

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire d'Analyse Fonctionnel des Procédés Chimique



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie d'environnement

**ELABORATION DES BILLES BIOSORBANTES HYBRIDES
GELIFIEES POREUSES A BASE DE MUCILAGE DE CACTUS. EN
VUE D'UNE APPLICATION A LA DEPOLLUTION DES EAUX.**

Présenté par :

M^{elle} Hadj-Kouider Roufeyda

M^{elle} Tati Fella

Encadré par :

Pr A.AOUABED

Co-encadreur :

M^{me} A.ASNAM

Année universitaire 2017/2018

RESUME

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تشكيل جيل جديد من البيوممترات على شكل كبسولات مركبة متجمدة و نفوذة مكونة أساسا من مستخلص الصبار, ألجينات الصوديوم, كحول البولي فينيل و كربونات الكالسيوم. التعزيز و المسامية للكبسولات مؤمنة بكحول البولي فينيل أولا و كربونات الكالسيوم ثانيا.

الكبسولات مركبة حسب 27 تركيبة معتمدة على المكونات المذكورة سابقا حسب مخطط تجارب مستعملين برنامج module mode6 بواسطة طريقة القذف التي ساعدت على اعداد اربع فئات رئيسية من الكبسولات المركبة : كريات متجمدة, كريات نفوذة متجمدة, كريات معززة متجمدة و كريات متجمدة نفوذة معززة.

نتائج التوصيف أكدت خاصية المرونة المثالية للكريات المتجمدة النفوذة المعززة للنتيجة المثلى.

أظهرت الإختبارات الأولى للامتزاز في النظام الغير المتواصل ضد خماسي كلوروفينول فعالية و نسبة تخفيض عاليين (%98.41>) للكريات الهلامية النفوذة المعززة لمعدل حموضة اقل من 9.

تزداد قدرة التوازن للامتزاز لخماسي كلوروفينول مع زيادة التركيز الابتدائي. الكمية الممتزة تتغير من 0.468 مغ/لتركيز ابتدائي 0.26 مغ/ل الى 199.53 مغ/لتركيز ابتدائي 13مغ/ل.

هذا و قد تبعت كل من الارصدة و حركية الامتزاز نموذج حركي من الدرجة الثانية و نمذجة اسوترم الامتزاز بالاتفاق مع نموذج فرنديش.

هذه النتائج تؤكد القدرة الجيدة للامتزاز بالبيوممترات.

الكلمات المفتاحية { البيوممترات , الصبار , الامتصاص الحيوي , خماسي كلوروفينول , التغليف }.

Abstract:

The main objective of this study is the implementation of a new generation of biosorbents in the form of gelled and porous composite beads based on gelling constituents (CE Cactus Extract , Sodium Alginate AS), polyvinyl alcohol (PVA) and Of calcium carbonate (CC). The reinforcement and the porosity of these beads are ensured respectively by the PVA and CC constituents.

27 formulations based on these four constituents according to an experimental design using mode 6 module by the extrusion method made it possible to prepare four large classes of biocomposite beads: gelled beads, gelled porous beads, gelled reinforced beads, gelled porous and reinforced beads .

The characterization results confirmed the perfectly elastic character of the gelled reinforced porous beads at the optimal reply .

The first adsorption tests in batch against pentachlorophenol (PCP) showed a high efficiency of the porous reinforced beads with very high reduction rate (superior of 98.41%) at pH <9.

The equilibrium adsorption capacity of PCP increases with the increase of the initial concentration. In fact, in the case of PCP, the adsorbed quantity varies from 0.468 mg /g for an initial concentration of 0.26 mg /L to 199.53 mg /g for an initial concentration of 13 mg/ L.

The equilibrium and kinetics of adsorption process followed the Freundlich isotherm model and pseudo-second-order kinetic model, respectively.

These results confirm the good adsorption abilities of our biomaterial.

Keywords: biosorbents, biosorption, cactus, encapsulation, pentachlorophenol.

Résumé :

L'objectif principal de cette étude est la mise en œuvre d'une nouvelle génération de biosorbants sous forme de billes composites gélifiées et poreuses à base de gélifiants (Extrait de Cactus EC, Alginate de Sodium AS), d'alcool polyvinylique (PVA) et de Carbonate de Calcium (CC) . Le renforcement et la porosité de ces billes sont assurés respectivement par les constituants PVA et CC.

27 formulations basées sur ces quatre constituants selon un plan d'expérience utilisant le module mode 6 par extrusion ont permis de préparer quatre grandes classes de billes biocomposites: billes gélifiées, billes poreuses gélifiées, billes renforcées gélifiées, billes gélifiées poreuses et renforcées.

Les résultats de caractérisation ont confirmé le caractère parfaitement élastique des billes poreuses renforcées gélifiées à la réponse optimale.

Les premiers tests d'adsorption en batch contre le pentachlorophénol (PCP) ont montré une efficacité élevée des billes gélifiées renforcées poreuses avec un taux de réduction très élevé (supérieur à 98,41%) à pH <9.

La capacité d'adsorption d'équilibre de PCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. En effet, la quantité adsorbée varie de 0,468 mg / g pour une concentration initiale de 0,26 mg / L à 199,53 mg / g pour une concentration initiale de 13 mg / L.

L'équilibre et la cinétique d'adsorption ont suivi le modèle isotherme de Freundlich et le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, respectivement.

Ces résultats confirment les bonnes capacités d'adsorption de notre biomatériau.

Mots-clés: biosorbants, biosorption, cactus, encapsulation, pentachlorophénol.

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre directeur de thèse Monsieur AOUABED Ali, professeur à l'Université de Blida 1 et directeur du LAFPC, pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Nous tenons à remercier sincèrement Monsieur BOURAS Omar, Professeur à l'Université de Blida 1, qui a été toujours à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il s bien voulu nous consacrer.

Nous tenons à remercier très chaleureusement ASNAM Amira pour son amitié, son aide précieuse, son attention et sa gentillesse tout au long de ce travail, qui ont fait de ces six mois un moment très plaisant et intéressant.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Un merci tout spécial à nos parant pour leur contribution, leur patience, leur soutien dans nos choix, leur attention sans faille, leur encouragements et leur amour inconditionnel qui nous accompagnent depuis toujours.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à MAHMOUDI Meriem pour son amitié, son aide et ses encouragements qui ont contribué à la réussite de cette formidable année universitaire.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je tien tout d'abord a dédie ce travail à mes chers parents, qui ont sacrifie leur vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour je pourrais leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi. Que Dieu leur prête le bonheur et une longue vie. Je vous aime.

À mes chers frères : Ahmed Alae-Eddine, Ishaq et Sabri.

À ma sœur d'âme, Ma jumelle : Tati Fella

À mes tantes et oncles sans exceptions

À la mémoire de Ma grandemere

À mes ami(e)s sans exceptions

Roufeyda

DEDICACE

Je tien tout d'abord a dédie ce travail à mes chers parents

À mes chers frères : Nadjib, Nour-EL-Islam et Ahmed.

À mes tantes et oncles sans exceptions.

À mes cousins et cousines sans exceptions

À mes ami(e)s sans excpetions.

Fella

LISTE DES ILLUSTRATION, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Liste des figures

Figure I.1 : Deux différents types de structures.

Figure I.2 : La plante d'Opuntia Ficus Indica (Region de Blida).

Figure I.3 : Observation par MEB des fibres dérivés du cactus: (a) Fibre de charbon activé [94] (b) Fibre de feuilles de Cactus [91] (c) Fibre de Cactus non traité [93].

Figure I.4 : Structure de (a) l'acide galacturonique et (b) poly-a-acide-D-galacturonique trouvé dans les matériaux OFI.

Figure II.1 : Les différentes étapes d'extraction d'OFI (a), (b) : nettoyage de cladodes de cactus.

Figure II.2 : (a);(b) : chauffage a 80 °.

Figure II.3 : Les différentes étapes d'extraction (Extrait Combine)(a) : Neutralisation du pH ; (b) : Centrifugation ; (c) : Ajout d'Acétone (précipitation) ; (d) : Filtration + Lavage avec éthanol ; (e) : Séchage ; (f) : Broyage (Tamisage <200µm).

Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion.

Figure II.5 : photographies numériques montrant la différence entre les billes poreuses et non poreuses. (a) : billes non poreuses ; (b) : billes poreuses.

Figure II.6 :

Figure III.1 : Variation de la masse d'une bille (moyenne de 10 billes) en fonction du temps dans 0.1 mol/L de CaCl₂.

Figure III.2 : Variation de la masse d'une bille (moyenne de 10 billes) en fonction du temps. Effet de CaCl₂ sur la cinétique de gélification.

Figure III.3 : l'efficacité d'adsorption en fonction du temps d'attaque acide.

Figure III.4 : Courbe potentiométrique des billes gélifiées optimisées.

Figure III.5 : Microscopie électronique a balayage des billes gélifiées poreuse renforcées a différents grossissement (a) : (X1) ; (b) : (X10) ; (c) : (X30) ; (d) :(X100) ; (e) : (X300) ; (f) : (X500).

Figure III.6: spectre IR des billes biocomposites avant adsorption.

Figure III.7: spectre IR des billes biocomposites après adsorption.

Figure III.8 : variation du module élastique de bille en fonction de la contrainte appliquée.

Figure III.9 : cinétique d'adsorption du PCP ($C_i=13\text{mg/l} = 50\mu\text{mol/l}$) $Q=f(t)$.

Figure III.10 : Le rendement d'élimination du PCP en fonction des différents diamètres.

Figure III.11 : Effet du pH sur l'adsorption de PCP.

Figure III.12 effet de la masse des billes humides sur la biosorption du PCP $C_i = 50\mu\text{mol/l}$.

Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du PCP sur les billes gélifiées.

Figure III.14 : Modélisation de la Cinétique d'adsorption du PCP par le modèle pseudo-ordre 2.

Figure III.15 : Modélisation par les modèles de Freundlich et Langmuir.

Liste des tableaux

Le tableau I.1 : Liste non exhaustive de polymères naturels utilisés dans le domaine de l'encapsulation.

Tableau I.2 : Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides.

Tableau I.3 : Etude de l'adsorption des molécules organiques par des billes d'alginate composites.

Tableau I.4 : Etudes de l'adsorption des colorants par des billes d'alginate composites

Tableau I.5 : Quelques études de l'adsorption des anions par des billes d'alginate composites.

Tableau I.6 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le cactus.

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

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

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

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.

Tableau II.5 : Les conditions opératoires utilisées pour l'effet du pH.

Tableau III.1 : Différentes formulation des billes.

Tableau III.2 : Caractéristiques physiques des billes préparées.

Tableau III.3 : Longueurs d'ondes des bandes IR des billes gélifiées avant adsorption.

Tableau III.4 : Longueurs d'ondes des bandes IR des billes gélifiées après adsorption.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle pseudo deuxième-ordre des billes biocomposites.

Tableau III.6 : Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes d'adsorption du PCP.

Liste des symboles et Abréviations :

Désignation

| | |
|------|---|
| AP | argile pontée |
| AS | Alginate de Sodium. |
| ATD | analyses thermo différentielles. |
| ATG | analyses thermogravimétriques. |
| BM | Bleu de Methylene. |
| CA | charbon actif. |
| COV | Composes Organique Volatile. |
| CP | Calcium phosphate. |
| OFI | Opuntia Ficus Indica. |
| pH | Potentiel d'Hydrogène. |
| DRX | Analyse diffraction rayon X. |
| MEB | Microscope à balayage électronique. |
| DBO | Demande Biochimique en Oxygène (mg/l). |
| DCO | Demande chimique en Oxygène. |
| MES | Matières En Suspension. |
| FTIR | Infrarouge à transformer de Fourier. |
| HAP | Hydrocarbure Aromatique Policyclique |
| COV | Composes Organique Volatile. |
| µm | Micro mètre |
| CA | Charbon actif. |
| OF | Oxyde de fer. |
| PM | Particules magnétique. |
| MET | Microscopie électronique à balayage a transmission. |

| | |
|-------------------|--|
| pH _{pzc} | Potentiel d'Hydrogène au point de charge zero. |
| PVA | Polyvinylalcool. |
| HDL | hydroxyde double lamellaire. |
| BM | Bleu de Méthylène. |
| DDT | Dichlorodiphenyltrichloroethane. |
| GE | Extrait gélifiant. |
| NG | Extrait Non gélifiant. |
| EC | Extrait combine. |
| CC | Carbonate de Calcium. |
| NTU | Nephelometric Turbidity Unit. |
| HPLC | Chromatographie liquide haute performance. |
| PCP | pentachlorophenol. |
| UV | spectre ultra violet-visible. |

ANNEXES

Annexe 01 : Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage du PCP.

| C(mg/l) | 0 | 2 | 5 | 8 | 10 | 13 | 15 |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| ABS | 0,0035 | 0,0086 | 0.0215 | 0.0344 | 0.043 | 0.0559 | 0.0645 |

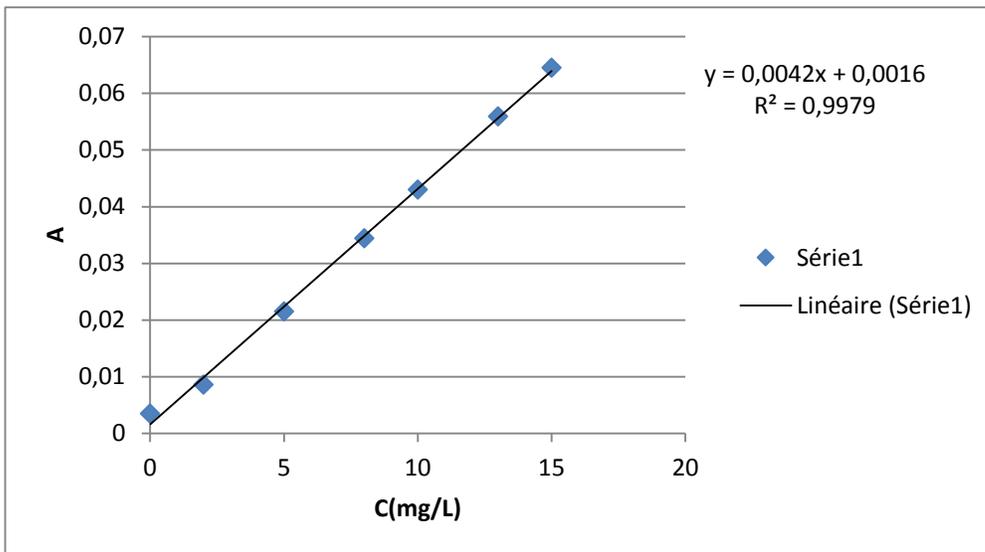


Figure 1 : courbe d'étalonnage du PCP.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|------------------------------------|
| -Introduction..... | 1 |
| 1.1 Généralités..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.1 Pollution du milieu | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.2 Procédés de dépollution..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.3 Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2 Encapsulation des billes par gélification | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2.1 Formation des billes par gélification | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2.2 Matrices polymères utilisées dans la formation des billes..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2.3 Caractérisation des billes gélifiées | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3 Application des billes gélifiées dans le domaine traitement des eaux.. | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.1 Adsorption des molécules organiques | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.2 Adsorption des colorants | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.3 Adsorption d'espèces inorganique..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.4 Généralités sur le cactus (Opuntia Ficus Indica)..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.4.1 Domaine d'utilisation | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.4.2 Caractérisation des cladodes et mucilage d'OFI | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.4.3 Autres techniques employées pour étudier les produits dérivés d'OFI | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.4.4 Composition physicochimique du cladodes et du mucilage..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 2 Introduction..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.1 Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés :..... | Erreur ! Signet non défini. |
| Alginate : source (algues bruns), moyenne viscosité. | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2 Préparation du mucilage des cladodes de cactus (Extrait Combiné):... | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1 Préparation préliminaire de la matière première fraîche : | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.2 Préparation du bioadsorbant | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.3 Caractérisation des billes | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3 Application à l'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3.1 Caractéristiques du Pentachlorophénol | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.4 Méthode du dosage..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.4.1 Spectrophotométrie UV-visible..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.4.2 Cinétique d'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.4.3 Effet de masse de l'adsorbant..... | Erreur ! Signet non défini. |

| | | |
|-------|---|-----------------------------|
| 2.4.4 | Effet du pH | Erreur ! Signet non défini. |
| 3 | Introduction..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.1 | Synthèse et préparation des billes gélifiées à base du AS, EC, CC, PVA..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.2 | Cinétique de gélification..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.2.1 | Etude de la maturation des billes en fonction de la concentration du CaCl_2 et du temps..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.2.2 | Effet de la concentration de CaCl_2 sur la cinétique de gélification des billes..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.2.3 | Effet de HCl sur les billes composites..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.3 | Résultats de caractérisations des billes gélifiées | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.3.1 | Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.3.2 | Morphologie des billes gélifiées par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.3.3 | Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.3.4 | Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées par rhéologie..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4 | Résultats de l'application à l'adsorption en batch | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4.1 | Cinétique d'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4.2 | Effet de taille | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4.3 | Effet du pH | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4.4 | Effet de masse | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.4.5 | Effet de concentration initiale | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.5 | Modélisations de l'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.5.1 | Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.5.2 | Modélisation de l'isotherme | Erreur ! Signet non défini. |
| | CONCLUSION | Erreur ! Signet non défini. |
| | REFERENCES | Erreur ! Signet non défini. |

(PCP°)

INTRODUCTION

La contamination des eaux par des substances chimiques est un problème universel important. Ces substances peuvent provoquer une intoxication, lorsqu'elles se trouvent au-dessus des niveaux de tolérance. De nombreux procédés ont été utilisés pour l'élimination de ces différents polluants organiques et inorganiques susceptibles de se bioaccumuler ou d'avoir des effets néfastes sur l'écosystème, l'être humaine et l'environnement .

Le Pentachlorophénole (PCP), est une classe de composé phénolique organique, en raison de sa toxicité élevée, de sa résistance à la biodégradation et de sa tendance potentielle à la bioaccumulation, le PCP a été classé comme polluant prioritaire.

En effet, la concentration maximale admissible du PCP dans les eaux de surface est estimée d'environ 1 µg/L.

Malgré que sa concentration a été limitée ou restreinte, les résidus du PCP sont encore détectés dans le sol et l'eau de nos jours. De ce fait, il est nécessaire d'enlever ou de réduire la concentration du PCP de la matrice environnementale. L'adsorption est une approche clé pour l'élimination des contaminants organiques dans les sols et les sédiments. Des études antérieures sur l'adsorption du PCP se sont principalement concentrées sur les sédiments, le sol, les matières organiques-argileuses, les substances humiques, le carbone noir et d'autres matériaux carbonés.

Dans le cadre du développement durable, la recherche de biomatériaux alternatifs avec de faibles coûts de production et qui possèdent de bonnes capacités d'adsorption devient indispensable.

La plante d'Opuntia Ficus-Indica est largement utilisée dans le domaine de traitement des eaux pour sa capacité absorbante et son excellente propriété coagulante/floculante.

