux de gonflement.

Le logiciel de reconnaissance de forme « Image J » permet de déterminer la taille des billes à partir de photographies numériques. Pour avoir des mesures précises, l'analyse a été effectuée sur un lot de 10 billes de chaque formulation.

Tableau III.4: Caractéristiques physiques des billes préparées.

Fomulation	Surface Unités (mm ²)	Diamètre majeur (mm)	Diamètre mineur (mm)	Circularité	Densité	Humidité %	Taux de gonflement %
1	15.595	4.572	4.338	0.961	1.055	99.02	15

2	20.061	5.164	4.945	0.935	1.044	95.14	10
3	19.34	5.168	4.762	0.934	1.085	96.38	8
4	21.977	5.447	5.138	0.936	1.06	94.19	9
5	20.501	5.321	4.904	0.934	1.085	98.119	10
6	22.831	5.61	5.179	0.92	1.083	96.2	15
7	17.796	5.024	4.511	0.948	1.115	97.82	18
8	25.956	6.036	5.475	0.922	1.103	95.98	20
9	24.537	5.802	5.381	0.924	1.079	97.75	12
10	38.371	7.569	6.468	0.911	1.177	96.56	14
11	23.011	5.659	5.173	0.918	1.095	97.19	12
12	37.769	7.716	6.23	0.898	1.242	98.35	15
13	27.611	6.205	5.662	0.923	1.099	96.79	10.5
14	36.322	7.147	6.442	0.921	1.109	96.79	9.5
15	18.748	5.208	4.582	0.936	1.137	97.21	11
16	34.126	7.215	6.005	0.916	1.202	97.58	9
17	19.906	5.183	4.888	0.941	1.061	96.35	10.01
18	19.983	5.251	4.845	0.947	1.084	96.36	10.02
19	23.118	5.527	5.325	0.917	1.039	96.36	10
20	23.026	5.57	5.263	0.913	1.059	96.36	10

D'après les résultats illustrés dans le tableau III.4, la densité des billes est supérieure à celle de l'eau. Elle varie entre 1.03 et 1.243.

L'étude de la teneur en eau des billes gélifiées humides indique un taux d'humidité élevé entre 96% et 99% selon la composition des billes. En effet, elle diminue avec la concentration de l'alginate, de PVA et de cactus.

Un faible taux de gonflement est obtenu pour ces formulations. Ce dernier est dû à la quantité du polluant adsorbée.

Pour la forme et la taille des billes, elles sont relativement homogènes en taille et forme.

La présence de macroporosités ou d'extrait de cactus augmente le diamètre des billes. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate avant réticulation. En effet, la solution est plus visqueuse en présence d'EC et donc la goutte met une durée plus longue pour se décrocher de la pompe et est donc plus grosse.

L'augmentation du diamètre avec la macroporosité peut s'expliquer par le même principe, la présence du CaCO_3 augmente la viscosité de la solution d'alginate.

De plus, la réaction du carbonate en milieu acide entraîne le dégagement gazeux de CO_2 dans les billes, ce qui doit participer également à l'augmentation du diamètre [123].

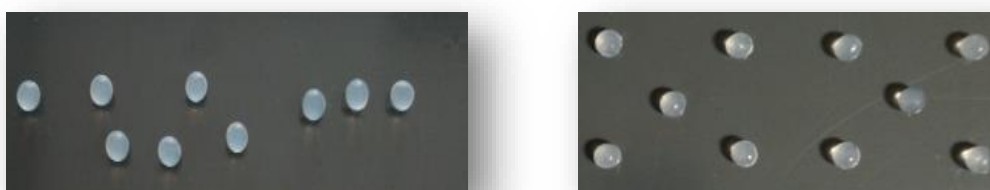


Figure III.6 : Photographies numériques montrant deux formulations des billes obtenues.

III.3.1 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

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

La figure III.4 montre le point d'intersection entre la courbe $Q_s = f(\text{pH})$ et l'axe des abscisses ou la quantité Q_s (mol.g⁻¹) est nulle ($Q_s=0$).

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.

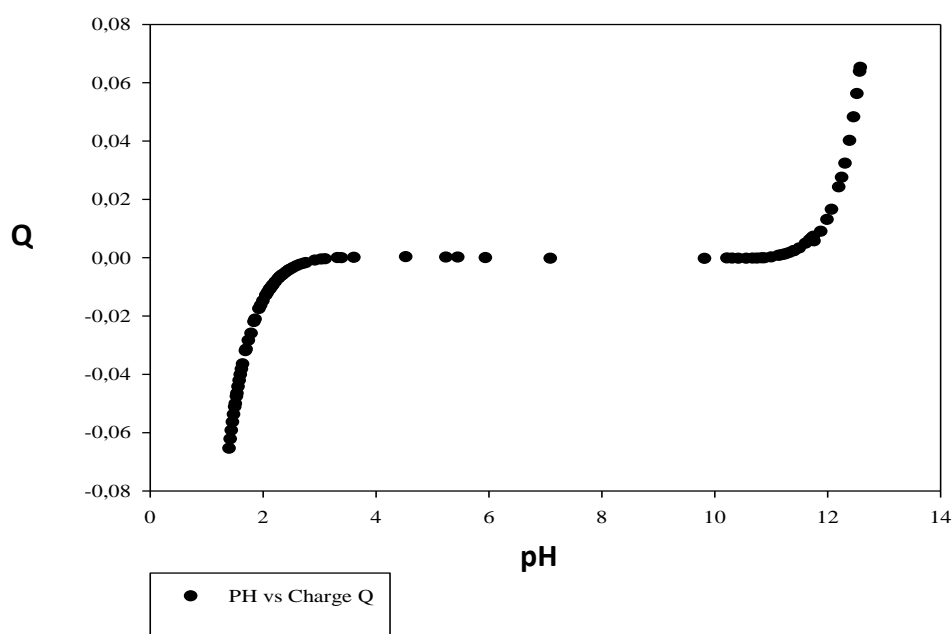


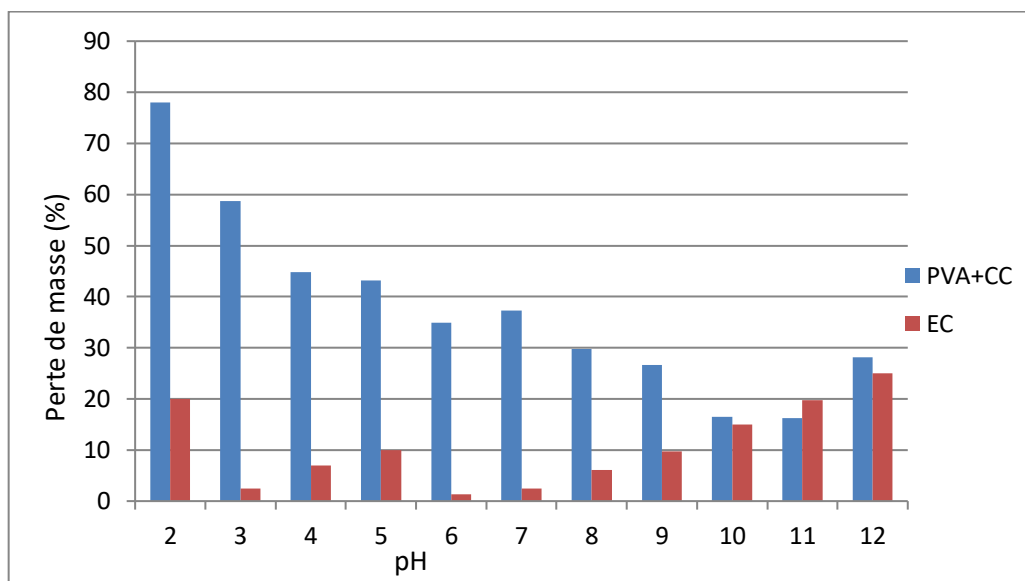
Figure III.7: Courbe potentiométrique des billes gélifiées à base d'EC et d'AS.

La courbe montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH. Elle montre une valeur de pH_{pzc} proche de la neutralité (11.01).

Aux pH inférieurs au pH_{pzc} , la charge de surface des biocomposites est négative. Au delà de cette valeur de pH, la surface devient chargée positivement.

III.3.2 Stabilité chimique des billes

Afin d'étudier la stabilité chimique des billes, nous avons suivi l'évolution de perte de masse en fonction du pH. Les résultats sont présentés dans le diagramme suivant :



La Figure III.8 : Effet du pH sur la stabilité chimique des billes

En se basant sur ces résultats, nous pouvons donc avancer les conclusions suivantes :

- Dans la gamme de pH (3 à 10) étudiée, les billes d'Extrait de Cactus assurent une meilleure stabilité chimique par rapport aux billes gélifiées AS/PVA/CC.
- Un milieu trop basique ($\text{pH} > 11$) entraîne l'effondrement des billes qui deviennent faibles et donc non utilisables pour les analyses et les tests d'adsorption. Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique, il se produit un échange ionique entre des ions Ca^{2+} avec ceux des monovalents Na^+ . Dans de telles conditions, les ions Ca^{2+} assurant initialement la cohésion entre les différentes chaînes polymériques se rompent et détruisent donc en partie le réseau d'alginate.
- En milieu très acide ($\text{pH} = 2$), les billes poreuses AS/PVA/CC et celles à base d'Extrait de cactus perdent respectivement, 77.95% et 20% de leurs masses initiales à l'état sec tout en gardant leurs sphéricités.

III.3.3 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées poreuses à base d'alginate de sodium et d'Extrait Cactus sont présentés sur la Figure III.9 :

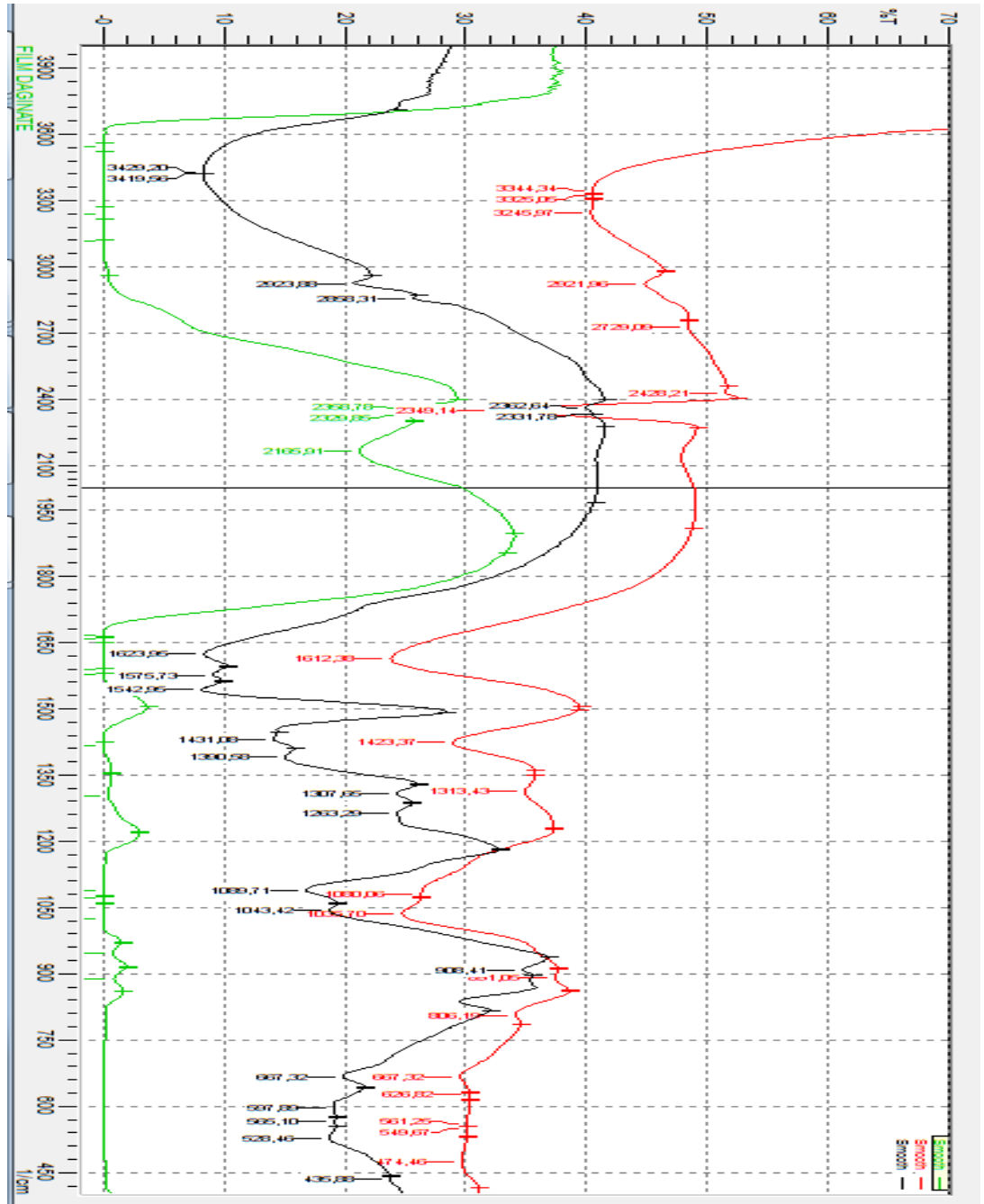


Figure III.9: Spectres IR d'AS, d'EC de billes renforcées par l'EC.

Tableau III.5 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituants l'extrait, l'alginate et les billes à base de ce mélange.

Type	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison	
Billes d'AS	3431,59	-OH (vibrations)	carboxylates
	1639	COO ⁻ (élongations de valence asymétrique)	
	1524,11	COO ⁻ (élongations de valence symétrique)	
	1030	Vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH.	
poudre de EC	3428.12	O-H (Elongation)/N-H (élongation)	
	2923.88	-CH ₃ élongation	
	2858.31	-CH ₂ élongation (acide carboxyliques)	
	2380.11	Alcynes/Nitriles	
	1623.57	-C=O (Vibration) acides carboxylique /-NH ₂ (déformation) amides primaire	
	1575.73	NH déformation (Amines)	
	1407.22	-C=O élongation carboxylates/élongation O-H	
	1079.58	P-OH vibration/(-OH/-C-O-C-) Polysaccharides	
	1043.42	-C-O-C- et -OH (Alcool cyclique)	
	675.57	Groupe aromatiques	
631.19	Groupe aromatiques		

AS/EC	3344,34	-OH ₃ -NH (Acide carboxilique, acide aminé, alcool)
	2921,96	-CH ₃ élongation
	1612,38	C=C cycle
	1423,37	-OH (élongation) (Phénols)
	1313,43	ArNH ₂ et CN (Amine aromatique primaire)
	1080,06	-OH (Phosphate)
	1024,53	R-CH ₂ -OH (glucose)
	676,49	C-H (Groupes aromatiques)

Une large bande située à 3431.59 cm^{-1} est observée dans le spectre de l'AS, elle correspond à la vibration de valence des groupements -OH, deux autres bandes sont observées situées à 1639 et 1524.11 cm^{-1} qui correspondent aux élongations de valence asymétrique et symétrique (COO).

Les mêmes bandes sont observées dans le spectre IR des billes AS/EC avec l'apparition de nouvelles bandes correspondent à L'Extrait de cactus, une bande située à 1423.37 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des phénols, une autre bande située à 1024.53 cm^{-1} (R-CH₂-OH), on remarque aussi l'apparition d'une faible bande à $676,49\text{ cm}^{-1}$ qui est due à une vibration de déformation d'un C-H aromatique.

Les bandes situées aux et 1407.58 et 675.57 cm^{-1} dans le spectre d'Extrait de cactus sont attribuées aux élongations de C=O et les groupes aromatiques respectivement.

D'après ces résultats, on peut déduire qu'il n'y'a pas de réaction entre l'alginate, Extrait de cactus.