Le bio-polymère extrait de cette plante est admis aujourd'hui, comme étant l'un des meilleurs biosorbants du point de vue efficacité et même économique par rapport aux autres adsorbants. Son aspect gélatineux lui confère des propriétés de gélification qui peut poser des problèmes de séparation solide/liquide. L'encapsulation au sein des billes permet de pallier à ce problème.

La formulation des billes est l'un des points importants de ce travail. Pour s'inscrire dans une démarche d'éco-conception, la matrice des billes est constituée, d'un polymère naturel (OFI), d'alginate de sodium, polyvinyle alcool et carbonate de calcium. L'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités et surtout efficace permet de développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement.

Ce mémoire est composé de 3 grands chapitres :

La première partie définit certaines notions liées à la pollution de façon générale et les polluants organiques de façon particulière (le pentachlorophénol). Les différents travaux publiés réalisés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux OFI sont présentés (en particulier son application dans les domaines de l'adsorption).

La deuxième partie présente les différents matériaux précurseurs employés, leur conditionnement et leur caractérisation. Le protocole de préparation des billes et la caractérisation de différents matériaux sont ensuite présentés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du PCP par les adsorbants.

La troisième grande partie (chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus :

- Synthèse et caractérisation des billes gélifiées renforcées poreuses préparés à base de AS, EC, CC, PVA.
- Cinétique de gélification des billes.
- L'adsorption en réacteur discontinu (cinétique et capacité) sur le composé organique (le Pentachlorophénol).

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Généralités

1.1.1 Pollution du milieu

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. De ce fait, la santé humaine, la qualité des écosystèmes et de la biodiversité aquatique ou terrestre peuvent être affectées et modifiées.

On considère une pollution lorsqu'un écosystème ne peut pas dégrader les substances introduites dans son milieu. Le seuil critique de sa capacité à éliminer naturellement ces substances est dépassé : l'équilibre de l'écosystème est brisé [1].

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. Elle peut être d'ordre physique (élévation de la température, radioactivité ...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). Il existe plusieurs paramètres (DBO_5 , DCO, MES...) qui permettent de quantifier l'ampleur de celle-ci en fonction de son type [2].

La décontamination des eaux est un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Elle est l'objet de plusieurs études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines.

Le secteur industriel, a entrepris depuis de nombreuses années un effort important visant à contrôler et réduire de façon considérable les quantités de polluants rejetées dans le milieu naturel.

Parmi les différents composés identifiés et analysés, les substances classées comme prioritaires sont les composés organiques de la famille des phtalates, les alkyls (nonylphénol, Tertbutylphénol ...), les chlorophénols, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Les éléments traces métalliques (plomb, cadmium, chrome...).

Par ailleurs les Composés Organiques Volatils (COV ou COHV) constituent une classe de composés dont le traitement est rendu difficile par leur forte dispersion.

Les procédés de traitement actuellement mis en place ne permettent pas d'atteindre les objectifs de traitement, un important effort de recherche est nécessaire pour l'amélioration des installations et des procédés de traitement classiques et pour le développement de procédés novateurs [3].

1.1.2 Procédés de dépollution

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (molécules organiques, cations métalliques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles [4] :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant : parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité hydrophile ou hydrophobe pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration ;
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation ;
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Le plus souvent, plusieurs techniques sont utilisées en cascade de façon à traiter plusieurs types de polluants par une seule chaîne ou à rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisi, par exemple en réduisant la force ionique ou en éliminant une substance limitant ou empêchant le fonctionnement du dispositif.

1.1.3 Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux

Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, l'adsorption sélective ou non sélective, fait l'objet de développements importants. Les efforts de recherche actuels portent notamment sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux tels que le Chitosan [5], l'alginate [6], ou produits à partir des déchets agricoles [7-8], ainsi que le développement d'adsorbants sélectifs [9-10].

L'étude de l'adsorption est particulièrement développée des polluants qui présentent une forte stabilité et peuvent causer des réactions d'oxydations ou de biodégradation tels que des composés organiques polycycliques azotés et chlorés [11-12].

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption (exprimée en quantité adsorbée par masse de sorbant) ou les coûts de préparation ou d'utilisation du sorbant [13].

L'adsorption par encapsulation est un procédé largement utilisée dans le traitement des eaux. De nombreuses études sont consacrées à l'encapsulation des billes par des polymères naturels tels que l'Alginate de Sodium et le Chitosan.

1.2 Encapsulation des billes par gélification

En générale, l'encapsulation peut être définie comme suit : piégeage d'un ou plusieurs objets au sein d'un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation [14].

Cette technique a été largement utilisée dans l'industrie et a connu d'énormes progrès, celle-ci existe en deux types (morphologie) :

- Billes : lorsqu'elles sont pleines (c'est à dire matricielles), elles peuvent éventuellement être recouvertes par une ou plusieurs couches de polymères.

Les composés sont incorporés dans un cœur de matrice polymérique réticulée éventuellement enrobé d'une membrane. Il n'y a pas de distinction claire entre la membrane et le cœur qui sont tous les deux solides (voir Figure I.1(a)).

- Capsules : lorsque les particules sont creuses (sous forme de vésicule cœur-coquille), elles sont constituées d'un cœur liquide et d'une membrane de polymère réticulé ; les composés sont dispersés dans un cœur liquide enveloppé par une membrane polymérique réticulée voir Figure I.1(b)).

La taille des capsules/billes peut varier en fonction de leur utilisation, du millimètre au nanomètre. Le préfixe "nano" est ajouté pour des tailles variant de quelques nanomètres à un micromètre ; le préfixe "micro" pour des tailles allant de 1 μm à 1 mm (voir Figure I.1). [15].

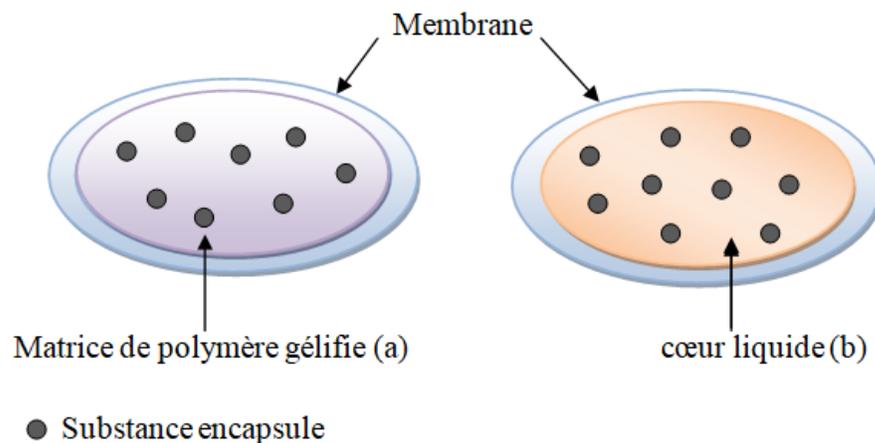


Figure I.1 : Deux différents types de structures

La différence entre les deux structures est :

- Le cœur de la capsule est un liquide alors que celui de la bille est un réseau poreux ;
- Les capsules ont des tailles qui sont généralement au moins cent fois plus petites que celles des billes.

Les matériaux encapsulés sont définis généralement comme étant des polymères d'origine naturelle (alginate de sodium) ou synthétique (polyoléfinés), ou des lipides (glycérides).

L'intérêt de l'encapsulation sur le plan industriel, plus exactement dans le domaine du traitement des eaux est mise en œuvre pour remplir les objectifs suivants :

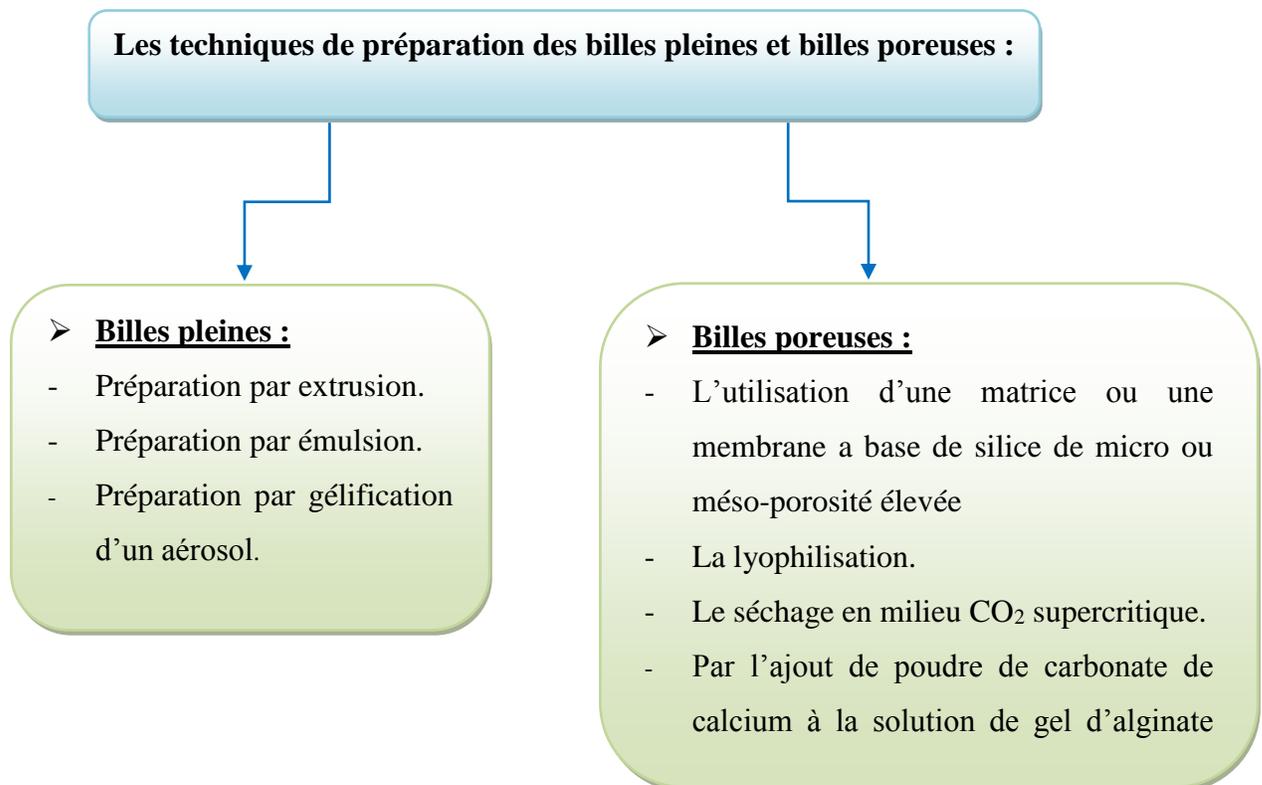
- Assurer la stabilisation et la protection des matières actives (les charbons actifs, les zéolithes, les algues, les argiles) dans une formulation ;
- Réalisation d'une mise en forme adaptée (dosage plus élevé dans de petits volumes) ;
- Amélioration de la présentation des produits (masquer un goût ou une odeur).
- Travailler en continue.

1.2.1 Formation des billes par gélification

La technique d'encapsulation de matériaux actifs consiste à immobiliser ou isoler les particules de ce matériau sur un support ou au sein d'une matrice tridimensionnelle tout en conservant ses propriétés initiales.

Il existe un grand nombre de polymères adaptés à l'encapsulation. Les alginates sont parmi les polysaccharides naturels les plus utilisés dans cette technique, car ils ont l'avantage d'être non toxique, biocompatibles, biodégradables et se caractérisent par de grande propriétés de gélification.

En générale, les billes gélifiées d'alginates de tailles, formes, textures et structure différentes sont préparées par une large variété de techniques, qui sont résumés dans le diagramme suivant :



1.2.2 Matrices polymères utilisées dans la formation des billes

Les polymères sont les plus utilisés dans l'encapsulation des matériaux solides, Ils peuvent être divisés en trois familles distinctes : les polymères naturels, les polymères synthétiques (tel que le polystyrène [16-17] ou le polyacrylique [18]) et les copolymères provenant de mélange entre le polymère des deux autres familles. (Tableau I.1)

Le tableau I.1 : Liste non exhaustive de polymères naturels utilisés dans le domaine de l'encapsulation [19].

| Origine | Polysaccharide | Protéine | Lipide |
|------------------------|---|---|--|
| Végétale | -Amidon -Cellulose et dérivés -Pectine -Gomme arabique -Gomme caroube -Gomme guar | -Gluten (blé) | -Huile de palme hydrogénée -Huile de ricin hydrogénée -Cires |
| Marine | -Carraghénane -Alginate -Agarose | | |
| Microbienne ou animale | -Dextran -Chitosan -Gomme gellane -Gomme xanthane | -Caséines -Protéines de lactosérum -Collagène -Gélatine -Albumines | |

Les polymères naturels les plus utilisés dans la préparation des billes gélifiées sont des polysaccharides d'origine marine (Alginate) et microbienne ou animale (Chitosan).

Tableau I.2 : Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides [20].

| Billes obtenues | Domaines d'utilisation | Références |
|--------------------------|---|-------------------|
| Chitosane | Dépollution des eaux (adsorption) | [21-22] |
| Agarose | Agroalimentaire | [23] |
| Cellulose | Pharmaceutique | [24] |
| Carraghénane/silicate | Médical | [25] |
| AS/cellules AS/enzyme | Médical et pharmaceutique | [26-27] |
| AS/cocoa | Agroalimentaire | [28] |
| AS/zéolites | Chimie des surfaces (catalyse et /ou adsorption) | [29] |
| AS/resins | | [30-31] |
| AS/CA | | [32] |
| AS/OF | | [33-34] |
| AS/PM | | [35-36] |
| AS/CP | | [37] |
| AS/AP | | [38-39] |

CA : charbon actif.

OF : oxyde de fer.

PM : particules magnétique.

CP : calcium phosphate.

AP : argile pontée.

AS : Alginate de Sodium

Actuellement les matrices polymères les plus recommander et les plus utiliser dans l'encapsulation et la synthèse des billes sont le Chitosan et l'Alginate de sodium en association avec d'autres éléments comme charbon actif, oxyde de fer et argile pontée ...

1.2.3 Caractérisation des billes gélifiées

Différents procédés de fabrication de billes ont été développés. La caractérisation des billes d'alginate (séchées et/ou humide) dépend de l'utilisation finale des billes et des facteurs tels que leurs taille, l'épaisseur de la membrane, la stabilité thermique et/ou mécanique, la dégradabilité, et la compatibilité à l'environnement extérieur afin de déterminer leurs propriétés.

Les différentes techniques d'analyse utilisées sont la spectroscopies infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) [40-41-42], les analyses thermogravimétriques ou thermo différentielles (ATG, ATD) [40], la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) [43-36-41-42], la diffraction des rayons X (DRX) [43-36-41], les mesures texturales.

Il existe plusieurs méthodes physicochimique qui sont utilisées pour la caractérisation d'une membrane ou d'un mélange de la matrice d'une bille (la détermination du 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.).

Avant de procéder une préparation d'une encapsulation, il faut tenir compte de la taille moyenne et la largeur de distribution granulométrique, la teneur en matière active ou taux d'encapsulation, la forme finale: dispersion de microparticules en phase aqueuse ou en phase solvant, poudre sèche et d'autres paramètres qui sont liés à la fixation des polluants dans le milieu environnant.

La teneur en alginate de sodium utilisé pour former des billes gélifiées peut être très élevée dans le cas des alginates possédant des viscosités faibles, de l'ordre de 2 à 8 % (masse d'alginate/masse d'eau distillée). Au contraire, les teneurs en alginate de viscosités élevées, habituellement rencontrées dans les billes gélifiées, sont plus faibles avec des valeurs de l'ordre de 1 à 5% [20].

1.2.3.1 Rigidité

Les conditions de formation de billes sont en fonction du temps de maturation, de température, de quantité et de la nature de matériau gélifiant et du type de solvant influent sur la structure finale des billes gélifiées préparées et sur leurs propriétés mécaniques.

Très peu d'études ont été menées pour caractériser les propriétés mécaniques des billes gélifiées dans le domaine de dépollution des eaux par adsorption. Il est important de connaître les propriétés mécaniques (rigidité) pour éviter les déformations ou cassures intempestives des billes gélifiées dans l'élimination des polluants organiques et/ou inorganiques par adsorption sur lit fixe [20].

1.2.3.2 Porosité

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption était l'une des techniques les plus utilisées. La détermination des phénomènes de transports et de diffusion du soluté dans les pores des billes était l'intérêt principal de plusieurs chercheurs.

Il y a autant de paramètres à prendre en considération dans les phénomènes de diffusion et d'adsorption comme la porosité des billes gélifiées, la composition des billes, la nature et la taille des solutés [20].

1.3 Application des billes gélifiées dans le domaine traitement des eaux

Depuis longtemps, la préparation des billes composites à base d'alginate a été réalisée par encapsulation de plusieurs types de matériaux adsorbants de natures différentes.

L'objectif principal de cette préparation est son utilisation dans la dépollution des eaux, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

De façon générale et globale, ces études peuvent être classées en trois parties suivantes [20] :

1.3.1 Adsorption des molécules organiques

Le tableau I.3 regroupe les principales études correspondantes à l'adsorption des molécules organiques sur des billes d'alginate simples et composites.

Tableau I.3 : Etude de l'adsorption des molécules organiques par des billes d'alginate composites.

| Molécule Organique | Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS) | Références |
|-------------------------------|---|-------------------|
| Composés phenols | -AS | [44] |
| | -AS/Argiles pontées à l'aluminium | [40-39-44] |
| | -AS/Charbon actif | [45-46] |
| | -AS/Chitosan | [47] |
| Toluène | -AS/Zéolite/Charbon actif | [48] |
| Chlorobenzène | -AS/Ni-Fe nanoparticules | [49] |
| N, N-diméthylformamide | -AS/PVA/Cellules (Ochrobactrum sp.DGVK1) | [50] |
| Acides humiques | -AS/Chitosan | [51] |

L'Alginate de Sodium est le matériau le plus fréquemment utilisé pour l'élaboration de la matrice polymère en raison de ses propriétés douces de gélification et de biocompatibilité et de biodégradabilité.

1.3.2 Adsorption des colorants

De nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine de l'adsorption sur la décoloration des eaux polluées par les colorants qui sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations (1 ppm).

Les principales études sur l'adsorption des colorants par emploi de billes sont regroupées dans le Tableau 1.5 suivant [20].