III.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le but d'examiner la morphologie des billes gélifiées poreuses renforcées, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

Les images correspondantes sont présentées dans la (Figure III.10) suivante :

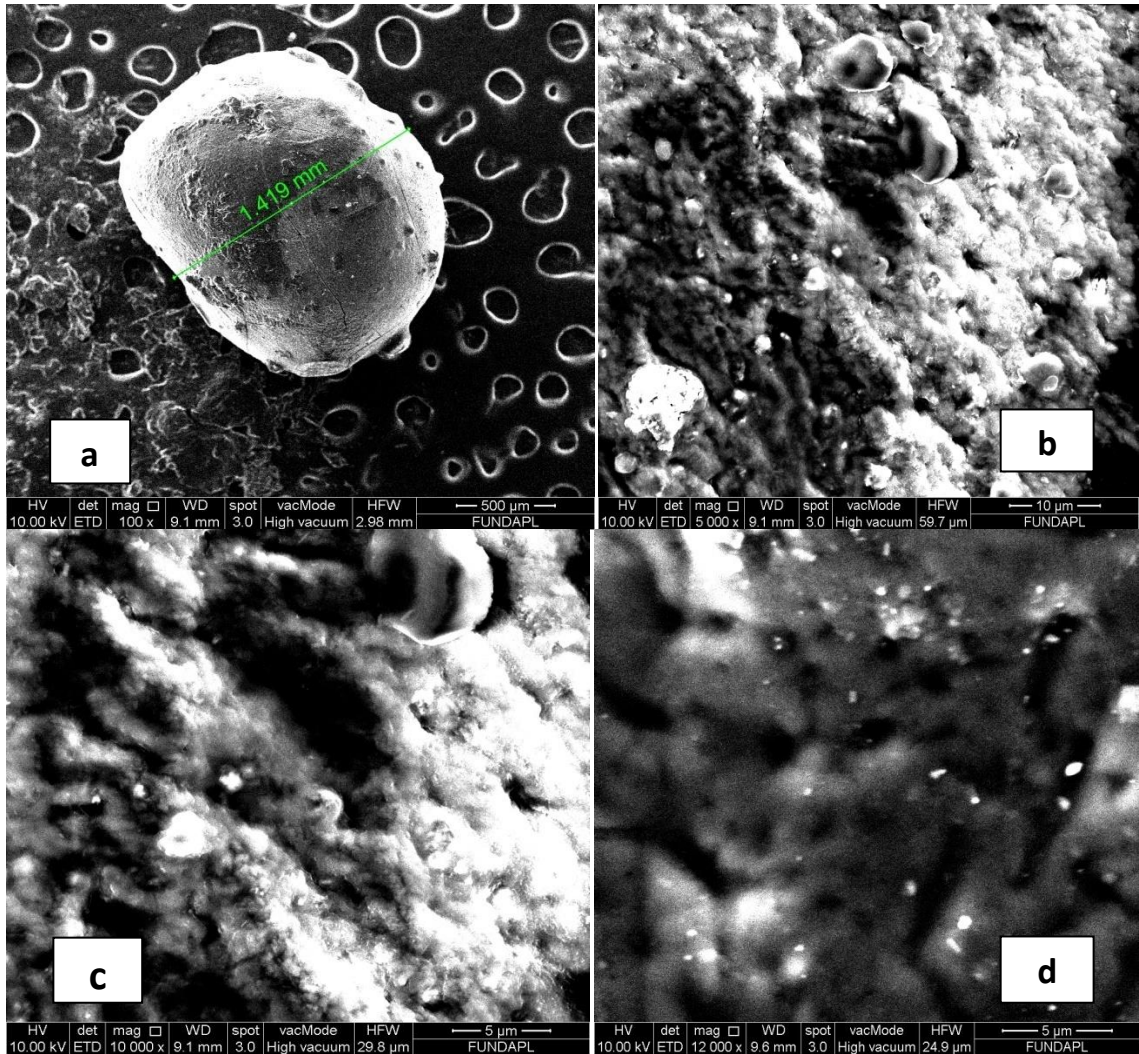
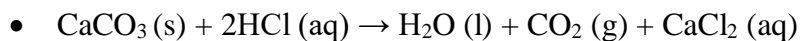


Figure III.10 : Microscopie électronique à balayage des billes gélifiées poreuses renforcées par l'extrait à différents grossissements (a) : (X100) ; (b) : (X5000) ;(c) : (X10000) ; (d) : (12000).

Les billes contenant du CaCO_3 ayant réagi avec l'acide HCl à 1% pendant deux heures présentent un aspect de surface rugueux à cause de l'effet d'interaction entre le CaCO_3 et l'acide HCl selon la réaction suivante [20] :



Selon cette réaction, le dégagement du CO_2 crée un réseau de pores tandis que les billes à base d'extrait de cactus ont cet aspect poreux. Ceci est dû aux effets de répulsions électrostatiques entre l'extrait EC et l'alginate AS qui sont chargés négativement.

De façon globale, la morphologie de la surface des billes gélifiées montre les phénomènes suivants :

Structure poreuse plus ou moins hétérogène.

Morphologie régulière.

Bonne encapsulation des particules.

Pores avec des tailles et des géométries différentes.

Les images dans la figure III montrent qu'elles ont un aspect poreux qui facilite l'adsorption sur ces matériaux.

III.3.5 Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées par rhéologie

Pour mieux comprendre le comportement mécanique des billes, nous avons utilisé généralement les théories d'élasticité et de la viscoélasticité basée sur la réponse temporelle d'une bille soumise à une contrainte.

La Figure III.11 illustre l'évolution des deux modules G' et G'' en fonction de la déformation des billes renforcées poreuses par l'extrait de cactus et par le PVA et le CC :

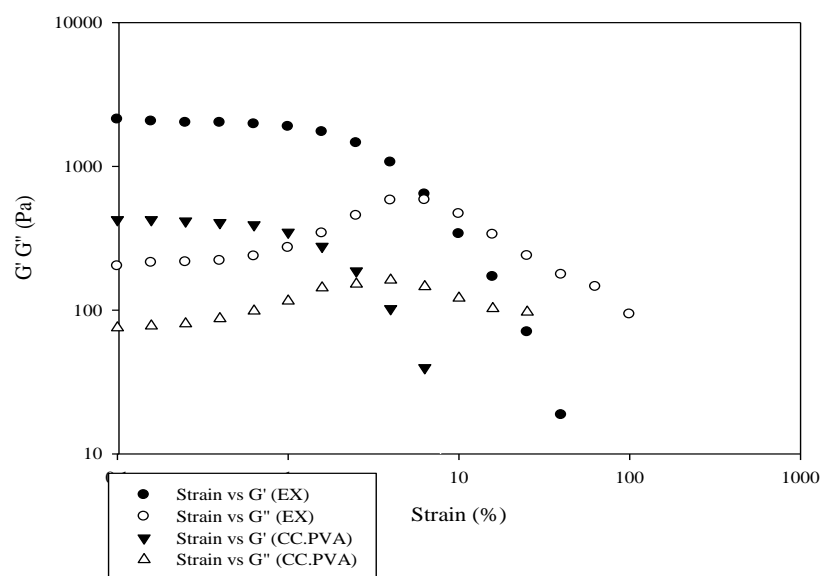


Figure III.11 : Variation des deux modules de conservation G' et de perte G'' des billes renforcées poreuses par l'extrait de cactus, le PVA et le CC à 20°C.

La rigidité de billes a été estimée par rhéologie par l'évaluation du module de conservation (G') qui représente le comportement solide et le module de perte (G'') qui représente le comportement liquide des billes.

Aux faibles déformations, nous enregistrons un palier qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire, où G' et G'' sont constants dans chaque classe, ne dépendent pas de la sollicitation et varient donc d'une classe à une autre.

Dans ce domaine, la déformation est réversible au sens élastique. Les billes gardent leur forme et restent intactes. En effet, quand la déformation dépasse une certaine valeur nous remarquons que G' diminue et intercepte G'' (au point gel).

A ce stade, nous pouvons conclure qu'au-delà de cette valeur contrainte (force maximale), le comportement s'inverse et provoque l'apparition de la rupture des billes. Donc pour des déformations comprises entre 0.01% - 2.51% relatives aux billes renforcées poreuses par le PVA et le CC :

Entre 0.01-10% relatif aux billes renforcées poreuses par l'extrait de cactus le produit se comporte comme un solide viscoélastique. Au delà du point gel, le produit se comporte comme un liquide viscoélastique.

Il est intéressant de souligner que le module de conservation $G'_{EC} > G'_{PVA/CC}$ ce qui laisse supposer que l'extrait de cactus peut faire l'objet d'un agent de renforcement et de porosité au même titre que les constituants PVA et CC.

D'après ces résultats, le renforcement des billes par l'extrait donne la meilleure stabilité mécanique qu'aux autres classes.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude est la structuration et la préparation d'une nouvelle génération des billes gélifiées, hybrides et poreuses à base de mucilage de cactus pour la dépollution des eaux.

Quatre classes des billes ((AS/EC), (AS/CC), (AS/PVA) et (AS/CC/PVA)) ont été préparées selon un plan d'expérience pour lequel la matrice d'expérience est constituée de 20 essais de formulations. Celles-ci ont été réalisées dans un ordre aléatoire par le module mode 6.

Les paramètres obtenus par le modèle utilisé signifient que le modèle est exploitable, prédictible et intéressant.

L'application de ces quatre classes de billes dans l'élimination du PCP par ce modèle statistique donne une réponse sur la porosité des billes gélifiées obtenues par l'extrait où elles s'avèrent efficace de la même manière que le CC.

L'analyse rhéologique sur ces billes, montre qu'elles présentent un comportement plus stable que celle renforcées par le PVA.

La caractérisation de ces billes biocomposites a montré qu'elles sont sphériques, relativement homogènes en taille et se caractérisent par des propriétés chimiques stables.

L'observation par microscopie électronique à balayage montre une bonne encapsulation des particules avec une structure plus ou moins hétérogène et rugueuse avec la présence de pores de différentes tailles.

Les spectres de l'analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) fait apparaître les différents groupements fonctionnels de la surface en mettant en relief l'apparition les interactions possibles entre l'alginate et l'extrait de cactus.

Ces résultats confirment les bonnes aptitudes d'adsorption et de stabilité chimique et physique de notre biomatériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ABDELLAH RAHALI, « 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.
- [2] E.I. Díaz-Rojasa, R. Pacheco-Aguilara, J. Lizardia, W. Arguëlles-Monalb, M.A. Valdezc, M. Rinaudod, F.M. Goycooleaa, « Linseed pectin: gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil » *Food Hydrocolloids* 18 (2004) 293–304.
- [3] Sarah Regina Pereira Camelo « Encapsulation de molécules hydrophobes par des structures bi-gels générées par prilling : relation structure-propriétés » *Génie des procédés. Ecole des Mines d'AlbiCarmaux*, 2015. Français. ffNNT : 2015EMAC0002ff. fftel-01178199f.
- [4] Caroline Mathieu. Le dioxyde de carbone supercritique : un fluide prometteur dans la formulation pharmaceutique. *Sciences pharmaceutiques*. 2012. fahal-01733931f.
- [5] Frédéric Vallée. 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.
- [6] D.Barthès Biesel ; E.Leclerc ; 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.
- [7] J.Guery ; Emulsions double cristallisables: stabilité, encapsulation et réglage, Mémoire de Doctorat, Université Par VI ; France ;2006.
- [8] P. de Vos, M. M. Faas, B. Strand, et R. Calafiore, « Alginate-based microcapsules for immunoisolation of pancreatic islets », *Biomaterials*, vol. 27, no . 32, p. 5603-5617, nov. 2006.

- [9] Lianli Yang, Xiaoyan Ma, Naini Guo, « Sodium alginate/Na⁺-rectorite composite microspheres: Preparation, characterization, and dye adsorption », *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 853– 858.
- [10] Prisca Dalle, « Système intégré pour l'encapsulation monocouche de cellules », mémoire de doctorat, l'École Doctorale EDISCE, 2012.
- [11] Siva Kumar Nadavala, Kalyani Swayampakulaa, Veere M. Boddu, Krishnaiah Abburi, « Biosorption of phenol and *o*-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads », *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 482–489.
- [12] Vincent Rocher. 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. Français. <tel-00346240> .
- [13] Lulu Zhao. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxides 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. tel-01508515.
- [14] Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P.A., and Li, L. (2007). Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *J. Phys. Chem. B* 111, 2456–2462.
- [15] Ely, A. (2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse. Université de Limoges.
- [16] N. M. Velings et M. M. Mestdagh « *Polymer Gels and Networks* », (1995), 3(3): 311-330.
- [17] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres et M. Rinaudo « *Biomaterials* » (1999), 20(15): 1427-1435.
- [18] Serp, E. Cantana, C. Heinzen, U. Von Stockar et I. W., « *Marison Biotechnology and Bioengineering* », (2000), 70(1): 41-53.

- [19] M. Safarikova, I. Roy, M. N. Gupta et I « Safarik Journal of Biotechnology » (2003), 105(3): 255-260.
- [20] D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu et A. Picot « Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects », (1999), 155(2-3): 171-176. 9.
- [21] Vecino, X., Devesa-Rey, R., Cruz, J. M., and Moldes, A. B., Study Of The Physical Properties Of Calcium Alginate Hydrogel Beads Containing Winery Waste For Dye Removal, Carbohydrate Polymers(2014).
- [22] BENBETTAIEB Nasreddine , « 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.
- [23] 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.
- [24] Meng Xia, Xianming Zheng, Mingyang Du, Yingying Wang, Aizhong Ding, Junfeng Dou, « The adsorption of Cs from wastewater using Lithium-modified montmorillonite + caged in calcium alginate beads », (2018), doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.129.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.

- [29] 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 2+ and Cd 2+ ion sorption”, *Chemical Engineering Journal*, V. 209, (2012), 537 – 546.
- [30] 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.
- [31] 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).
- [32] Wei Xu, Yucui Lou, Bin Xu, Yingying Li, YongZhao Xiong, Junxiang Jing , Mineralized calcium carbonate/xanthan gum microspheres for lysozyme adsorption. *Biomac* (2018).
- [33] Zhang J, Liu T, Liu Z, Wang Q, Facile fabrication of tough photocrosslinked polyvinyl alcohol hydrogels with cellulose nanofibrils reinforcement, *Polymer* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.028>.
- [34] Liuqing Yang, Yanfeng Li, Huaiyuan Hu, Xinliang Jin, Zhengfang Ye, Yingxia Maa, Sidi Zhang, « Preparation of novel spherical PVA/ATP composites with macroreticular structure and their adsorption behavior for methylene blue and lead in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 446– 455.
- [35] X.-H. Qin, X. Wang, M. Rottmar, B.J. Nelson, K. Maniura-Weber, Near-Infrared Light-Sensitive Polyvinyl Alcohol Hydrogel Photoresist for Spatiotemporal Control of Cell-Instructive 3D Microenvironments, *Adv. Mater.* 30 (10) (2018) 1705564, <http://doi.org/10.1002/adma.201705564>.
- [36] X.-H. Qin, K. Labuda, J. Chen, V. Hruschka, A. Khadem, R. Liska, H. Redl, P. Slezak, Development of Synthetic Platelet-Activating Hydrogel Matrices to Induce Local Hemostasis, *Adv. Funct. Mater.* 25 (42) (2015) 6606-6617, <http://doi.org/10.1002/adfm.201501637>.

- [37] C.R. Nuttelman, S.M. Henry, K.S. Anseth, 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).
- [38] Q. Zheng, Z. Cai, S. Gong, Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)-cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents, *J Mater. Chem. A* 2 (9) (2014) 3110-3118, <http://doi.org/10.1039/C3TA14642A>.
- [39] Kerdudo A., Kerdudo A., De O., Kerdudo A., Antipolis N.S. & Directeur C. Optimisation de la conservation des cosmetiques : impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateurs naturels, encapsulation. Thèse.(2015).
- [40] Dongbei W, Jing Zhao, Ling Zhang, Qingsheng W, Yuhui Yang, « Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate bead », *Hydrometallurgy* 101 (2010) 76–83.
- [41] S. Aboul-Hrouz1, M. Oumam, A. Barakat, A. Solhy, M. Zahouily, « Propriétés adsorbantes des billes de lignine: application au traitement des eaux usées (Adsorbent properties of lignin beads: application to wastewater treatment) » *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2198-2204.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.

[46] 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.

[47] 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.

[48] 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.

[49] 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.

[50] 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.

[51] 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.

[52] 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.

[53] Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., Malika, E. and Salonen, ., "physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads", *Carbohydrate Polymer*, V. 93, (2013), 291 – 299.

[54] Boeglin, J-C. *Lutte contre la pollution de l'eau, édition Technique de l'ingénieur traité environnement*, (1999).