Tableau I.4 : Etudes de l'adsorption des colorants par des billes d'alginate composites.

| Colorant | Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate(AS) | References |
|--------------------|---|------------|
| Rouge basique | -AS/Charbon actif | [52] |
| Rouge réactive 198 | -AS/Argile | [53] |
| | -AS/Biomasses algale (<i>Nostoc linckia HA046</i>) | [54] |
| Méthyle Orange | -AS/Particules magnétique | [55] |
| | -AS/Particules magnétiques/Epichlorohydrin | [56] |
| Noir basique | -AS | [57] |
| Noir réactive 5 | -AS/Biomasse bactérienne (<i>Corynebacterium glutamicum</i>) | [58] |
| Bleu de méthylène | -AS/Charbon actif | [59] |
| | -AS/Bentonite/Charbon actif | [60] |
| | -AS/Particules magnétiques | [55] |
| | -AS/Particules magnétiques/Epichlorohydrin | [56] |
| | -AS/PVA/Kaolin | [61] |
| Vert malachite | -AS/Nano oxyde de fer | [62] |
| Rhodamine 6G | -AS/Charbon actif | [53] |
| Safranine | -AS/Argiles pontées à l'aluminium | [40] |
| Violé cristal | -AS/Bentonite active | [63] |
| Colorant azoïques | -AS/Biomasse bactérienne (<i>Phanerochaete chrysosporium</i>) | [64] |

L'inclusion des particules de charbon actif dans la matrice de polymère permet l'élimination efficace des colorants par adsorption.

Plusieurs formulations sont utilisées pour la préparation des billes. Différentes quantités de nanoparticules d'oxyde de fer ou de particules de charbon actif sont encapsulées dans les billes d'alginate. La variation de la formulation inclut également la modification chimique de la matrice de polymère.

1.3.3 Adsorption d'espèces inorganique

1.3.3.1 Adsorption d'espèces anioniques

Plusieurs travaux ont été également effectués dans le domaine de traitement des eaux, des tests d'élimination, par adsorption sur plusieurs billes gélifiées, de certaines substances indésirables sous formes anioniques, le Tableau 1.5 les résume :

Tableau I.5 : Quelques études de l'adsorption des anions par des billes d'alginate composites.

| Soluté anionique | Nature des constituants encapsulés dans les billes d'alginate (AS) | Références |
|---|---|-------------------|
| Fluorure (F ⁻) | -AS/Oxyde ferrique hydraté (HFO) | [65] |
| Phosphate (PO ³⁻⁴) | -AS/PVA | [66] |
| Nitrate (NO ₃ ⁻) | -AS/PVA/HDL (hydroxyde double lamellaire) | [67] |

L'alginate est un polysaccharide naturel produit par les algues brunes qui peuvent former un gel en présence de cations bivalents comme les ions calciques.

1.4 Généralités sur le cactus (Opuntia Ficus Indica)

L'Opuntia Ficus Indica (OFI) est une plante arborescente robuste de 3 à 5 m de hauteur, qui possède un tronc épais et ligneux et une organisation en articles aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale de couleur vert-mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm, une largeur de 15 à 30 cm et une épaisseur de 1.5 à 3 cm appelées cladodes ou raquettes.



Figure I.2 : La plante d'Opuntia Ficus Indica (Region de Blida).

La position systématique du figuier de barbarie est la suivante :

Règne: Plantae

Sous règne : Tracheobionta

Famille : Cactaceae

Genre : Opuntia

Espèce : Opuntia ficus indica

Nom commun : Fiquier de Barbarie

Nom Latin: Opuntia ficus-indica

1.4.1 Domaine d'utilisation

L'Opuntia ficus-indica est largement cultivé dans les pays arides et semi-arides pour sa grande adaptation à l'environnement de désert aride. Elle est utilisée pour la production de fruits pour sa richesse en vitamine et présente d'importantes quantité de minéraux tels que : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^{+} , et Fe^{2+} et fibres : lignine, cellulose, d'hémicelluloses et de pectine qui, ensemble, avec les acides aminés aident à éliminer les toxines telles que l'ammoniac et les

radicaux libres. Les cladodes de ce cactus se sont avérées comme une excellente source de fibres alimentaires. Ces cladodes sont utilisées comme légumes, des aliments pour les animaux ; plante médicinale pour la diarrhée, hyperlipidémie, anti inflammatoires et des produits cosmétiques [68].

L'*Opuntia ficus-indica* est largement utilisée dans le traitement des eaux pour ses capacités adsorbants et ses propriétés coagulantes/floculantes.

La poudre de cladodes de l'OFI est utilisée, sans prétraitement, comme un biofloculant à faible coût pour l'élimination de BM (Bleu de Méthylène), le Noir d'ériochrome T et l'alizarine des solutions aqueuses [69].

L'OFI est testé sous forme séchée et fraîche pour éliminer les pesticides (Aldrine, Dieldrine et Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)) des eaux de surface par adsorption. Le cactus frais a donné des taux d'élimination importants des pesticides, qui atteignent 94% pour l'aldrine-dieldrine et 88% pour le DDT [70].

L'étude de biosorption des eaux usées de tanneries en utilisant la poudre de cactus a montré une diminution considérable en Fe et Cr avec une augmentation de la dose de Cactus. Des résultats similaires sont observés pour le pH, la turbidité, le sulfate, le chlorite, les nitrates, la DBO et la DCO. La poudre de cactus est efficace dans la dépollution des eaux usées de tanneries [71].

L'élimination du Pb^{2+} par l'OFI a lieu par adsorption-neutralisation des charges et adsorption et pontage en raison de la nature anionique de la macromolécule de l'acide poly galacturonique déprotonné du coagulant [72].

Un extrait gélifiant (GE) et un extrait non gélifiant (NE) et la combinaison des deux extraits (GE+NE) ont été testés sur une eau potable pour voir leur capacité à éliminer la turbidité présente dans cette eau. Les résultats sont comparés avec l'Alum. Les résultats ont montré qu'à des doses de floculant de 3mg/L. GE donnait des floes gros et une vitesse de sédimentation de

2.2cm/min par rapport ceux de l'Alum (0.67 cm/min), NE (0.7 cm/min) et GE+NE (1.1 cm/min) [73].

L'extrait gélatineux (EG) et l'extrait non gélatineux (EN) d'OFI ont la capacité d'éliminer l'As (V) de l'eau. Dans cette approche, le type de mucilage, sa concentration allant de 5 à 100 mg /L et le pH sont étudiés. EG est trouvé pour être plus efficace à éliminer le As (V) en solution aqueuse que l'EN. Un manque de réponse à l'élimination As (V) avec l'augmentation du dosage de GE a été observé et peut être attribué à l'agrégation de mucilage qui va limiter les interactions As (V)-Mucilage [74].

L'utilisation du mucilage de l'OFI comme flocculant dans le traitement des eaux usées d'une industrie industrielle de textile tunisienne à été étudié. Les paramètres étudiés était le pH, le dosage de l'OFI, la vitesse d'agitation, le temps de contact sur le taux d'élimination de la DCO et la turbidité. Une élimination maximale du polluant de 99.84% était obtenue pour un pH optimal de 7, une dose optimale de 40mg/L de l'OFI, une vitesse du mélange allant jusqu'à 50 tr/min et un temps de mélange de 10min [75].

L'extraction de la pectine et du mucilage de la cladode fraîche de l'OFI a été réalisée pour ensuite les utiliser dans le traitement de la turbidité d'une eau synthétique. Le temps et la concentration du bioflocculant sont optimisés pour une élimination maximale de la turbidité. Le pH optimal était de 3 pour les deux bioflocculants, et les doses optimales sont respectivement de 8mL/L et de 6mL/L pour le mucilage et la pectine [76].

Dans une recherche similaire, ils ont étudié la suppression de Cr et Ni des solutions aqueuses à l'aide des polyélectrolytes naturels d'OFI. Des absorptions très élevées de Cr et Ni ont été obtenues à une vitesse d'agitation optimale de 150 rpm pendant 18h à 30°C et une concentration en polyélectrolyte de 10% (v / v). Le potentiel d'élimination élevé des métaux, le caractère renouvelable et non toxique du mucilage d'OFI marquent cette ressource à être efficace dans le traitement d'eau potable [77].

L'utilisation de la poudre de cactus activée à 600 C° et oxydée avec du HNO₃ pour l'élimination du cuivre et l'uranium dans des solutions aqueuses est testée tout en variant la

température et le pH des solutions. Ces derniers se sont révélés des paramètres qui affectent l'efficacité du biosorbant. L'élimination du cuivre et de l'uranium était au maximum à pH de 6.5 et 7 et elle diminue en fonction de l'augmentation de la température [78].

Suite à différentes études menées sur l'utilisation de l'OFI comme bioadsorbant ont montré qu'il a des capacités élevées de biosorption, qu'il élimine une grande partie des polluants des eaux avec l'ajout de faibles doses [79].

1.4.2 Caractérisation des cladodes et mucilage d'OFI

Une variété de techniques ont été employées pour explorer les différents types de paramètres de la surface interne et de la poudre et du mucilage d'OFI. Cette partie examine les caractéristiques critiques qui ont été établies en relation avec le traitement des eaux (la surface d'adsorption, surface des groupes fonctionnels, texture de surface et morphologie).

1.4.2.1 Caractérisation IRTF

Plusieurs chercheurs ont caractérisé la poudre et /ou le mucilage par la technique de IRTF pour fournir des empreintes chimiques de surfaces [80]. Les résultats sont présentés dans le (tableau I.6).