- [55] Koller, E. Traitement des boues issues de l'épuration. IN « Traitement des pollutions industrielles ». Technique et ingénierie, Dunod, Paris, (2004).
- [56] Bordet, J.L'eau dans son environnement rural, édition JOHANET, Paris, (2007).
- [57] Degrement., Mémento technique de l'eau, 8^{ème} édition, tome 1&2, (1989).
- [58] F.Belaib .Nekaa 'Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse Par adsorption' 17/07/2006.U.Constantine.
- [60] Hadj-Sadok, Z. M., Modélisation et estimation dans les bioréacteurs ; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau. -Thèse : Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Nice – Sophia Antipolis, France.(1999).
- [61] Berland, J. M., Boutin, C., Molle, P. and Cooper, P. Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. -Office des publications des communautés européennes, Luxembourg.(2001).
- [62] BELHOUCHEAT Norel-Houda, mémoire (Synthèse et caractérisation de billes composites biopolymère-argile : application à l'élimination de polluants du milieu aqueux) ,(2017).
- [63] Sun, L.-M., and Meunier, F. Adsorption-Aspects théoriques | Techniques de l'Ingénieur. (2013).
- [64] LARBI, D., AIT GHAZAL, A , Etude de l'élimination du chrome contenu dans un rejet industriel par l'adsorption sur une bentonite activée P.FE. USTHB.(1994).
- [65] Hou, X., Wang X., Gao B. and Yang J. "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres." Carbohydrate Polymers" (2008).
- [65] Yiying Yue Jingquan Han Guangping Han Alfred D. French Yadong Qi Qinglin Wu, Cellulose Nanofibers Reinforced Sodium Alginate-Polyvinyl Alcohol Hydrogels: Core-Shell Structure Formation and Property Characterization, 1-4-2016.
- [66] Yiying Yue Jingquan Han Guangping Han Alfred D. French Yadong Qi Qinglin Wu, Cellulose Nanofibers Reinforced Sodium Alginate-Polyvinyl Alcohol Hydrogels: Core-Shell Structure Formation and Property Characterization, 1-4-2016.
- [67] Liuqing Yang, Yanfeng Li, Huaiyuan Hu, Xinliang Jin, Zhengfang Ye, Yingxia Ma, Sidi Zhang , « Preparation of novel spherical PVA/ATP composites with macroreticular structure and their adsorption... » Chemical Engineering Journal 173 (2011) 446– 455.

- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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 monochlorobenzen", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 447, (2015), 85-91.
- [72] 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.
- [73] S. Peretz, O. Cinteza, « Removal of some nitrophenol contaminant using alginate gel beads, *Colloids Surf* ». A 319 (2008) 165–172.
- [74] Siva Kumar Nadavala, Kalyani Swayampakula, Veere M. Boddub, Krishnaiah Abburi, a Biopolymers and Thermophysical Laboratories, Department of Chemistry, Sri Venkateswara University, Tirupati, India Engineer Research & Development Centre-CERL, Champaign, USA 21 May 2008.
- [75] T.Y. Kim, S.Y. Cho, S.J. Kim, Adsorption equilibrium and kinetics of copper ions and phenol onto modified adsorbents, *Adsorption* 17 (2011) 135–143.
- [76] N. Fiol, C. Escudero, J. Poch, I. Villaescusa « 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.

[77] Vedia Nuket Tirtom, Ays_e Dincer [†], Seda Becerik, Tulin Aydemir, Ali Celik « Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal* 197 (2012) 379–386.

[78] M.G. Sujanaa,*, A. Mishra b, B.C. Acharyaa « Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies » *Applied Surface Science* 270 (2013) 767–776.

[79] 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.

[80] 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.

[81] Medina Torres, L., Brito De La Fuente, E., Torrestiana Sánchez, B., & Kattain, R. properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, (2000).

[82] C. Sáenz, E. Sepúlveda, and B. Matsuhira, *Opuntia* spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives, *J Arid Environ.* 57 (3) (2004).

[83] McGarvie, D., & Parolis, H. Methylation analysis of the mucilage of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Research*.(1981).

[84] Pichler, T., Young, K., Alcantar, N., 2012. Eliminating turbidity in drinking water using the mucilage of a common Cactus. *Water Sci. Technol. Water Supply* 12, 179-186. <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2012.126> .

[85] Torres, L.G., Carpinteyro-Urbán, S.L., Vaca, M., 2012. Use of *Prosopis laevigata* seed gum and *Opuntia ficus-indica* mucilage for the treatment of municipal wastewaters by coagulation-flocculation. *Nat. Resour.* 03, 35-41. <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2012.32006>.

[86] Kazi, T., Virupakshi, A., 2013. Treatment of tannery wastewater using natural coagulants. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2, 4061-4068.

- [87] Bustillos, L.G.T., Carpinteyro-urban, S., Orozco, C., 2013. Production and characterization of *Opuntia ficus-indica* mucilage and its use as coagulant-flocculant aid for industrial wastewaters. *Int. J. Biotechnol. Res.* 1, 38-45.
- [88] Mounir, B., Abdeljalil, Z., Abdellah, A., 2014a. Comparison of the efficacy of two bioflocculants in water treatment. *Int. J. Sci. Eng. Technol.* 737, 734-737.
- [89] Gad, A., Attia, M., Ahmed, H., 2010. Heavy metals bio-remediation by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* and *Opuntia ficus-indica* waste. *J. Am. Sci.* 6, 79-87.
- [90] Carpinteyro-Urban, S., Torres, L.G., 2013. Use of response surface methodology in the optimization of coagulation- flocculation of wastewaters employing biopolymers. *Int. J. Environ. Res.* 7, 717-726.
- [91] Swathi, M., Sathya, S.A., Aravind, S., Ashi, S.P.K., Gobinath, R., Saranya, Devi D., 2014. Experimental studies on tannery wastewater using Cactus powder as an adsorbent. *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.* 3, 436-446. <http://dx.doi.org/10.6088/ijaser.030200014> .
- [92] Gandhi, N., Sirisha, D., Sekhar, K.B.C., 2013. Biodepollution of paint manufacturing industry waste water containing chromium by using coagulation process. *J. Arts Sci. Commer.* 4, 110-118.
- [93] Mane, P.C., Bhosle, A.B., Jangam, C.M., Mukate, S.V., 2011. Heavy metal removal from aqueous solution by *Opuntia*: a natural polyelectrolyte. *J. Nat. Prod. Plant Resour.* 1, 75-80.
- [94] Nharingo, T., Ngwenya, T.J., 2013. Single and binary sorption of lead(II) and zinc (II) ions onto *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) ash. *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.* 2, 419-426.
- [95] Asha, S., Tabitha, C., Himabindu, N., Kumar, R.B., 2014. 1. Efficiency of *Opuntia ficus-indica* (L) Mill. in removal of chromium from synthetic solution. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 5, 1244-1251.
- [96] Fedala, N., Lounici, H., Drouiche, N., Mameri, N., Drouiche, M., 2015. Physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Opuntia ficus-indica* Cactus. *Ecol. Eng.* 77, 33-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.007>
- [97] Medina Torres, L., Brito De-La Fuente, E., Gómez Aldapa, C., Aragón Piña, A., & Toro Vázquez, J. Structural characteristics of gels formed by mixtures of carrageenan and mucilage gum from *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Polymers*, (2006).

- [98] Felkai-Haddache, L., Remini, H., Dulong, V., Mamou-Belhabib, K., Picton, L., Madani, K., Rihouey, C. Conventional and microwave-assisted extraction of mucilage from opuntia ficus-indica cladodes: physico-chemical and rheological properties. Food and bioprocess technology. (2016).
- [99] C. S. Boon, D. J. McClements, J. Weiss, and E. A. Decker, Factors influencing the chemical stability of carotenoids in foods, Crit Rev Food Sci. (2010).
- [100] Camila de Campo, Melina Dick, Priscilla Pereira dos Santos, Tania Maria Haas Costa, Karina Paese, Silvia Stanisc, uaski Guterres, Alessandro de Oliveira Rios, Simone Hickmann Flores,(Zeaxanthin nanoencapsulation with Opuntia monacantha mucilage as structuring material: characterization and stability evaluation under different temperatures) .(2018).
- [101] Rindlav-Westling, A. s., Stading, M., Hermansson, A.-M., & Gatenholm, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers, (1998).
- [102] Del-Valle, Hernandez-Muñoz, Guarda et Galotto, Development of a cactus-mucilage edible coating (Opuntia Picus indica) and its application to extend strawberry (Fragaria ananassa) shelf-life. (2005).
- [103] Vachon, C., D'Aprano, G., Lacroix, M., & Letendre, M. Effect of Edible Coating Process and Irradiation Treatment of Strawberry fragaria spp. on Storage-keeping Quality. Journal of Food Science, (2003).
- [104] Tsuchiya, T. Biochemistry of Fish Oils. In G. Borgstrom (Ed.), Fish as food (Vol. 1). Production, biochemistry and microbiology, New York: Academic Press. (1961).
- [105] Anandaraman, S., & Reineccius, G. A. Stability of spray-dried orange peel oil. Food Technology, (1986).
- [106] E.I. Dí'az-Rojasa , R. Pacheco-Aguilara , J. Lizardia , W. Argu'elles-Monalb , M.A. Valdezc , M. Rinaudod , F.M. Goycooleaa, Linseed pectin: gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil ,(2003).
- [107] Trease, G. E., & Evans, M. C. (1989). Text book of Pharmacognosy 13th Edition Bailleire Tindall, London, Toronto. Tokyo. Pgs, 200-201.

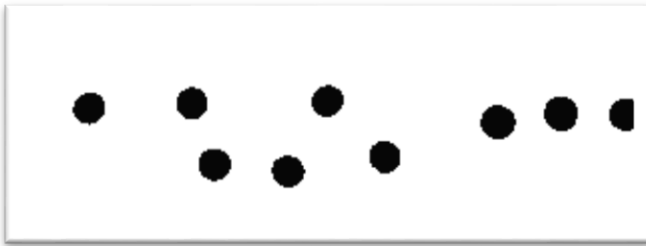
- [108] Harborne, A. J. (1998). *Phytochemical methods a guide to modern techniques of plant analysis*. Springer Science & Business Media.
- [109] Laurent E, *Eléments minéraux in: Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires*. 1991, Edition Lavoisier. Paris, p78-98
- [110] Biren N. Shah, Avinash K. Seth, Bhavesh S. Nayak. (2008) Microwave Assisted Isolation of Mucilage from fruits of *Trichosanthes Dioica*. *FABAD Journal of Pharmaceutical Science*. (33) 131-134.
- [111] M. DuBois, KA. Gilles, JK. Hamilton, Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analyt. Chem.* 28 (1956) 3550-3556,
- [112] N. Blumenkrantz, G. Asboe-Hansen, New method for quantitative determination of uronic acids, *Analyt. Biochem.* 54 (1973) 484-489, [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(73\)90377-1](https://doi.org/10.1016/0003-2697(73)90377-1).
- [113] B. Frolund, R. Palmgren, K. Keiding, P.H. Nielsen, Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin, *Water Res.* 30 (1996) 1749-1758, [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00323-1).
- [114] Chabane, Leila, Cheknane, Benamar, Zermane, Faiza, Bouras, Omar, Baudu, Michel, Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.12.014>.
- [115] C.V.L. Giosafatto, P. Di Pierro, P. Gunning, A. Mackie, R. Porta, L. Mariniello, *Carbohydrate Polymers*, 106 (2014) 200-208.
- [116] E.M.O. Ribeiro, N. Silva, H., J.L. Lima Filho, J.Z. Brito, & M.P.C. Silva, *495 Ciência Tecnológica de Alimentos Campinas*, 30 (2010) 933-939.
- [117] A. Oosterveld, G. Beldman, M.J.F. Searle-van Leeuwen, A.G.J. Voragen, *Carbohydrate Polymers*, 43 (2000) 249-256.
- [118] C.V.L. Giosafatto, P. Di Pierro, P. Gunning, A. Mackie, R. Porta, L. Mariniello, *Carbohydrate Polymers*, 106 (2014) 200-208.

- [119] C. Y. Gan, N. Hj. Abdul Manaf, A. A. Latiff, Physico-chemical properties of alcohol precipitate pectin-like polysaccharides from *Parkia speciosa* pod, Food Hydrocolloid.24 (2010) 471–478.
- [120] 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 209 (2019) 892–899 , <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09>.
- [121] 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 209 (2019) 892–899 , <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09>.
- [122] Lindgren, Å., Sjostrom, M., Wold, S.,“ PLS modelling of detergency performance for some technical nonionic surfactants”, Chemom. Intel. Lab. Syst., V.32, (1996), 111–124.
- [123] Ely, A. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d’argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse. Université de Limoges. (2010).

ANNEXE

Annexe 1 : Détermination de la distribution granulométrique de chaque formulation

- Formulation 1



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	14.770	255	4.500	4.180	36.704	0.960	1.077	0.929	0.933
2	14.543	255	4.369	4.238	90.000	0.977	1.031	0.970	0.946
3	14.619	255	4.495	4.141	31.379	0.982	1.086	0.921	0.946
4	17.649	255	4.795	4.687	114.271	0.964	1.023	0.977	0.945
5	16.361	255	4.752	4.383	174.701	0.941	1.084	0.922	0.937
6	17.497	255	4.787	4.654	171.139	0.947	1.029	0.972	0.935
7	14.694	255	4.473	4.183	116.867	0.987	1.069	0.935	0.949
8	15.225	255	4.475	4.332	9.980	0.967	1.033	0.968	0.939
9	14.997	255	4.500	4.243	150.968	0.922	1.060	0.943	0.919
résultat fin	15.595	255	4.572	4.338	99.557	0.961	1.055	0.949	0.939

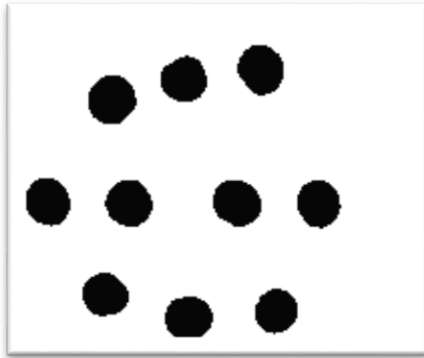
- Formulation 2



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	20.348	255	5.228	4.955	91.929	0.95	1.055	0.948	0.954
2	20.298	255	5.19	4.98	162.424	0.926	1.042	0.96	0.945
3	20.449	255	5.246	4.964	13.683	0.919	1.057	0.946	0.94
4	19.692	255	5.171	4.849	56.223	0.934	1.066	0.938	0.945
5	20.247	255	5.106	5.049	41.4	0.91	1.011	0.989	0.937
6	19.591	255	5.113	4.879	71.562	0.923	1.048	0.954	0.936
7	20.803	255	5.308	4.99	20.368	0.956	1.064	0.94	0.958
8	21.358	255	5.33	5.102	66.45	0.939	1.045	0.957	0.947
9	19.642	255	5.095	4.908	106.035	0.954	1.038	0.963	0.956

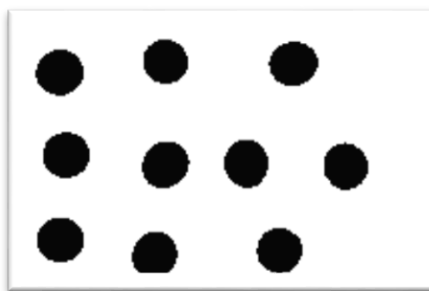
10	18.177	255	4.848	4.774	176.191	0.934	1.015	0.985	0.945
Résultats fin	20.0605	255	5.1635	4.945	80.6265	0.9345	1.0441	0.958	0.9463

- Formulation 3



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	20.448	255	5.42	4.804	113.128	0.924	1.128	0.886	0.947
2	19.004	255	5.017	4.823	16.299	0.911	1.04	0.961	0.946
3	21.1	255	5.319	5.051	55.775	0.954	1.053	0.95	0.958
4	19.284	255	5.22	4.703	116.943	0.939	1.11	0.901	0.951
5	19.656	255	5.108	4.9	136.032	0.922	1.042	0.959	0.947
6	20.262	255	5.41	4.769	147.647	0.936	1.135	0.881	0.953
7	18.678	255	5.138	4.628	104.122	0.924	1.11	0.901	0.944
8	18.119	255	4.997	4.616	160.1	0.947	1.083	0.924	0.95
9	17.281	255	4.861	4.526	64.685	0.94	1.074	0.931	0.944
10	19.563	255	5.185	4.804	7.29	0.938	1.079	0.926	0.951
résultats fin	19.3395	255	5.1675	4.7624	92.2021	0.9335	1.0854	0.922	0.9491

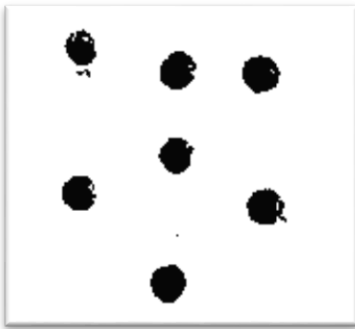
- Formulation 4



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	20.662	255	5.197	5.062	155.714	0.944	1.027	0.974	0.951
2	22.54	255	5.646	5.083	11.804	0.918	1.111	0.9	0.944
3	22.486	255	5.513	5.194	10.068	0.93	1.061	0.942	0.947
4	22.379	255	5.407	5.27	8.459	0.931	1.026	0.975	0.949
5	22.164	255	5.586	5.052	95.408	0.937	1.106	0.904	0.951