Tableau I.6 : Longueurs d'ondes des bandes IR des structures constituant le **cactus** [11].

| Nombre d'onde $/\text{cm}^{-1}$ | Inférence | Composés | Références |
|------------------------------------|--|---|--------------|
| >3100 | -OH, -NH | Acide carboxylique, acide aminé, alcool | [81] [82] |
| 3000 | C=C-H | Cycle aromatique | [83] |
| 2915 | -CH ₃ élongation | Alcanes | [84] |
| 2850 | -CH ₂ élongation | Acides carboxyliques | [85] |
| 1713 | -C=O élongation | Groupes carbonyles | [86] |
| 1658 | -CONH ₂ | Protéines | [87] |
| 1618 | C=C cycle | Alcènes | [86] |
| 1574 | NH déformation | Amines | [88] |
| 1430 | -OH élongation -C=O élongation | Phénols Carboxylates | |
| 1321 | ArNH ₂ et CN | Amine aromatique primaire | [83] |
| 1250 | élongation | Sels d'acide carboxylique | [89] |
| 1242 | COO- elongation | Acides carboxyliques | [90] |
| 1231 | -COOH | Phosphates | [86] |
| 1162-1229 | P=O | Alcool 1° et 2° | [91] |
| 1080 | -OH | Phosphates | [86] |
| 1072 | P-OH | Polysaccharides | [92] |
| 1041 | -C-O C- et -OH | Alcool cyclique | [80] |
| 1027 | HC-O-H élongation R-CH ₂ -OH | Unité de glucose dans les biopolymères | [93] |
| <1000 | Aromatic | Groupes aromatiques | [83] |

Les études de floculation par le gel de cactus ont prouvé qu'il est l'agent flocculant le plus efficace par rapport aux produits commerciaux conventionnels et aux autres bioflocculants. Les résultats montrent clairement que la réduction maximale de la turbidité de l'eau synthétique est obtenue pour un très faible rapport volumétrique 0.08mL/L (flocculant/ eau). Dans toute la gamme de pH étudiée, des taux de réduction très élevés (99.56%) ont été obtenus avec une turbidité résiduelle de 0.67 NTU répondant aux normes et sans affecter le pH et la conductivité des échantillons traités. De même l'application de ce biomatériau à une eau de surface a donné des résultats encourageant sur toute la gamme de pH étudiée [78].

1.4.2.2 Caractérisation MEB-DRX d'OFI

Un meilleur aperçu de la nature du mucilage et de la poudre ainsi que la composition élémentaire ont été obtenus à l'aide du MEB couplé une analyse EDX. La technique établit la morphologie, porosité, texture et la composition élémentaire avec le pourcentage relatif dans la surface. La figure 1-3 montre l'image du charbon activé, fibres des feuilles du cactus et les fibres des cladodes utilisés dans l'élimination des polluants.

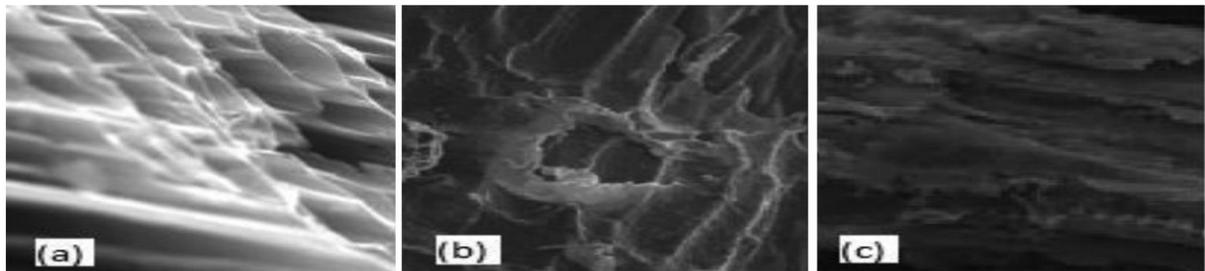


Figure I.3 : Observation par MEB des fibres dérivés du cactus: (a) Fibre de charbon activé [94]
(b) Fibre de feuilles de Cactus [91] (c) Fibre de Cactus non traité [93].

La figure I.3 a montre que la fibre biochar activé est composé des structures lamellaires, qui lui confèrent la résistance, la ténacité et la grande surface spécifique donnant la possibilité d'adsorber la plus grande quantité des substances possible [94]. La figure I.3 b et c montrent une surface rugueuse et une texture feuilletée ainsi que la présence de cavités qui renforcent la diffusion intra particulaire [91 ; 93].

Les micrographies ont révélées une texture de surface rugueuses, la porosité ainsi que la présence des multicouches qui ont été impliquées dans le processus d'adsorption [95]. La

capacité d'élimination des substances polluantes provenant d'OFI biosorbants également émanée de la présence de cavités de formes irrégulières et de tailles visibles sur les figures **I.3** et **I.4** qui a permis l'adsorption des particules /molécules/ions de différentes tailles[**96**].

La littérature a révélé que les biosorbants à base d'OFI ont été des surfaces idéales qui favorisent une adsorption efficace de divers polluants provenant des eaux usées. La technique du MEB a confirmé la présence d'une mince surface extérieure à paroi, forte, rugueuse, poreuse avec des grandes fissures et des cavités qui sont applicables à la chimie d'adsorption. DRX a confirmé la présence d'ions des métaux alcalins et alcalino-terreux qui peuvent être activement impliqués dans le mécanisme d'échange d'ions avec les polluants appropriés.

1.4.3 Autres techniques employées pour étudier les produits dérivés d'OFI

Les sucres dans les cladodes d'OFI ont été visualisées par la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie liquide à haute performance ((HPLC) [**97**] tandis que la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) ont été utilisées pour révéler quatre principaux acides gras palmitique, oléique, stéarique and linoléique dans les graines OFI [**98-99**]. La composition des acides gras et des tocophérols dans les huiles de graines d'OFI a été étudiée en utilisant la chromatographie de gaz et HPLC respectivement. HPLC a été également utilisée pour déterminer les composés phénoliques bétaxantènes, bétaeyanines et de sucres [**100**], tandis que la spectroscopie d'absorption et d'émission atomique de flamme ont été utilisées pour étudier les éléments cuivre, fer, sodium et le potassium respectivement [**101 ... - 103**].

D'autre part, la composition minérale (Ca, Mg, k et Na) d'OFI a été estimée par spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAAF) tandis que la spectrométrie à couplage inductif du plasma mass (CPMS) a été utilisée pour quantifier P, Mn, Fe, et Zn [**104**]. Dans le même travail la DRX a été utilisée pour identifier les composés cristallins présents dans OFI. [**105**].

1.4.4 Composition physicochimique du cladodes et du mucilage

Les capacités de biosorption et de coagulation-floculation présentées par les cladodes et le mucilage d'OFI ont été attribuées à des composés présents dans la plante. Kaur et ses collaborateurs ont rapporté la disponibilité de la littérature qui signale l'existence de L-arabinose, D-galactose, L-rhamnose, D-xylose ET acide galacturonique dans le mucilage

[106-107].

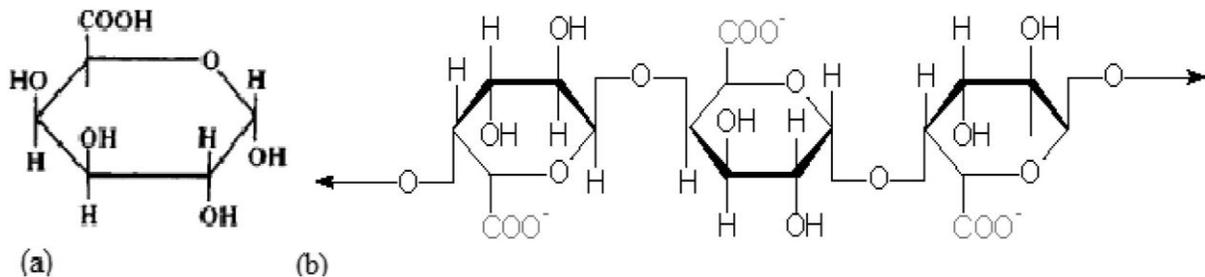


Figure I.4 : Structure de (a) l'acide galacturonique et (b) poly-a-acide-D-galacturonique trouvé dans les matériaux OFI.

En plus des glucides, des matériaux d'OFI contiennent également une gamme de produits photochimiques: composés phénoliques, les caroténoïdes, les flavonoïdes et les flavonols [108 - 109] acide ascorbic et bétalaïnes, minéraux, plusieurs acides aminés [110-111] et des amines, des vitamines, des acides organiques, des lipides et des terpènes [112 - 113 - 114 - 115]. Ces composés, en se basant sur les groupes fonctionnels qu'ils possèdent contribuent à l'activité de coagulation et à la capacité d'adsorption d'OFI.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

2 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 (mucilage de cactus, alginate de Sodium, CaCO_3 , PVA), ainsi que leur protocole de synthèse. Les différentes techniques de caractérisation des adsorbants et les méthodes de dosage ont été présentes a fin de quantifier le composé modèle choisis (le pentachlorophenol). De plus, les techniques et les procédés adoptés et les matières premières utilisées au cours des différentes préparations sont décrits.

2.1 Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés :

Le tableau présent les additifs utilisés lors de ce travail et leur provenance. Les produits concentrés d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique ont été dilués. Les solutions diluées obtenues ont servi à ajuster le pH. Le chlorure de sodium a été utilisé pour désactiver l'activité enzymatique du cactus. Le chlorure de calcium et l'acide borique ont été utilisés comme agents 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 | Densité: 1.2g/ml 25°C Pression de vapeur:3.23psi (21.1°C) Concentration : 37% M_w : 36.46g/mol | SIGMA-ALDRICH |

| | | | |
|----------------------------------|-----------|---|----------------------|
| Hydroxyde de Sodium | NaOH | M_w : 40g/mol Pression de vapeur:<18mmHg (20°C) Solubilité : 1260g/l 20°C Concentration:≥98% | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure de Sodium | NaCl | M_w : 58.44g/mol Forme : poudre Pureté : 99.5% Solubilité : 1M | SIGMA-ALDRICH |
| Chlorure de Calcium hexa hydraté | $CaCl_2$ | M_w : 219.08 g/mol Forme : solide Pureté : 98% | SIGMA-ALDRICH |
| Acide borique | H_3BO_3 | M_w : 61,83 g/mol Forme : solide pH : 3,4-4.0 (20°C ,4%) Pression de vapeur : 2,6mmHg (20 °C) | SIGMA ALDRISH |
| Carbonate de calcium | $CaCO_3$ | M_w : 100.09 g/mol densité:2,93 g/ml | SIGMA ALDRISH |
| Polyvinyle alcool | PVA | Degré de polymérisation:1600 Degré d'hydrolyse:97.5-99.5% | |
| Acide nitrique | HNO_3 | M_w : 63,01 g/mol Densité : 1.413 g/ml (20°C) Concentration : 70% Pression de vapeur : 8mmHg (20 °C) | SIGMA ALDRISH |

Alginate : source (algues bruns), moyenne viscosité.