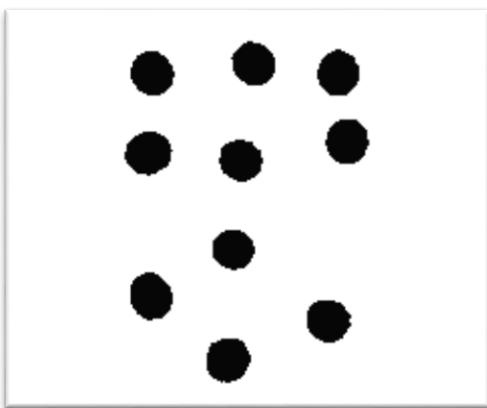
6	22.647	255	5.616	5.134	46.372	0.957	1.094	0.914	0.957
7	21.789	255	5.411	5.127	107.959	0.921	1.055	0.948	0.943
8	21.896	255	5.404	5.159	179.715	0.962	1.047	0.955	0.958
9	21.252	255	5.226	5.177	65.399	0.913	1.009	0.991	0.94
10	21.95	255	5.461	5.118	55.775	0.943	1.067	0.937	0.95
résultats fin	21.9765	255	5.4467	5.1376	73.6673	0.9356	1.0603	0.944	0.949

- Formulation 5



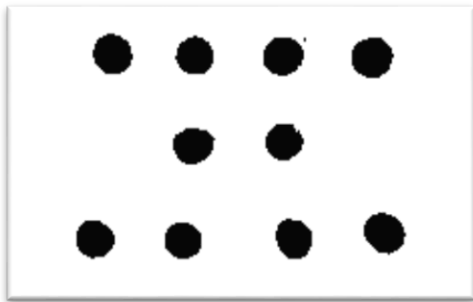
	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	21.676	255	5.58	4.946	113.128	0.924	1.128	0.886	0.947
2	20.146	255	5.166	4.966	16.299	0.911	1.04	0.961	0.946
3	22.368	255	5.476	5.201	55.775	0.954	1.053	0.95	0.958
4	20.442	255	5.375	4.843	116.943	0.939	1.11	0.901	0.951
5	20.837	255	5.259	5.045	136.032	0.922	1.042	0.959	0.947
6	21.479	255	5.57	4.91	147.647	0.936	1.135	0.881	0.953
7	19.8	255	5.29	4.765	104.122	0.924	1.11	0.901	0.944
8	19.208	255	5.145	4.753	160.1	0.947	1.083	0.924	0.95
9	18.319	255	5.005	4.66	64.685	0.94	1.074	0.931	0.944
10	20.738	255	5.339	4.946	7.29	0.938	1.079	0.926	0.951
résultats fin	20.5013	255	5.3205	4.9035	92.2021	0.9335	1.0854	0.922	0.9491

- Formulation 6



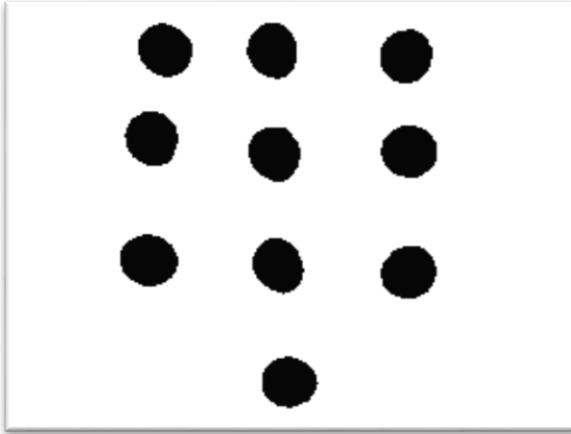
	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	22.625	255	5.592	5.151	126.861	0.955	1.086	0.921	0.951
2	23.062	255	5.653	5.194	84.986	0.935	1.088	0.919	0.945
3	22.938	255	5.604	5.211	117.223	0.915	1.075	0.93	0.935
4	23.125	255	5.62	5.239	77.582	0.937	1.073	0.932	0.944
5	23.875	255	5.782	5.258	19.7	0.895	1.1	0.909	0.932
6	21.688	255	5.454	5.063	152.922	0.9	1.077	0.928	0.93
7	20.188	255	5.257	4.889	168.711	0.943	1.075	0.93	0.944
8	24	255	5.914	5.167	110.459	0.92	1.145	0.874	0.942
9	22.812	255	5.546	5.237	153.718	0.91	1.059	0.944	0.944
10	24	255	5.68	5.379	49.931	0.891	1.056	0.947	0.945
résultats fin	22.8313	255	5.6102	5.1788	106.2093	0.9201	1.0834	0.9234	0.9412

- Formulation 7



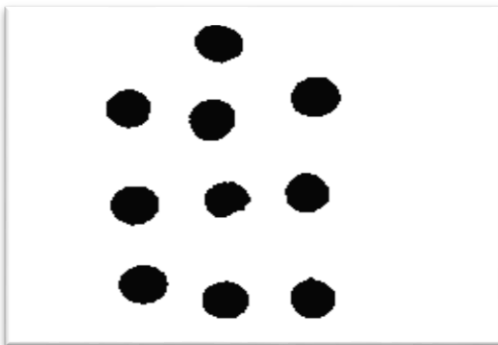
	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	15.851	255	4.748	4.251	103.619	0.904	1.117	0.895	0.927
2	15.735	255	4.624	4.332	20.085	0.922	1.067	0.937	0.943
3	17.883	255	4.963	4.588	39.551	0.94	1.082	0.925	0.942
4	15.387	255	4.737	4.136	1.226	0.919	1.145	0.873	0.925
5	17.709	255	5.085	4.434	141.475	0.955	1.147	0.872	0.952
6	14.458	255	4.407	4.177	141.921	0.951	1.055	0.948	0.938
résultats fin	17.796	255	5.024	4.511	106.6415	0.9475	1.1145	0.8985	0.947

- Formulation 8



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	25.979	255	6.018	5.496	145.282	0.935	1.095	0.913	0.956
2	25.24	255	6.051	5.31	105.234	0.926	1.14	0.878	0.955
3	25.748	255	5.877	5.579	62.052	0.932	1.053	0.949	0.955
4	26.164	255	5.972	5.579	120.931	0.917	1.07	0.934	0.95
5	26.765	255	6.081	5.604	177.546	0.933	1.085	0.922	0.954
6	25.61	255	6.003	5.432	119.616	0.914	1.105	0.905	0.956
7	27.135	255	6.292	5.491	170.753	0.921	1.146	0.873	0.954
8	24.87	255	6.083	5.206	121.473	0.92	1.169	0.856	0.95
9	26.488	255	6.024	5.598	26.101	0.911	1.076	0.929	0.947
10	25.563	255	5.963	5.459	174.149	0.908	1.092	0.916	0.947
résultats fin	25.9562	255	6.0364	5.4754	122.3137	0.9217	1.1031	0.9075	0.9524

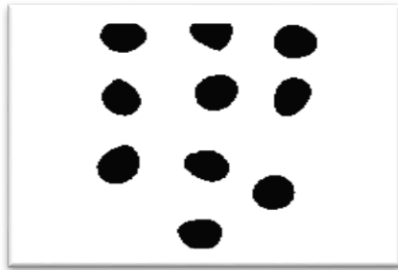
- Formulation 9



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	24.567	255	5.968	5.241	159.17	0.916	1.139	0.878	0.946
2	27.065	255	6.082	5.666	16.592	0.916	1.073	0.932	0.951
3	23.199	255	5.449	5.42	75.691	0.95	1.005	0.995	0.949
4	26.114	255	6.021	5.522	68.874	0.924	1.09	0.917	0.954
5	23.437	255	5.59	5.339	91.244	0.959	1.047	0.955	0.953
6	21.117	255	5.582	4.817	23.207	0.879	1.159	0.863	0.926
7	25.876	255	5.911	5.574	11.209	0.916	1.06	0.943	0.941
8	25.876	255	5.972	5.517	5.056	0.916	1.082	0.924	0.941

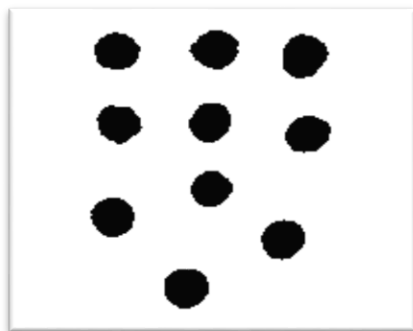
9	24.032	255	5.672	5.395	110.774	0.946	1.051	0.951	0.953
résultats fin	24.587	255	5.805	5.388	62.424	0.925	1.078	0.929	0.946

- formulation 10



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	39.665	255	7.493	6.74	107.866	0.904	1.112	0.899	0.943
2	40.033	255	7.259	7.022	158.315	0.91	1.034	0.967	0.945
3	38.38	255	7.332	6.665	12.059	0.942	1.1	0.909	0.95
4	39.849	255	7.577	6.696	56.806	0.908	1.132	0.884	0.938
5	37.645	255	8.311	5.767	69.822	0.882	1.441	0.694	0.946
6	35.717	255	7.559	6.016	107.355	0.897	1.256	0.796	0.941
7	35.534	255	7.536	6.003	170.234	0.912	1.255	0.797	0.946
8	41.777	255	8.368	6.356	86.485	0.879	1.317	0.76	0.942
9	38.104	255	7.133	6.802	83.124	0.927	1.049	0.954	0.945
10	37.003	255	7.12	6.617	160.884	0.95	1.076	0.929	0.955
résultats fin	38.3707	255	7.5688	6.4684	101.295	0.9111	1.1772	0.8589	0.9451

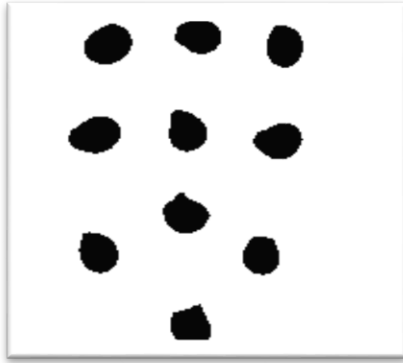
- Formulation 11



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	24.248	255	5.843	5.284	6.596	0.883	1.106	0.904	0.93
2	22.873	255	5.66	5.145	179.055	0.912	1.1	0.909	0.934
3	26.623	255	6.207	5.461	64.891	0.911	1.137	0.88	0.941
4	22.248	255	5.717	4.955	62.302	0.924	1.154	0.867	0.943
5	21.998	255	5.497	5.095	145.402	0.907	1.079	0.927	0.93
6	22.311	255	5.794	4.903	24.04	0.926	1.182	0.846	0.947
7	19.686	255	5.148	4.869	34.369	0.937	1.057	0.946	0.936
8	23.061	255	5.52	5.319	102.102	0.935	1.038	0.964	0.94

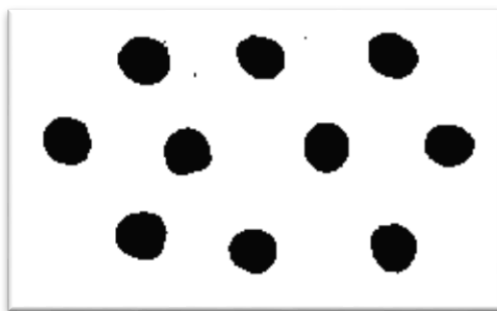
9	22.936	255	5.605	5.21	49.754	0.915	1.076	0.93	0.941
10	24.123	255	5.601	5.484	42.662	0.925	1.021	0.979	0.948
résultats fin	23.0107	255	5.6592	5.1725	71.1173	0.9175	1.095	0.9152	0.939

- Formulation 12



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	36.208	255	7.33	6.29	166.343	0.903	1.165	0.858	0.939
2	42.867	255	8.026	6.8	42.347	0.92	1.18	0.847	0.949
3	35.376	255	7.859	5.731	92.71	0.897	1.371	0.729	0.943
4	35.896	255	7.712	5.926	106.606	0.901	1.301	0.768	0.948
5	42.347	255	8.373	6.44	23.519	0.923	1.3	0.769	0.953
6	38.185	255	7.585	6.41	15.812	0.894	1.183	0.845	0.94
7	38.601	255	7.402	6.639	133.502	0.877	1.115	0.897	0.917
8	36.624	255	7.834	5.952	110.126	0.92	1.316	0.76	0.954
9	33.191	255	7.303	5.787	94.429	0.906	1.262	0.792	0.945
10	38.393	255	7.731	6.323	98.782	0.843	1.223	0.818	0.932
résultats fin	37.7688	255	7.7155	6.2298	88.4176	0.8984	1.2416	0.8083	0.942

- Formulation 13



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	30.011	255	6.551	5.832	155.778	0.916	1.123	0.89	0.939
2	24.216	255	6.151	5.012	151.326	0.935	1.227	0.815	0.946
3	27.589	255	6.201	5.665	122.221	0.939	1.095	0.914	0.949
4	27.676	255	6.269	5.621	98.391	0.934	1.115	0.897	0.943

5	27.676	255	5.983	5.889	88.041	0.909	1.016	0.984	0.947
6	30.789	255	6.434	6.092	163.274	0.921	1.056	0.947	0.96
7	25.859	255	6.021	5.468	103.856	0.896	1.101	0.908	0.931
8	27.07	255	6.032	5.714	159.385	0.931	1.056	0.947	0.939
résultats fin	27.61075	255	6.20525	5.661625	130.284	0.922625	1.098625	0.91275	0.94425

- Formulation 14



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	39.41	255	7.322	6.853	125.31	0.938	1.069	0.936	0.955
2	36.843	255	7.282	6.442	47.666	0.923	1.13	0.885	0.948
3	36.678	255	7.253	6.438	28.678	0.9	1.127	0.888	0.938
4	27.819	255	5.971	5.932	25.606	0.924	1.007	0.993	0.937
5	29.309	255	6.45	5.786	122.508	0.934	1.115	0.897	0.941
6	41.066	255	7.802	6.702	100.92	0.887	1.164	0.859	0.947
7	35.933	255	7.311	6.257	25.116	0.934	1.168	0.856	0.955
8	38.251	255	7.442	6.544	114.874	0.944	1.137	0.879	0.958
9	32.621	255	6.587	6.305	82.419	0.935	1.045	0.957	0.954
10	45.288	255	8.049	7.164	84.266	0.893	1.124	0.89	0.947
résultats fin	36.3218	255	7.1469	6.4423	75.7363	0.9212	1.1086	0.904	0.948

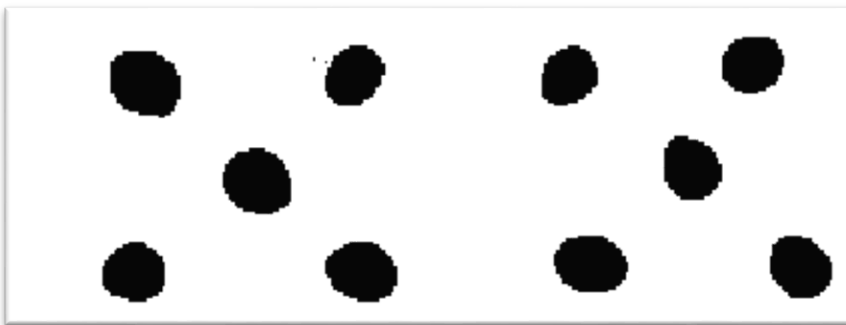
- Formulation 15



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	18.661	255	5.42	4.384	21.669	0.93	1.236	0.809	0.945
2	18.661	255	5.144	4.619	22.553	0.946	1.114	0.898	0.946
3	20.274	255	5.293	4.877	31.006	0.929	1.085	0.922	0.942

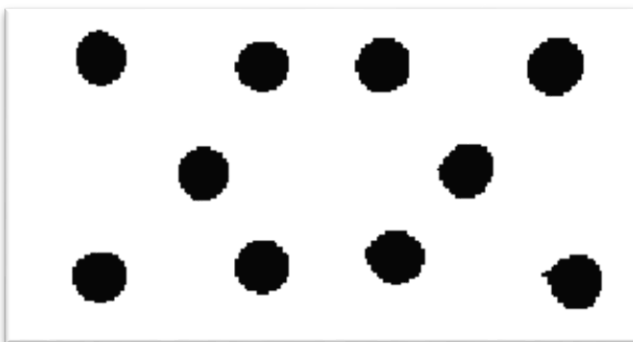
4	19.18	255	5.436	4.492	153.515	0.916	1.21	0.826	0.941
5	19.237	255	5.328	4.597	16.43	0.941	1.159	0.863	0.954
6	18.604	255	5.204	4.552	151.816	0.943	1.143	0.875	0.947
7	17.567	255	4.932	4.535	158.779	0.914	1.088	0.919	0.938
8	16.933	255	4.882	4.416	64.255	0.955	1.105	0.905	0.945
9	20.331	255	5.394	4.799	153.847	0.947	1.124	0.89	0.946
10	18.028	255	5.043	4.552	90.159	0.938	1.108	0.903	0.944
résultats fin	18.7476	255	5.2076	4.5823	86.4029	0.9359	1.1372	0.881	0.9448

- Formulation 16



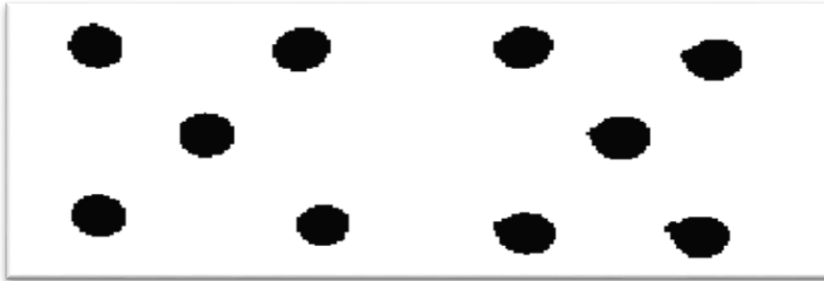
	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	31.015	255	6.808	5.8	20.827	0.936	1.174	0.852	0.949
2	29.977	255	6.899	5.533	53.589	0.915	1.247	0.802	0.934
3	28.318	255	6.645	5.426	45.987	0.911	1.225	0.817	0.938
4	41.076	255	8.019	6.522	148.382	0.925	1.23	0.813	0.957
5	31.637	255	6.874	5.86	119.51	0.914	1.173	0.852	0.941
6	38.898	255	7.642	6.481	152.218	0.904	1.179	0.848	0.94
7	36.512	255	7.632	6.092	168.693	0.913	1.253	0.798	0.941
8	34.126	255	7.201	6.034	133.294	0.921	1.193	0.838	0.939
9	32.778	255	6.797	6.14	2.015	0.923	1.107	0.903	0.939
10	36.927	255	7.629	6.163	163.196	0.902	1.238	0.808	0.938
résultats fin	34.1264	255	7.2146	6.0051	100.7711	0.9164	1.2019	0.8331	0.9416

- Formulation 17



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	19.011	255	5.174	4.679	103.545	0.957	1.106	0.904	0.948
2	20.492	255	5.246	4.974	53.335	0.913	1.055	0.948	0.937
3	21.974	255	5.501	5.086	44.82	0.939	1.082	0.925	0.948
4	18.208	255	4.872	4.758	41.626	0.966	1.024	0.977	0.955
5	20.184	255	5.397	4.761	50.92	0.948	1.134	0.882	0.946
6	18.641	255	5.019	4.729	74.518	0.963	1.061	0.942	0.951
7	20.986	255	5.327	5.016	151.126	0.935	1.062	0.942	0.942
8	19.875	255	5.036	5.025	173.563	0.947	1.002	0.998	0.95
9	19.011	255	5.086	4.76	14.117	0.947	1.068	0.936	0.954
10	20.677	255	5.172	5.09	134.248	0.893	1.016	0.984	0.925
résultats fin	19.9059	255	5.183	4.8878	84.1818	0.9408	1.061	0.9438	0.9456

- Formulation 18



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	19.811	255	5.351	4.714	39.601	0.948	1.135	0.881	0.938
2	20.627	255	5.408	4.856	43.056	0.947	1.114	0.898	0.944
3	19.811	255	5.263	4.793	28.314	0.956	1.098	0.911	0.942
4	19.811	255	5.253	4.802	126.222	0.956	1.094	0.914	0.946
5	20.79	255	5.345	4.953	20.624	0.955	1.079	0.927	0.943
6	21.116	255	5.212	5.159	170.784	0.969	1.01	0.99	0.949
7	19.893	255	5.168	4.901	139.724	0.932	1.055	0.948	0.931
8	18.262	255	4.958	4.69	37.21	0.967	1.057	0.946	0.941
9	20.138	255	5.312	4.827	0.761	0.944	1.101	0.909	0.939
10	19.567	255	5.238	4.756	177.408	0.891	1.101	0.908	0.928
résultats fin	19.9826	255	5.2508	4.8451	78.3704	0.9465	1.0844	0.9232	0.9401

- Formulation 19



	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	23.527	255	5.566	5.382	24.595	0.913	1.034	0.967	0.944
2	22.234	255	5.695	4.97	45.595	0.927	1.146	0.873	0.949
3	22.184	255	5.463	5.17	97.791	0.919	1.057	0.946	0.941
4	22.83	255	5.421	5.362	90.686	0.932	1.011	0.989	0.946
5	24.87	255	5.697	5.559	9.45	0.919	1.025	0.976	0.955
6	21.289	255	5.229	5.184	49.149	0.907	1.009	0.991	0.944
7	23.974	255	5.551	5.5	46.904	0.904	1.009	0.991	0.949
8	24.024	255	5.559	5.503	161.003	0.944	1.01	0.99	0.96
9	23.129	255	5.564	5.293	36.577	0.89	1.051	0.951	0.947
résultats fin	23.118	255	5.527	5.325	62.417	0.917	1.039	0.964	0.948

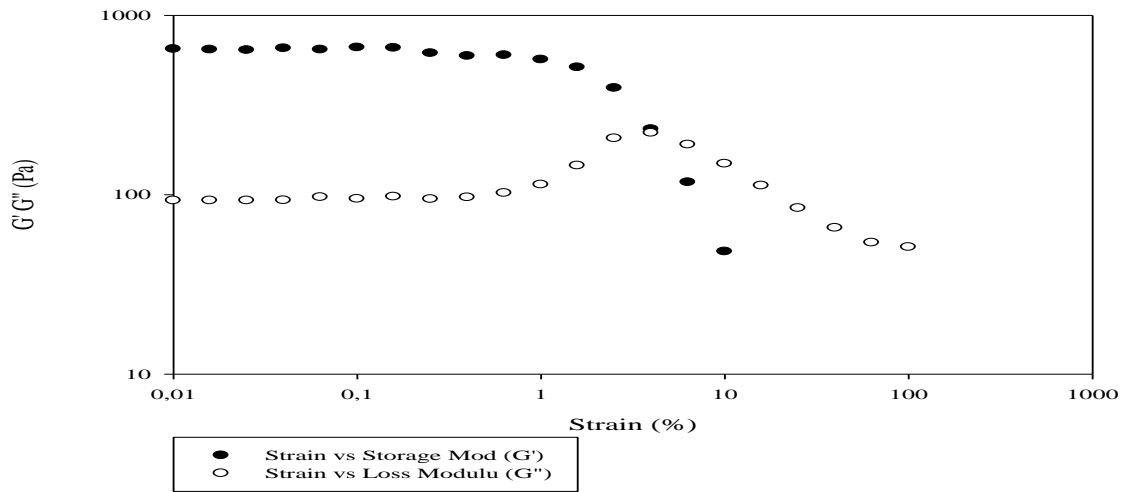
- Formulation 20



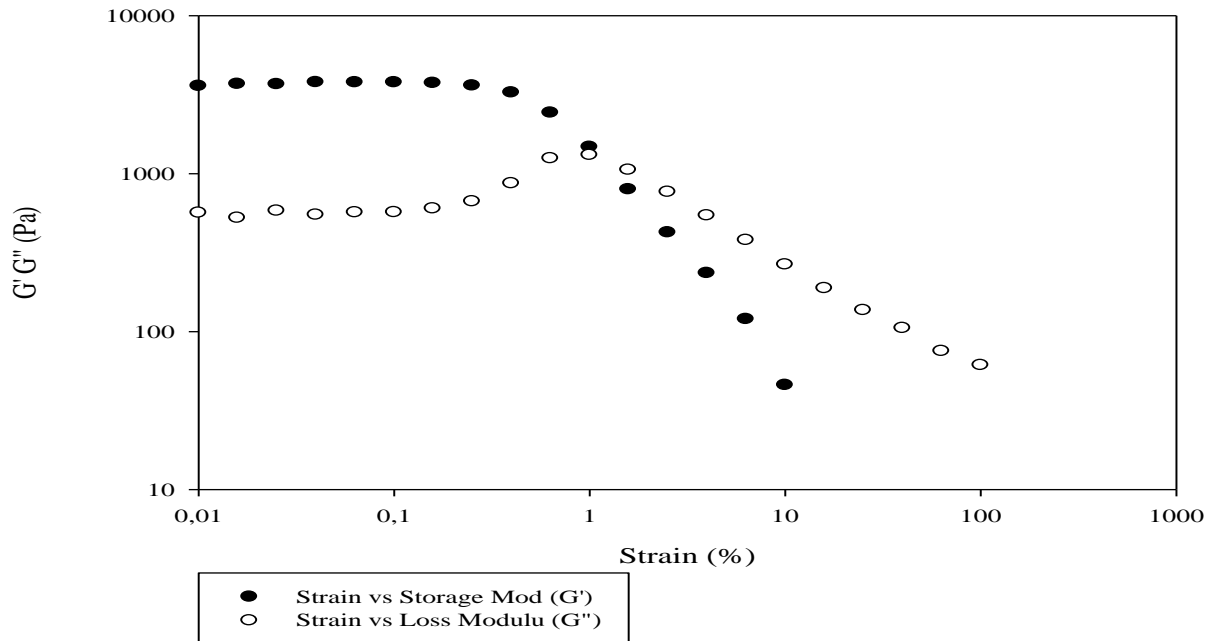
	Area	Mean	Major	Minor	Angle	Circ	AR	Round	Solidity
1	24.059	255	5.777	5.303	23.541	0.89	1.089	0.918	0.916
2	23.619	255	5.569	5.4	67.216	0.937	1.031	0.97	0.933
3	22.74	255	5.498	5.267	150.664	0.922	1.044	0.958	0.941
4	22.521	255	5.621	5.101	126.03	0.934	1.102	0.907	0.928
5	22.191	255	5.386	5.246	47.102	0.88	1.027	0.974	0.929
résultats fin	23.026	255	5.5702	5.2634	82.9106	0.9126	1.0586	0.9454	0.9294