2.2 Préparation du mucilage des cladodes de cactus (Extrait Combiné):

2.2.1 Préparation préliminaire de la matière première fraîche :

Les cladodes d'OFI (cactus) ont été collectées durant le mois de Mars 2018 de la région de Sidi Aissa située à la commune de Gherouaou wilaya de Blida (Algérie), dont la température moyenne est de 18 °C de cette région. Pendant les mois les plus chauds elle est de l'ordre de 33 °C, tandis qu'elle varie entre 0 et 7 °C pendant les mois les plus froids. La pluviométrie moyenne est de l'ordre de 600 mm.

2.2.1.1 Méthode d'extraction :

Après avoir enlevé les épines de cladodes du cactus frais à l'aide d'un couteau, les cladodes ont été rincées soigneusement avec l'eau du robinet puis avec l'eau distillée. Elles ont été ensuite coupées en petits dés de 1 cm.



Figure II.1 : Les différentes étapes d'extraction d'OFI.

(a),(b) :nettoyage de cladodes de cactus.

1000 g de cladodes coupées ont été introduit dans un cristallisateur avec 1000 ml de NaCl (1%), et chauffés à 80 ° C pendant 20 minutes pour inactiver les enzymes ou laisse refroidir la solution à température ambiante.

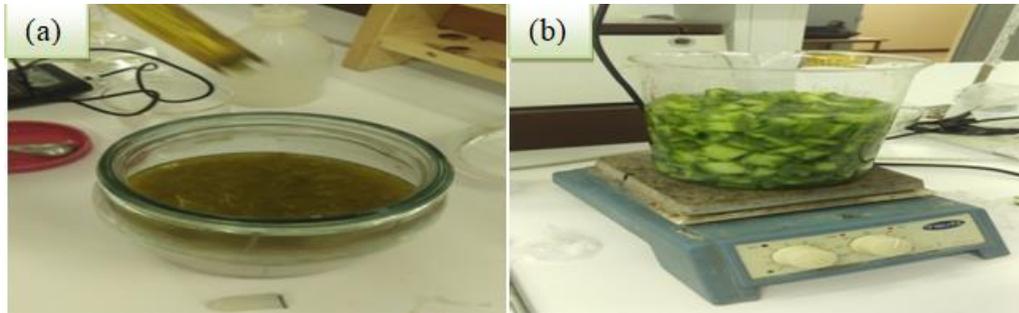


Figure II.2 : (a);(b) : chauffage a 80 °C.

Le pH initial de 3,96 est ajusté à 8 afin d'induire une dé-estérification des groupements carboxyles. Le mélange est ensuite filtré à travers un filtre en tissu pour extraire autant que possible de mucilage.

La solution neutralisée avec du NaOH a été centrifugée à 4000tr / min pendant 10min. Le surnageant a été précipité par l'acétone suivie par une filtration. Plusieurs lavage avec l'Ethanol à différentes concentration (70%, 80%, 90%, 96% et 100%) ont été effectué pour l'Extrait de cactus (extrait combiné EC). Le produit est séché ensuite à température ambiante et puis tamisé à travers des tamis de diamètre <math><200\mu\text{m}</math>.

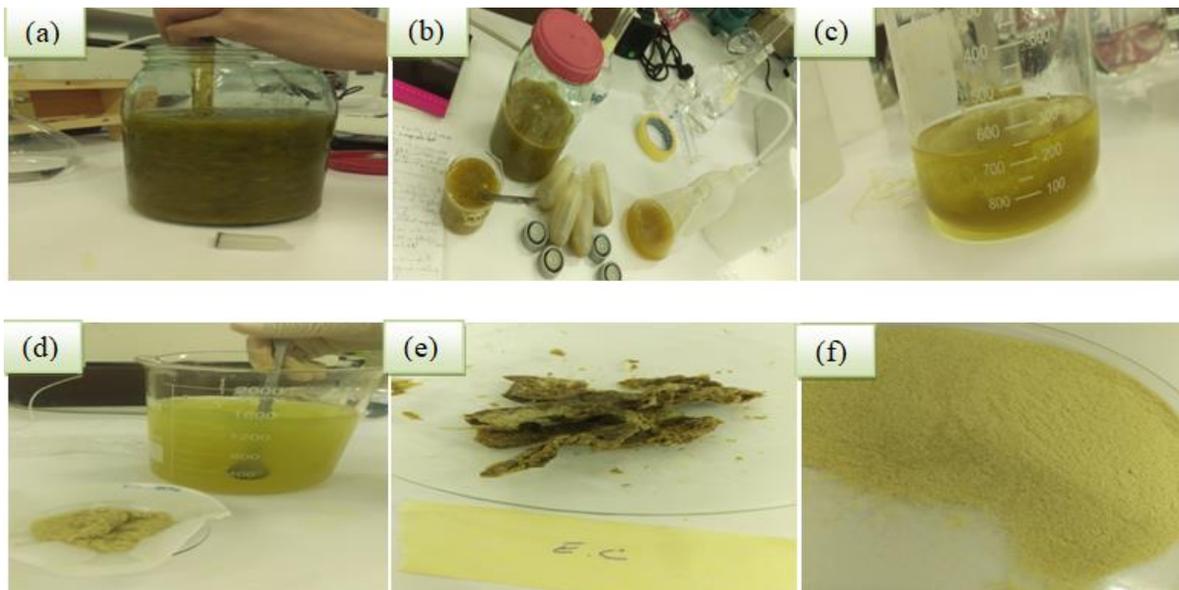


Figure II.3 : Les différentes étapes d'extraction (Extrait Combine)(a) : Neutralisation du pH ; (b) : Centrifugation ; (c) : Ajout d'Acétone (précipitation) ; (d) : Filtration + Lavage avec éthanol ; (e) : Séchage ; (f) : Broyage (Tamisage <200 μ m).

2.2.2 Préparation du bioadsorbant

2.2.2.1 Synthèse et préparation des billes gélifiées à base du AS, EC, CC, PVA

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

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

27 formulations ont été réalisées selon un plan d'expérience avec le module mode 6 en variant la concentration d'alginate de 1% à 2.5 % et la concentration du mucilage de 0.01 à 0.5% ,et celles du CC et PVA de 0.01% à 1.5% et 0.01% à 0.26 % respectivement[78].

Une suspensions d'AS et EC a été mélangée et homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h (Vitesse réglée à 300 rpm). Le CC a été ajouté au mélange pour créer un réseau dans le cas de formulation des billes poreuses.

Pour le renforcement des billes, une solution de PVA a été ajoutée goutte à goutte dans la solution 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 6% d'Acide Borique pendant 10 h afin d'obtenir des billes gélifiées (Figure II.4)

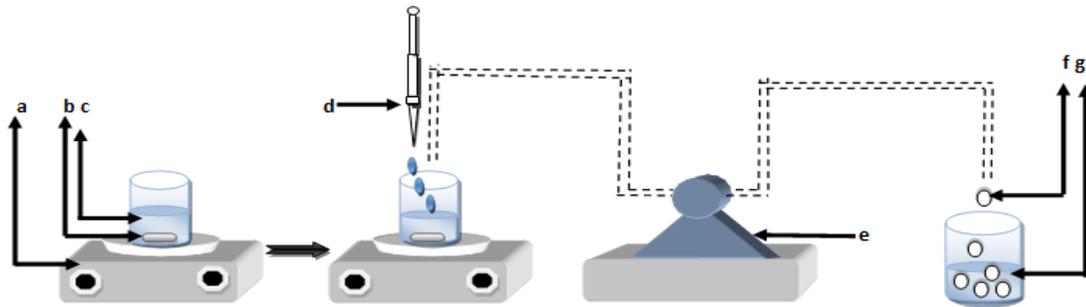


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées par la méthode d'extrusion.

Avec :

(a) : Agitateur magnétique, (b) : Barreau magnétique, (c) : Mélange de (AS/EC/ CaCO₃),
 (d) : (PVA), (e) : Pompe péristaltique, (f) : Billes gélifiées et (g) : Solution de (CaCl₂ et Acide borique).

Pour des billes poreuses, les billes ont été plongées dans une solution de HCl pendant 2 h. En effet la dissolution du carbonate de calcium en présence de HCl crée un réseau de pores dans ces billes.

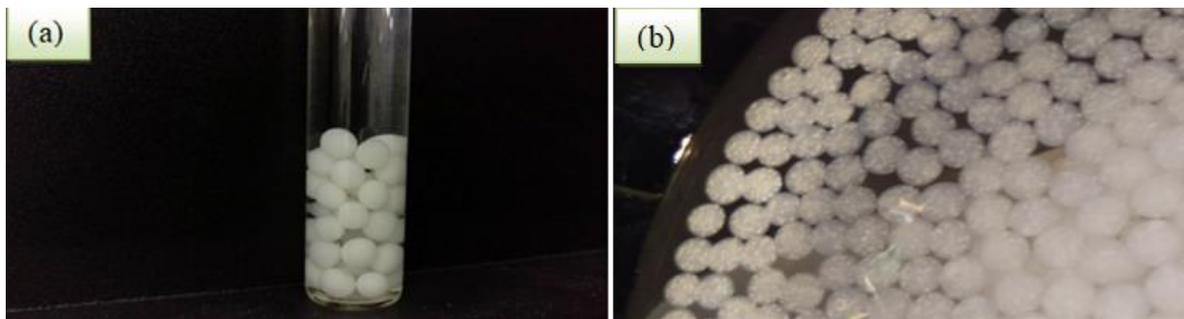


Figure II.5 : photographies numériques montrant la différence entre les billes poreuses et non poreuses. (a) : billes non poreuses ; (b) : billes poreuses.