Annexe 2 : analyses rhéologiques de chaque formulation

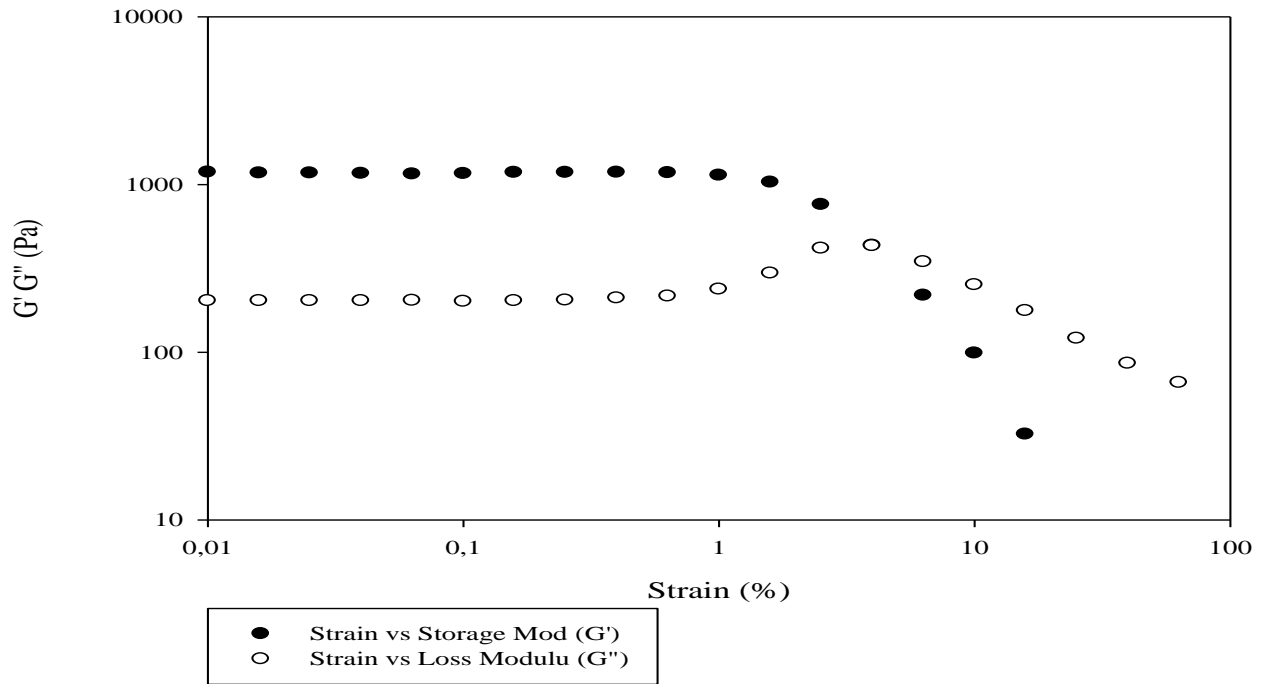
- Formulation 1



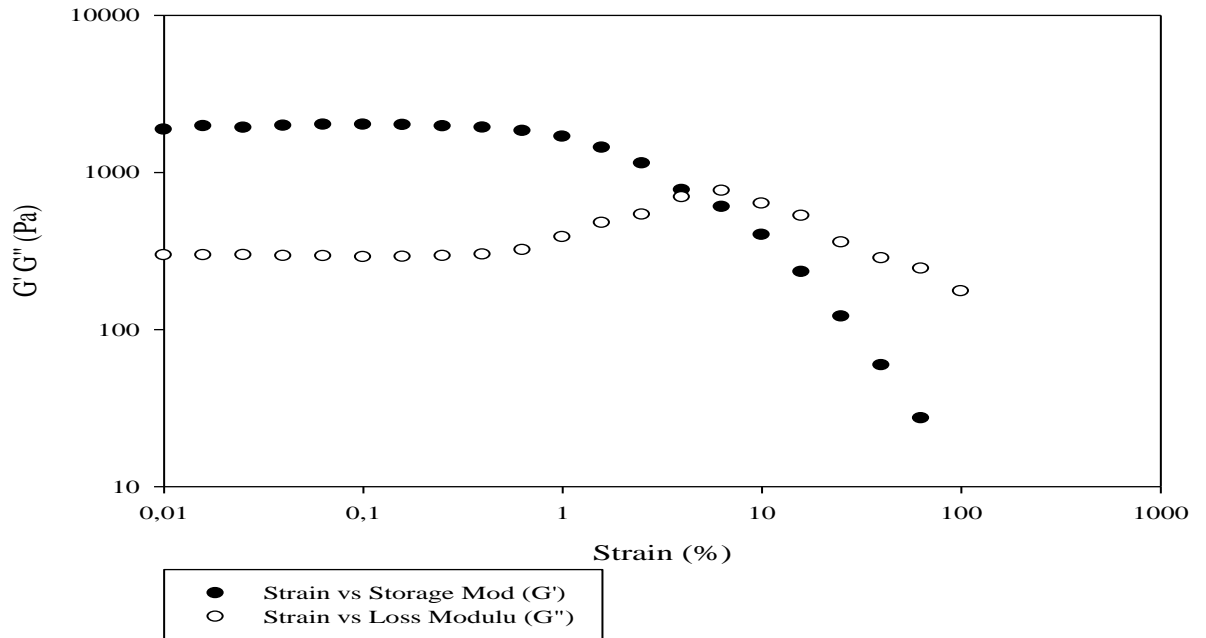
- Formulation 2



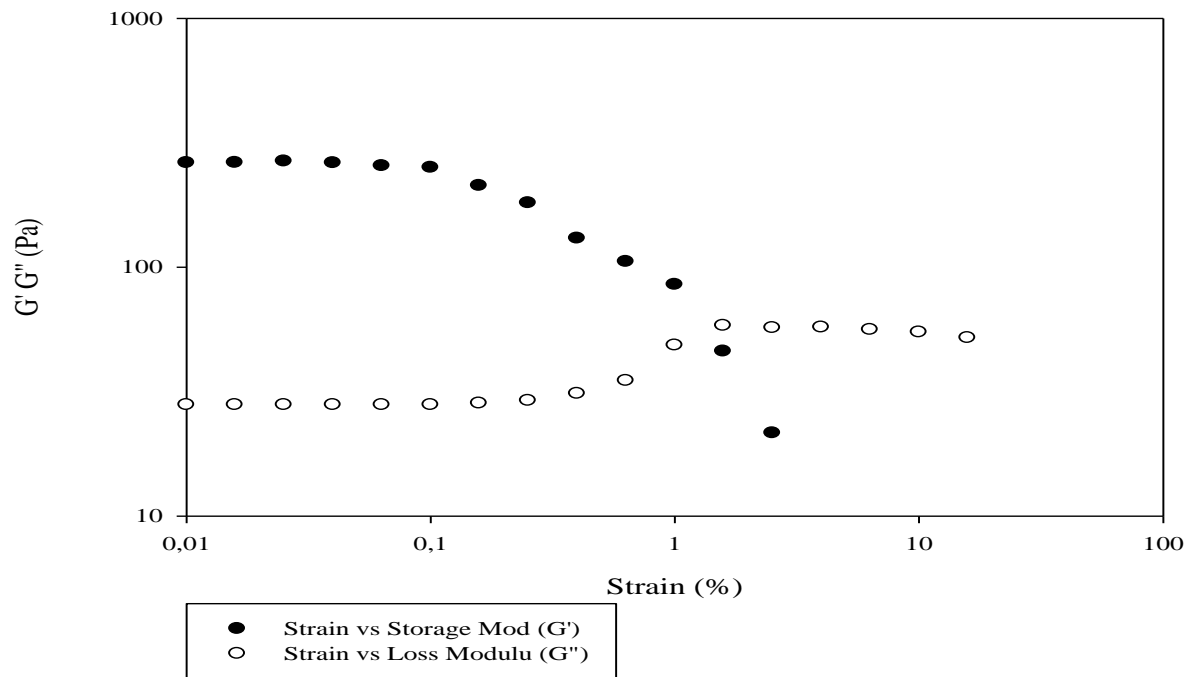
- Formulation 3



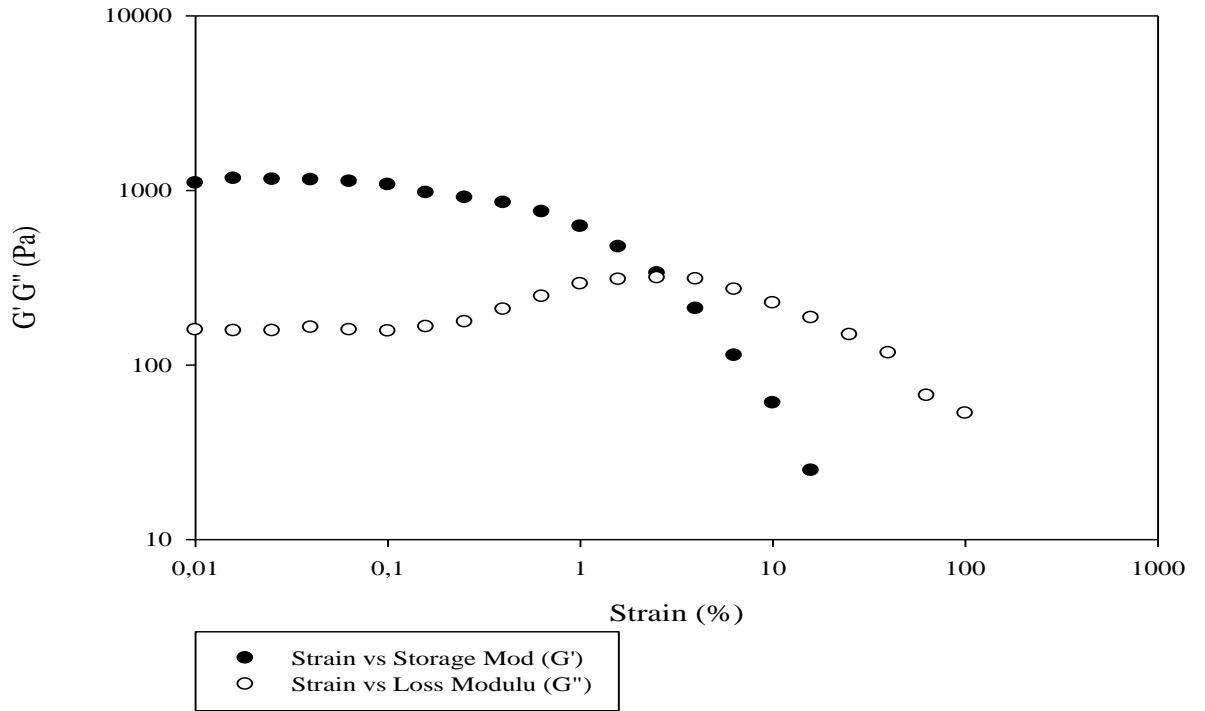
- Formulation 4



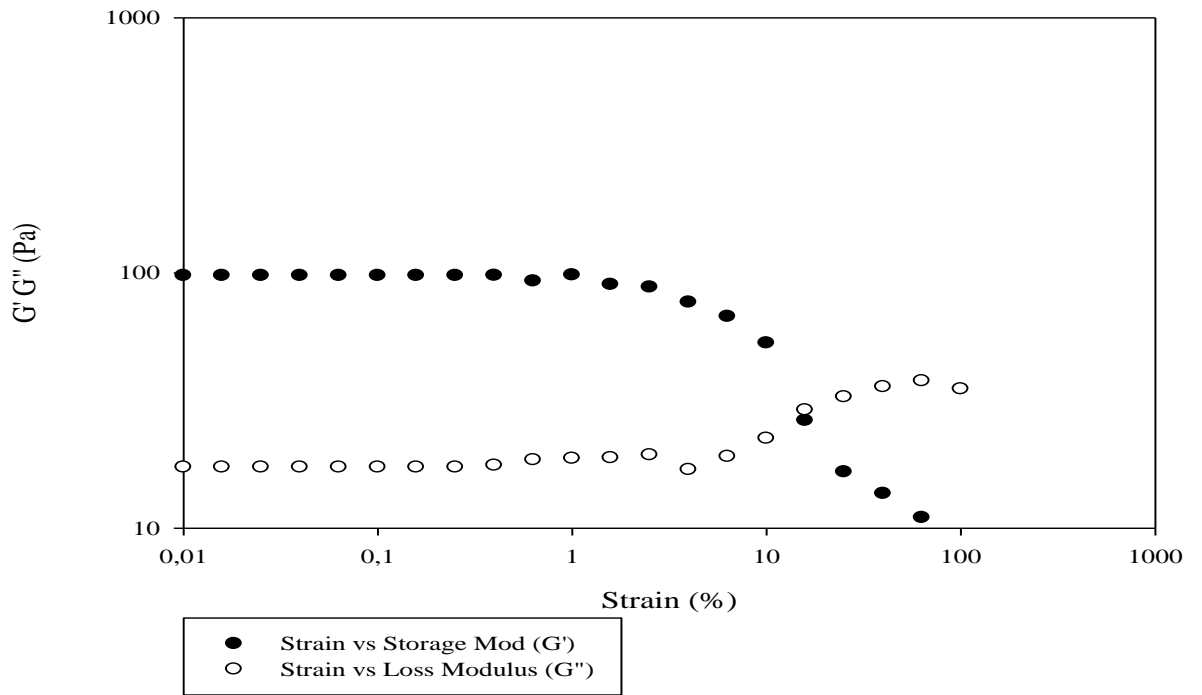
- Formulation 5



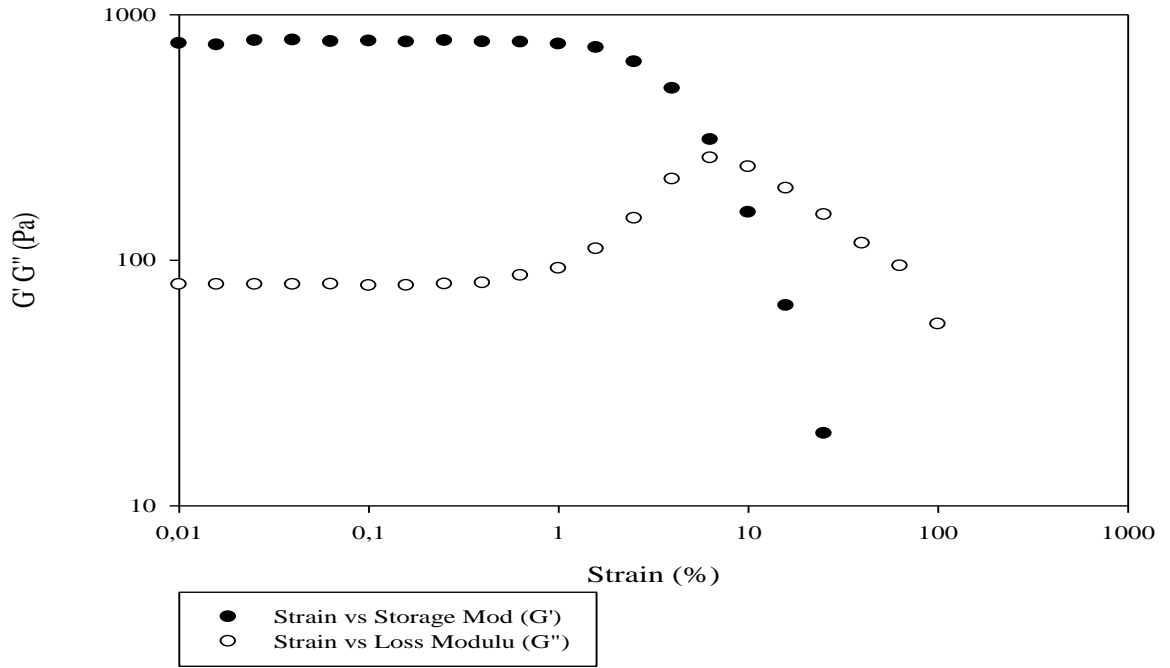
- Formulation 6



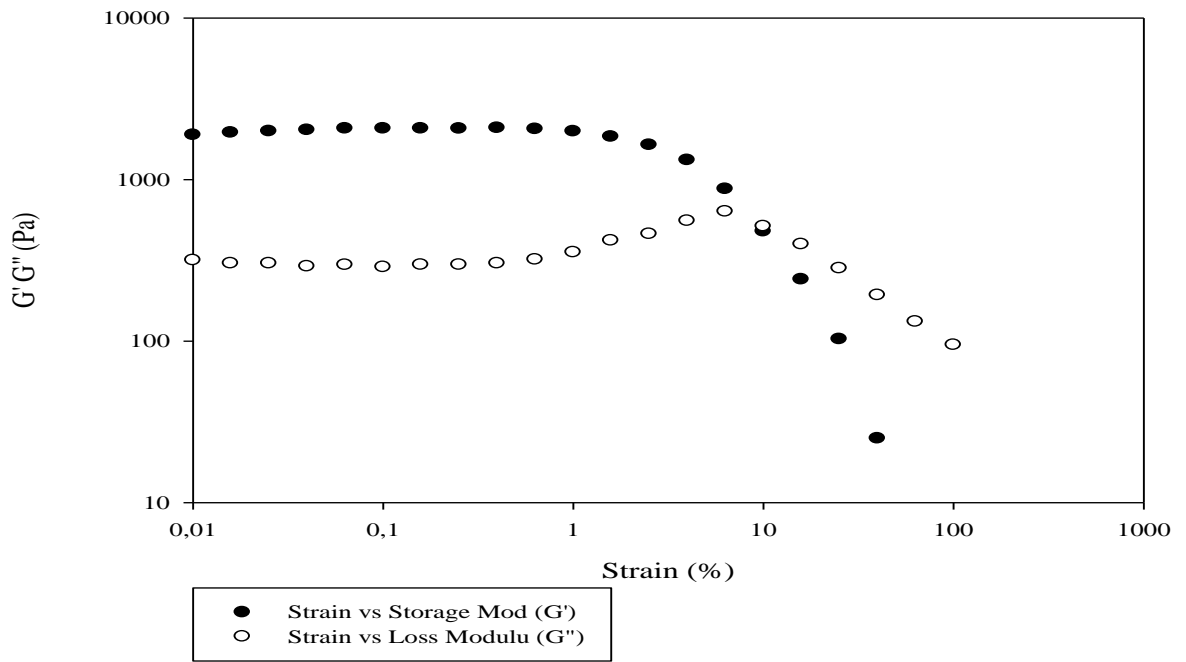
• Formulation 7



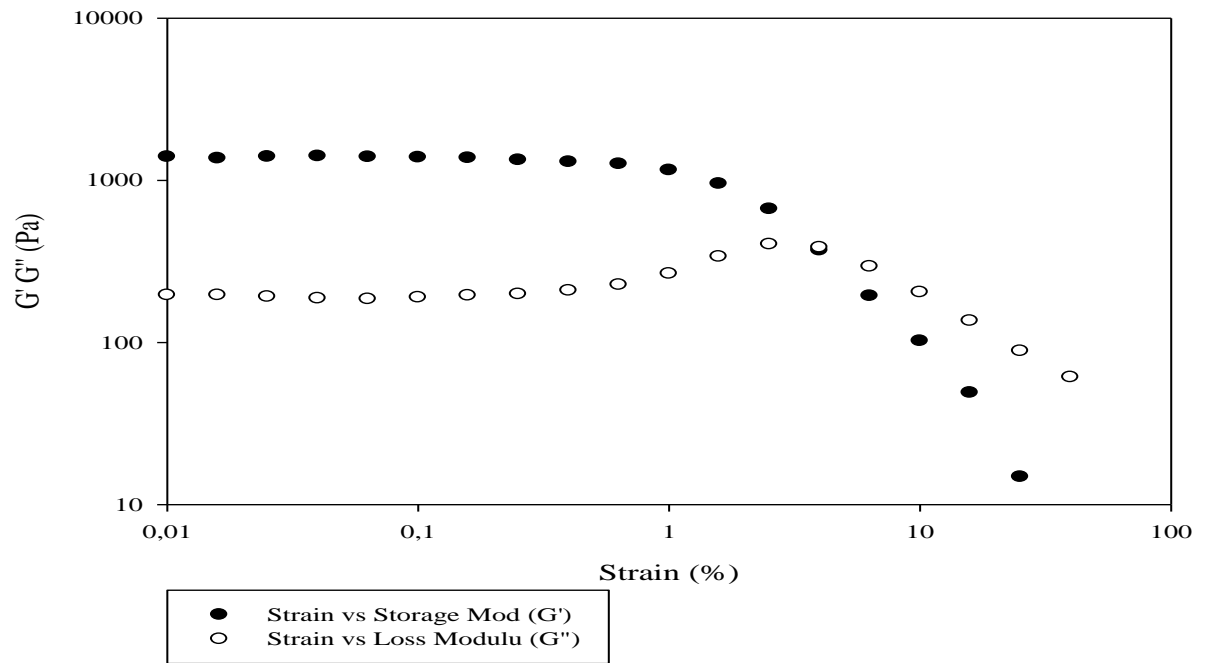
• Formulation 8



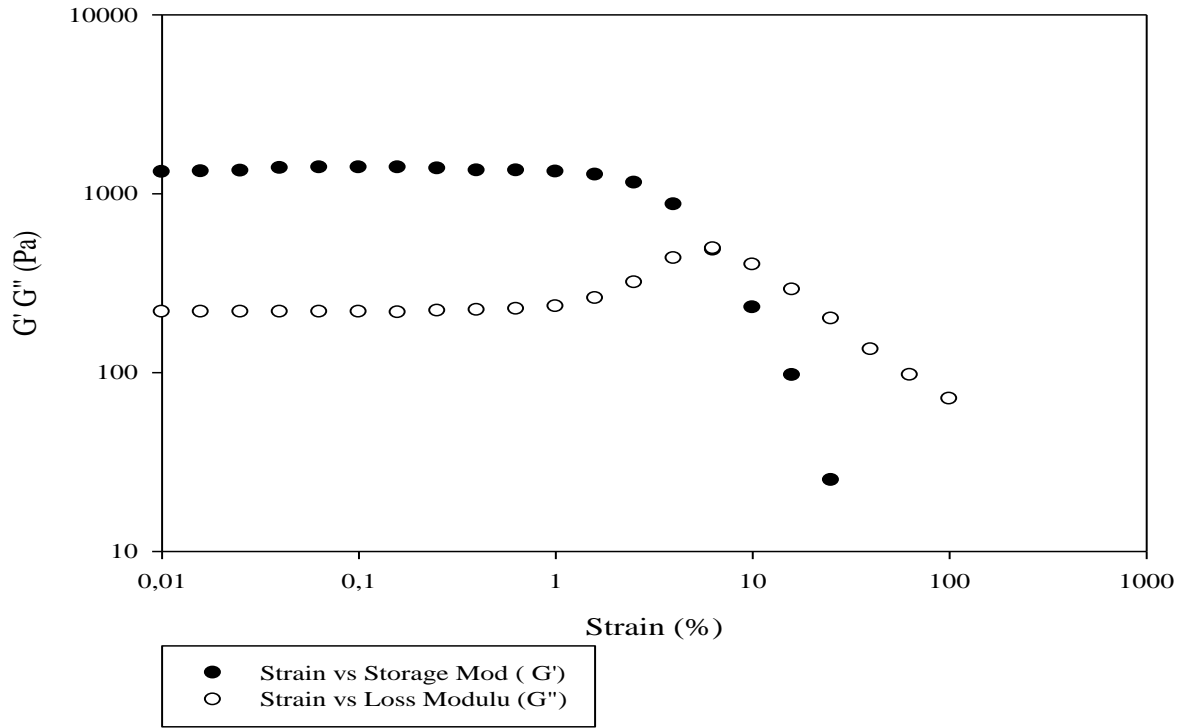
Formulation 9



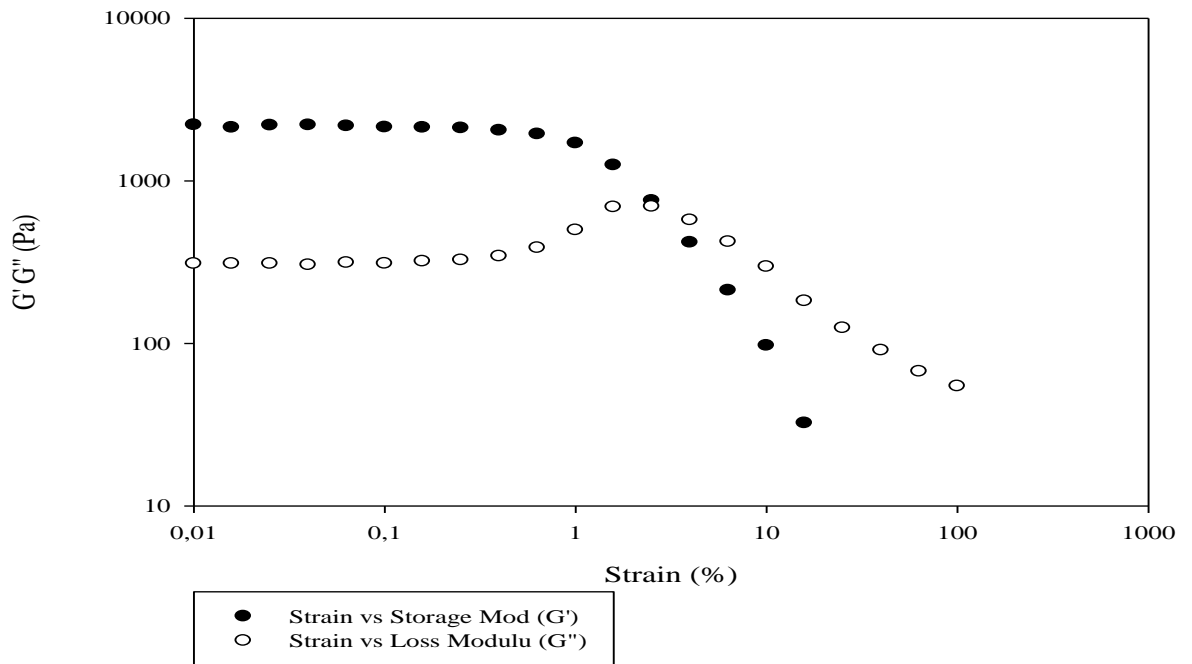
- Formulation 10



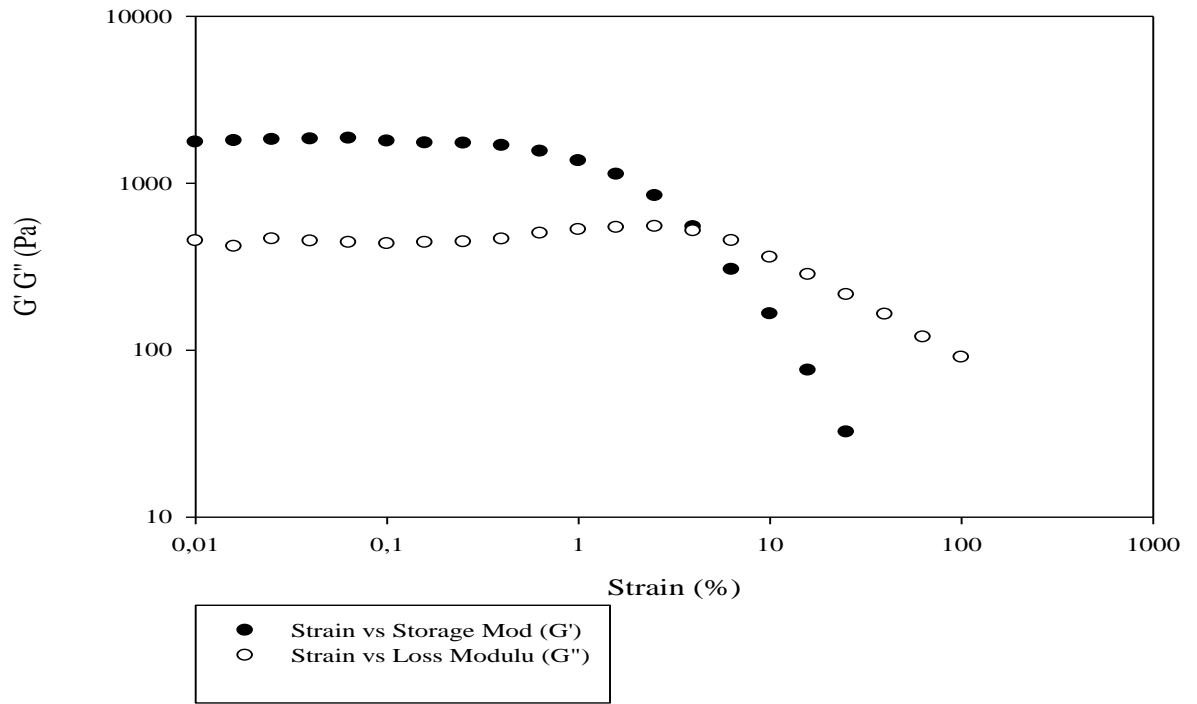
- Formulation 11



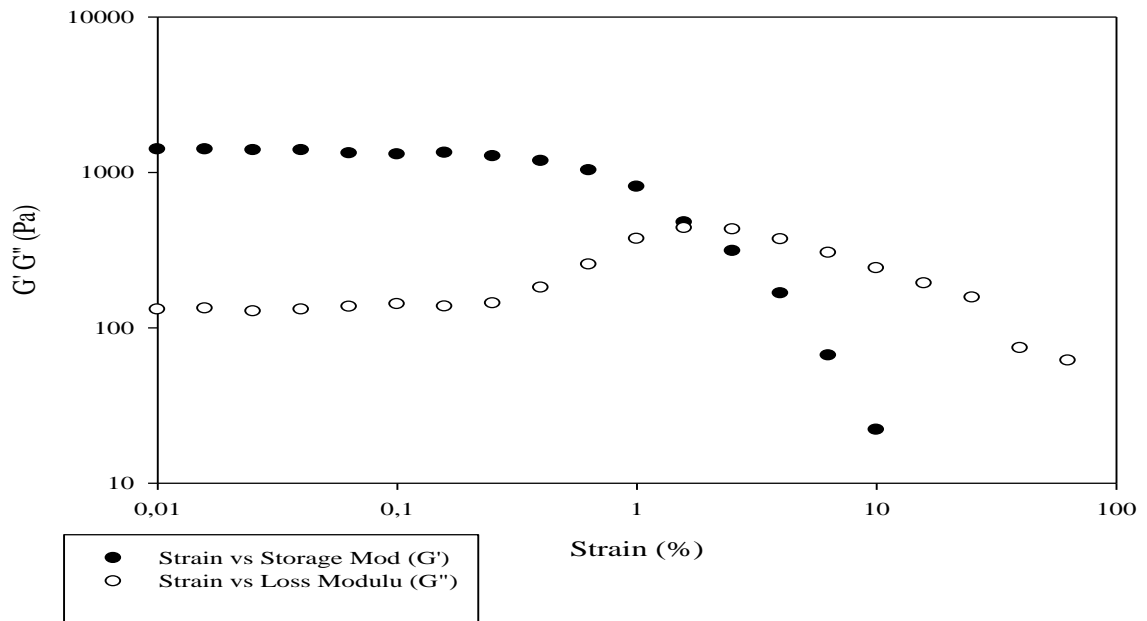
• Formulation 12



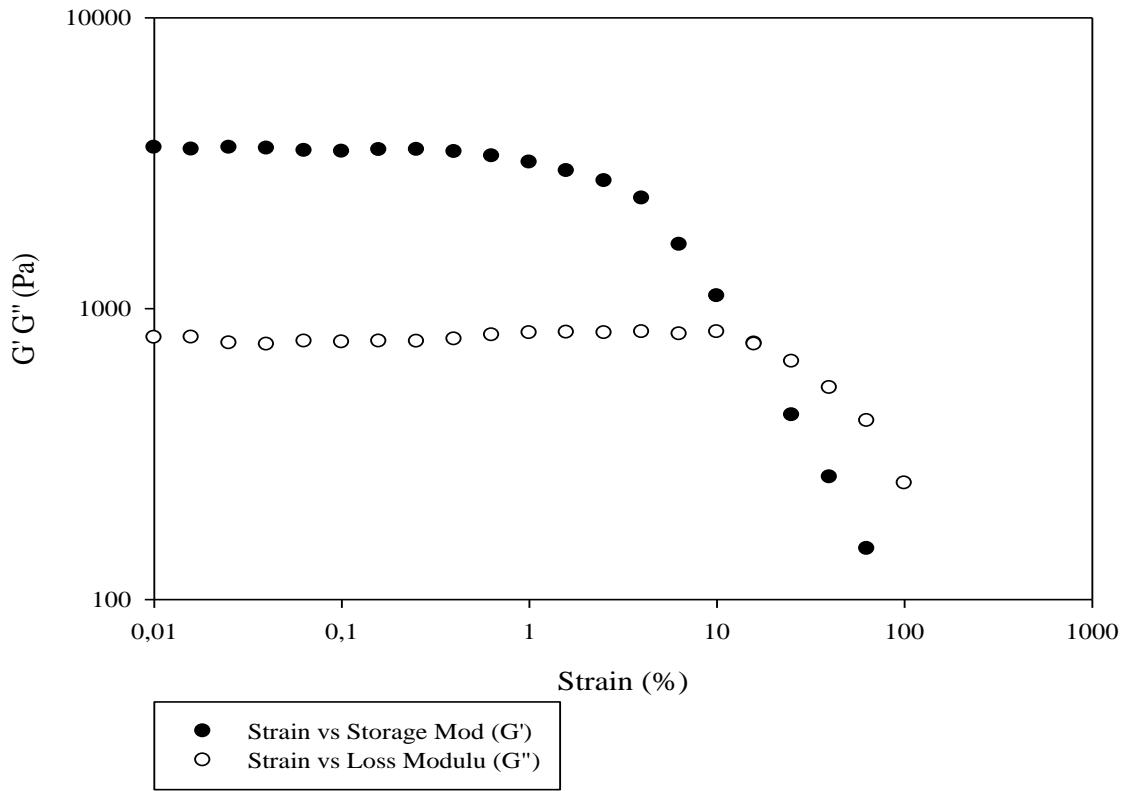
- Formulation 13



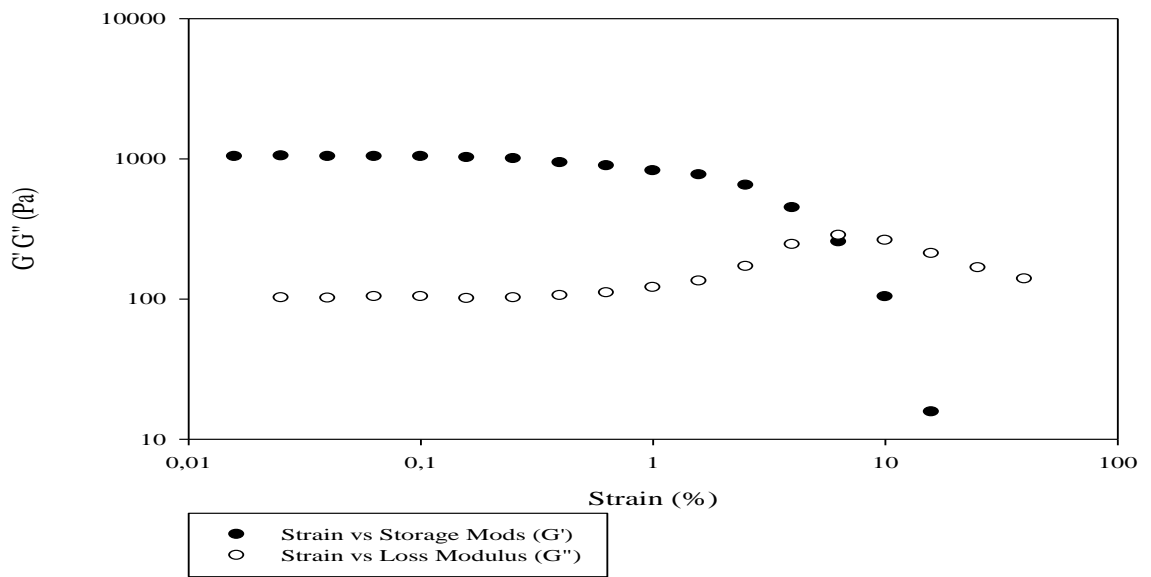
- Formulation 14



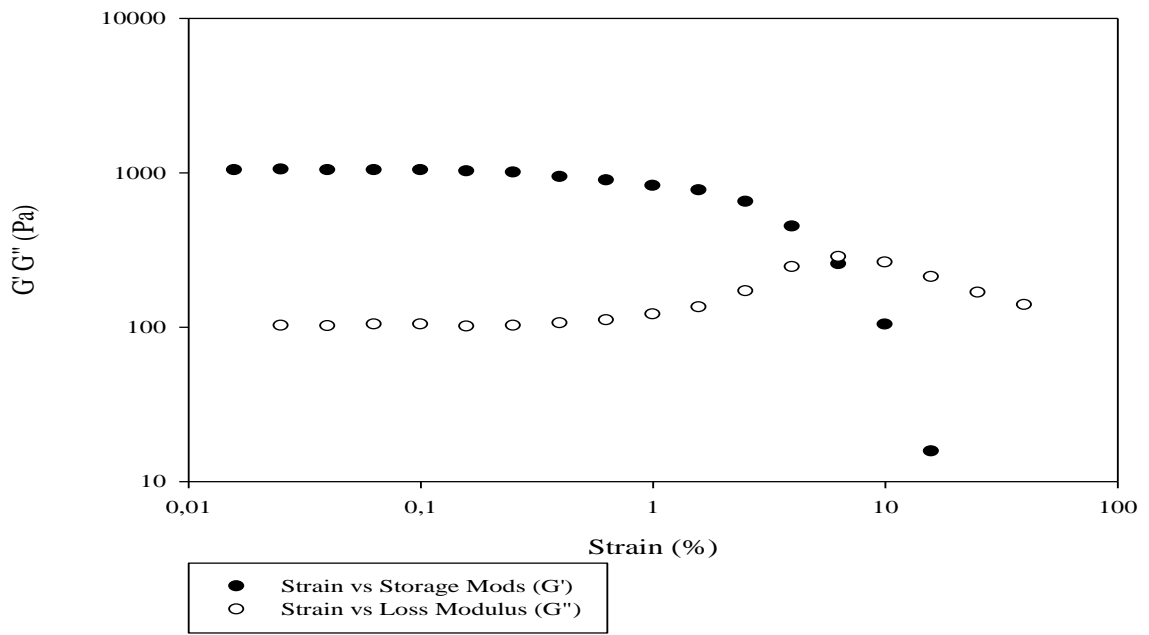
- Formulation 16



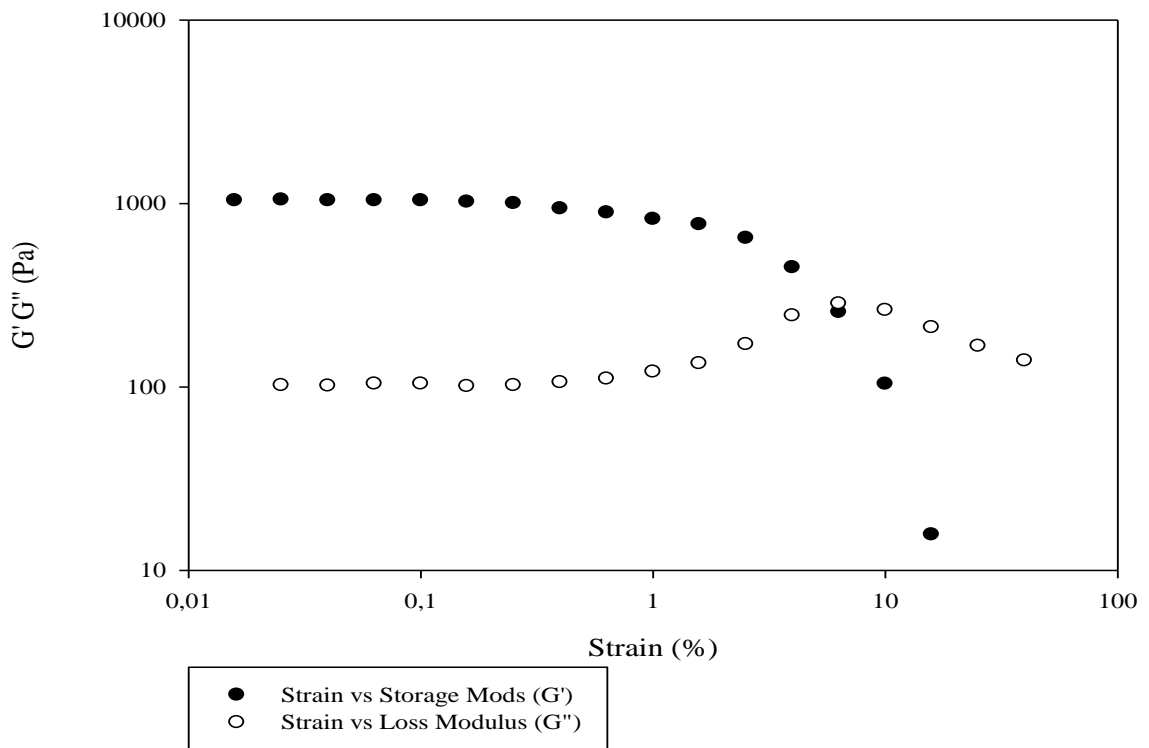
- Formulation 17



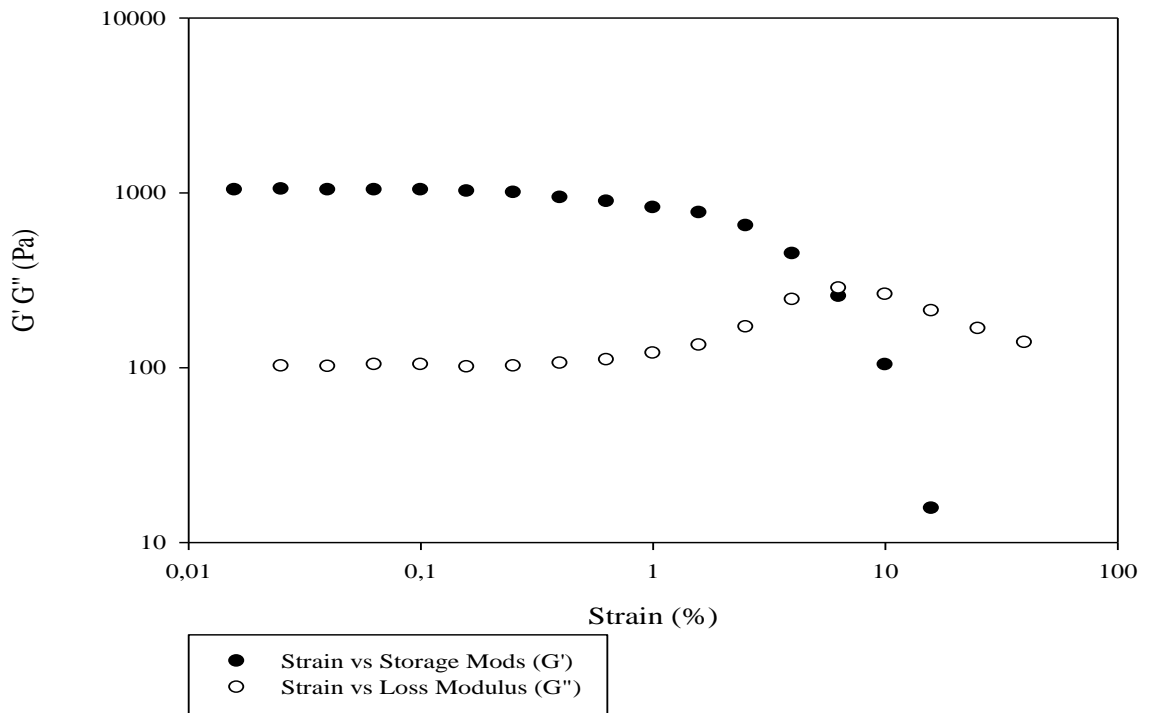
- Formulation 18



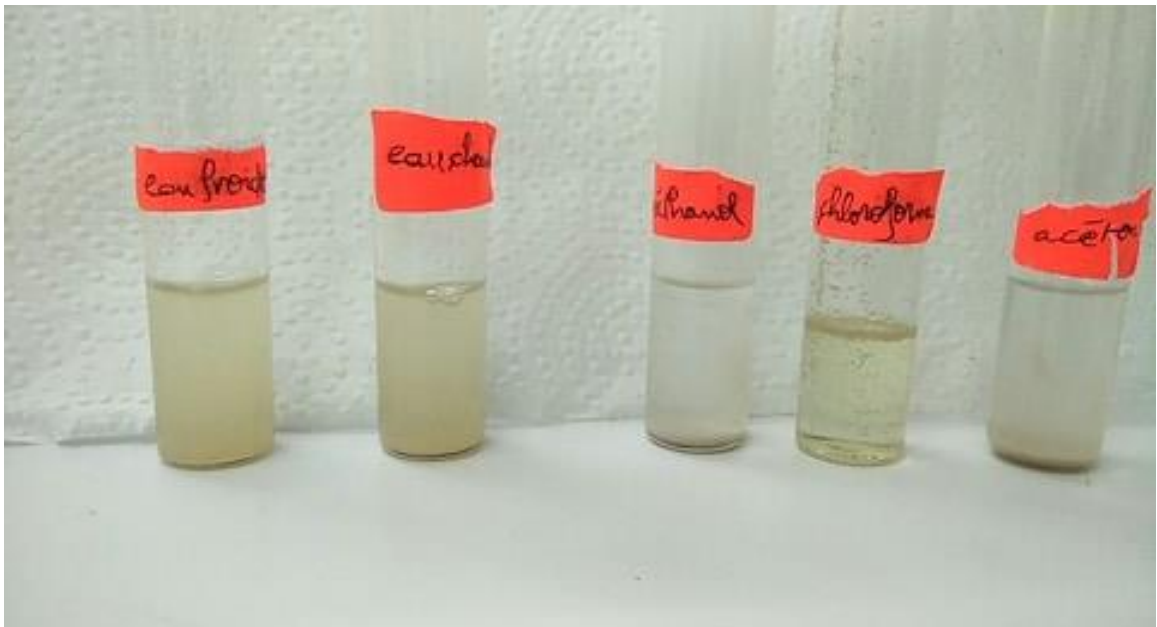
- Formulation 19



- Formulation 20

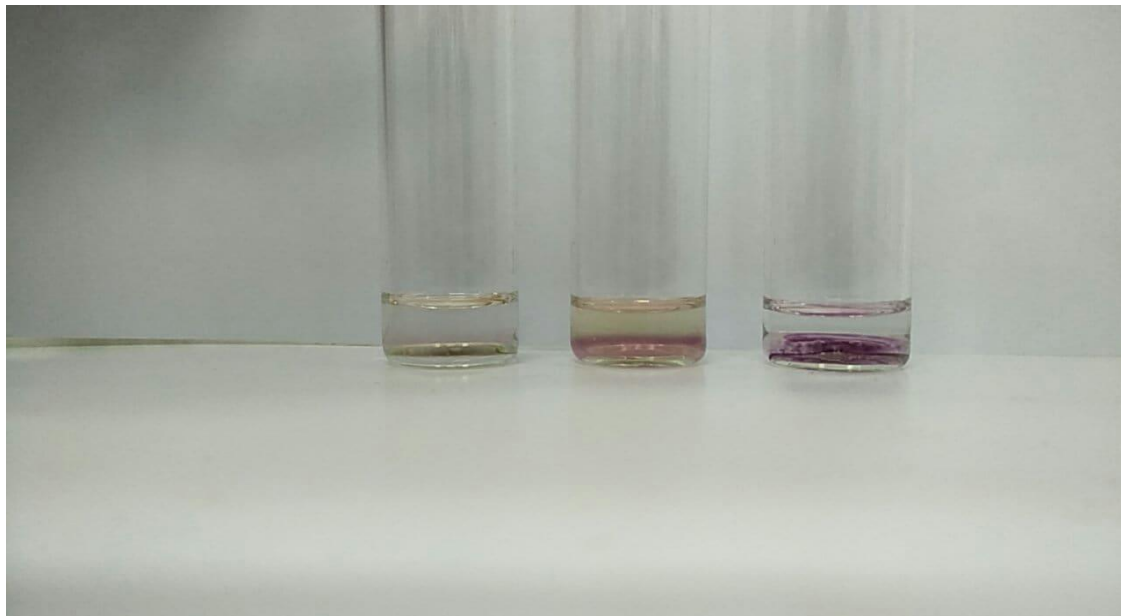


Annexe 3 : teste de solubilité



Annexe 4 : la détermination de la composition biochimique de l'extrait

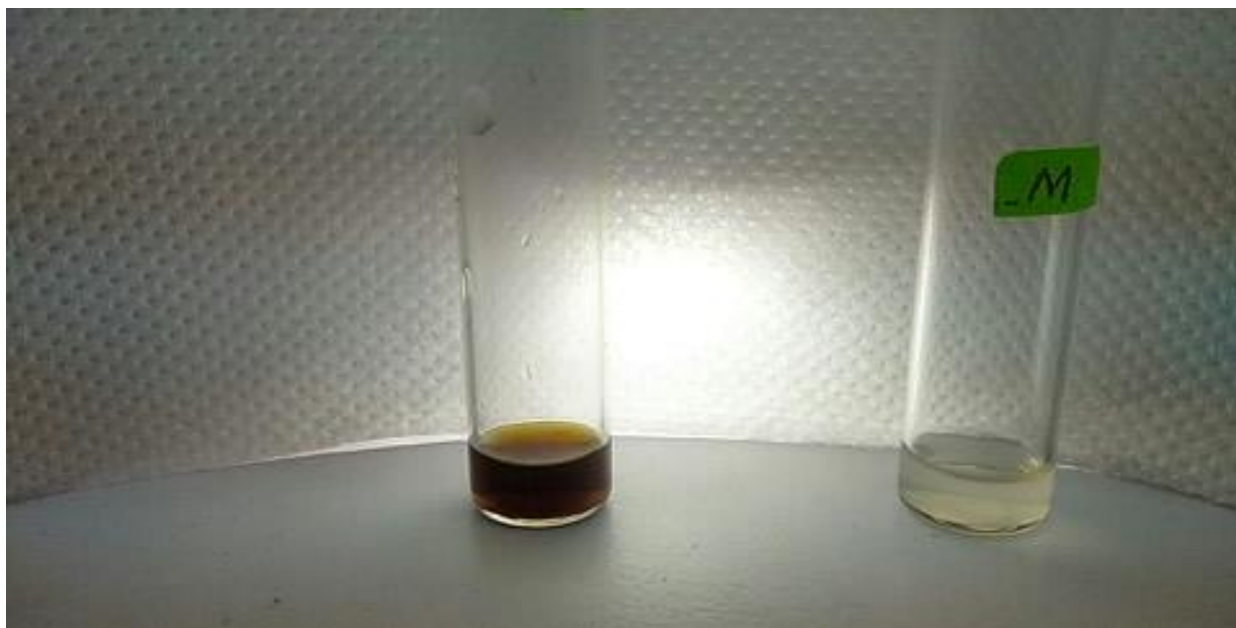
- **Teste de molisch**



- **Teste des Trapénoïdes (libermann-Burchard)**

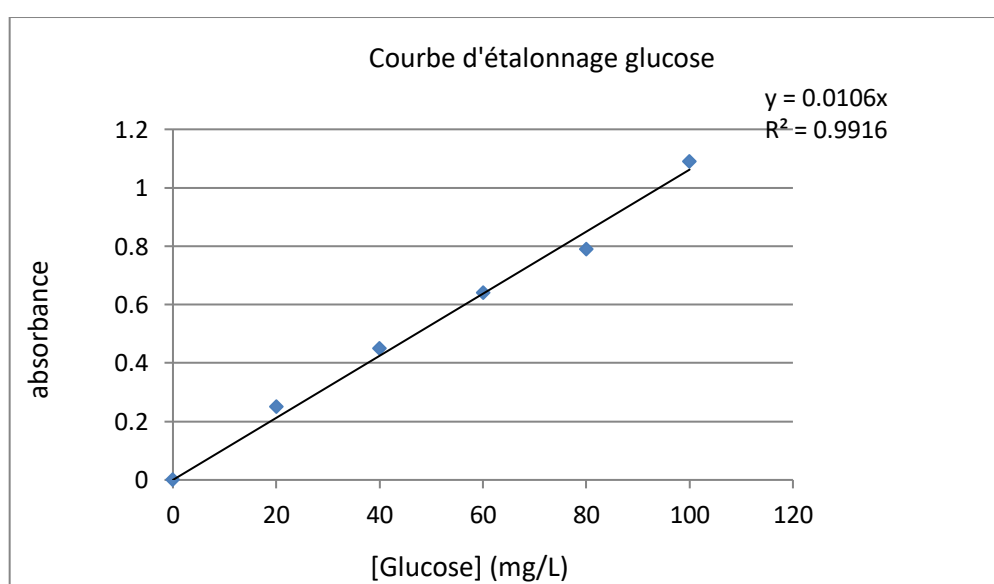


- Teste des Alcaloïdes

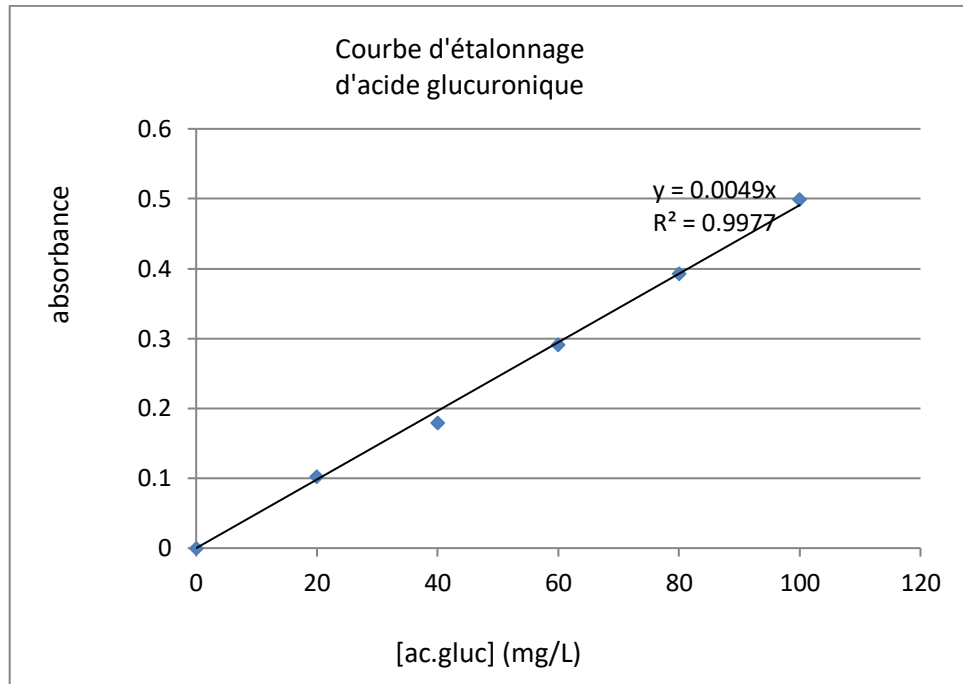


Annexe 5: Dosage de composés phénoliques

- Courbe d'étalonnage glucose :

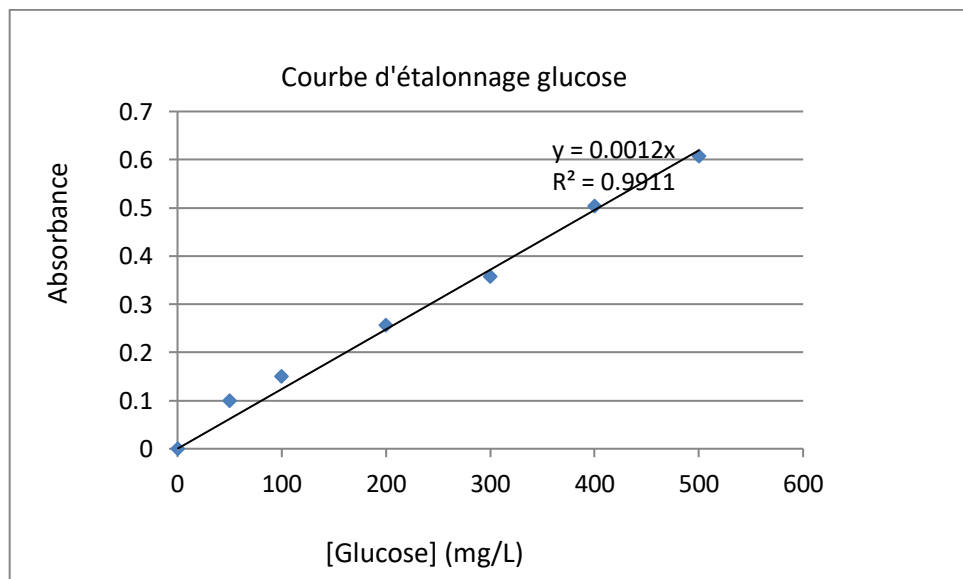


- Courbe d'étalonnage d'acide glucuronique :



Annexe 6: Dosage des protéines

- Courbe d'étalonnage glucose :



- Courbe d'étalonnage d'acide glucuronique :