Remarque : le solide PVA a été dispersé dans l'eau distillée puis remué pendant 30 minutes à une température de 100°C, La solution PVA réfrigérée a été ajoutée à la dispersion initiale, Le mélange qui en résulte a été remué pendant 1 h, ensuite pompée par une pompe péristaltique (technique d'extrusion) fixé à 18 mL min⁻¹ de débit et versée dans un bain contenant un mélange d'acide borique (6%, 100ml) et de CaCl₂ de concentration(0,2 M ;100mL). Les billes sphériques obtenues avec un diamètre d'environ 3 mm, sont laissées au repos dans le bain pendant 10

heures. Les billes sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure de calcium à leur surface avant d'être plongées dans une solution de HCl (1 M, 200 mL) pendant 2 h. La dissolution du carbonate de calcium en présence de HCl crée un réseau de pores dans ces billes, qui ont été rincées avec de l'eau distillée afin d'enlever les résidus de l'acide chlorhydrique [116].

2.2.3 Caractérisation des billes

2.2.3.1 Mesure de taille des billes

Le diamètre moyen des billes gélifiées humides a été estimé à l'aide d'un pied à coulisse. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.

2.2.3.2 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 humides et placées 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.

2.2.3.3 Mesure du taux d'humidité

Plusieurs pesées des billes gélifiées sont effectuées et séchées préalablement dans une étuve à température constante égale 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 :

$$h(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq.II.1}$$

Avec:

m_h : Masse initiale des billes humides en g.

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

2.2.3.4 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 :

$$G(\%) = \frac{m_f - m_0}{m_f} \times 100 \quad \text{Eq.II.2}$$

Avec:

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

m_f : Masse finale des billes en g après adsorption.

2.2.3.5 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 :

$$Q = \frac{C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad \text{Eq II .3}$$

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.

2.2.3.6 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 une semaine à température ambiante. Les billes sont ensuite filtrées sur un Büchner et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée suivi par un séchage.

Les billes ont été pesées.

La perte de masse est calculée par :

$$m(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq.II.4}$$

m₀: Masse initiale des billes en g.

m_f : Masse finale des billes en g.

2.2.3.7 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.

2.2.3.8 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 avant et après adsorption.

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} .

2.2.3.9 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 suivantes :

- La température de mesure : 20°C.
- Fréquence : 1Hz.
- Temps : 10-20s.
- Système de mesure : PP08/PE.
- Distance entre les deux plombs : 3mm.
- Force appliquée : 0.03N-0.04N.

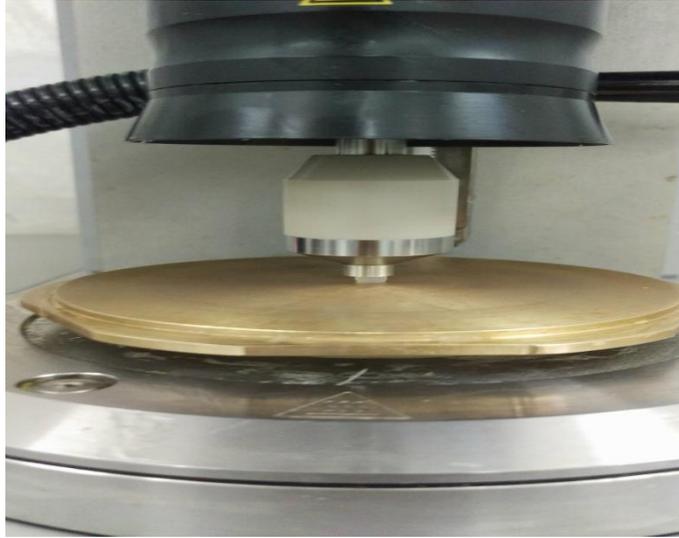


Figure II.6 : Etude du comportement élastique des billes humides par le rhéomètre.

2.3 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 leur 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].

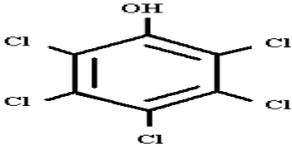
2.3.1 Caractéristiques du Pentachlorophénol

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 %, Aldrich) est un acide faible [$S_{\text{eau}} = 0,014 \text{ g.kg}^{-1}$; $\text{pKa} = 4,75$; $\log P_{\text{exp}} = 5,12$ et $C.\log P_{\text{calc.}} = 4,68$ 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 développé de PCP.

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

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) | 14 |

2.4 Méthode du dosage

2.4.1 Spectrophotométrie UV-visible

La détermination de la concentration de Pentachlorophenole est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine d'ultraviolet.

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.

2.4.2 Cinétique d'adsorption

L'étude expérimentale de la cinétique a été réalisée par la préparation de différents flacons fermés en verre sombre de 10 mL. Ces derniers contiennent des mêmes masses (0.1g) de billes humides (équivalent de 0.004g de bille sèche) auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes (100 mL) de la solution de polluant de concentration initiale (50 $\mu\text{mol/l}$). L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 225 rpm à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30»). Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions de PCP sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible.

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

$$Q_e = f(C_e) \quad \text{Eq.II.6}$$

Où :

Q_e : quantité adsorbée en mg/g.

C_e : concentration à l'équilibre.

2.4.3 Effet de masse de l'adsorbant

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de l'adsorbant (billes humides) de 0.05 g jusqu'à 3 g, en utilisant un volume de 100 mL de solution de PCP de concentration initiale égale à (50 $\mu\text{mol/l}$ = 13 mg/l) (tableau II.4).

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.

| Paramètres | PCP |
|-----------------------|------------|
| C_0 (mg/L) | 13mg/L |
| V (mL) | 100 |
| m (g) | [0.5 à 3] |
| Temps d'agitation (h) | 24h |

2.4.4 Effet du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du PCP est réalisée en faisant varier le pH de 2 à 12. L'ajustement du pH se fait goutte à goutte avec des solutions d'acide chlorhydrique à 0,1 N et d'hydroxyde de sodium à 0,1 N. le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque (HANNA HI 2210).

Tableau II.5 : Les conditions opératoires utilisées pour l'effet du pH

| Paramètres | PCP |
|---------------------------------|------------|
| C ₀ | 13 mg/L |
| T °C | 22 |
| pH | [2 ; 12] |
| V (ml) | 100 |
| m _{billes humides} (g) | 1 |

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

$$R (\%) = f (\text{pH}).$$

EqII.7

R : rendement d'élimination.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

3 Introduction

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

3.1 Synthèse et préparation des billes gélifiées à base du AS, EC, CC, PVA

Le plan d'expérience est utilisé pour étudier statistiquement les paramètres de formulation à savoir la gélification, le renforcement et la porosité.

Les facteurs étudiés sont les concentrations de : AS, EC, CC et PVA. La réponse mesurée est : le rendement d'élimination du PCP.

Le plan d'expérience pour lequel la matrice d'expérience est illustrée dans le tableau III.1 est constituée de 27 essais de formulations. Ils sont réalisés dans un ordre aléatoire à fin de réduire l'erreur systématique que pourrait subir les mesures de réponse.

Ces formulations ont été réalisées avec le module mode 6 en variant la concentration d'AS de 1% à 2.5 % et la concentration du EC de 0.01 à 0.5%, et celles du CC et PVA de 0.01% à 1.5% et 0.01% à 0.26 % respectivement [78].

L'étude de reformulation et des essais préliminaires ont facilités la détermination des niveaux de facteurs.

Tableau III.1 : Différentes formulation des billes.

| Exp No | Alginate% | PVA% | CC% | Mucilage% | pH | [] finale (mg/l) | R % |
|--------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------------------|-------|
| 1 | 97.08 | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 6.00 | 12.33 | 80.90 |
| 2 | 82.78 | 0.33 | 0.33 | 16.55 | 6.17 | 12.55 | 94.56 |
| 3 | 56.49 | 14.68 | 0.56 | 28.24 | | 11.89 | 91.50 |
| 4 | 89.92 | 9.35 | 0.35 | 0.35 | 7.79 | 10.57 | 65.36 |
| 5 | 33.22 | 0.33 | 49.83 | 16.61 | 7.95 | 0.00 | 0.00 |
| 6 | 62.18 | 0.24 | 37.31 | 0.24 | 6.96 | 11.01 | 80.75 |
| 7 | 36.10 | 9.38 | 54.15 | 0.36 | 7.40 | 12.16 | 83.61 |
| 8 | 52.52 | 5.46 | 31.51 | 10.50 | 7.50 | 11.45 | 85.14 |
| 9 | 97.08 | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 7.42 | 9.45 | 80.71 |
| 10 | 80.38 | 0.32 | 0.32 | 16.07 | 8.20 | 12.33 | 94.92 |
| 11 | 56.49 | 14.68 | 0.56 | 28.24 | 7.99 | 11.57 | 91.66 |
| 12 | 89.92 | 9.35 | 0.35 | 0.35 | 8.44 | 10.28 | 60.08 |
| 13 | 33.22 | 0.33 | 49.83 | 16.61 | 8.40 | 9.99 | 76.92 |
| 14 | 62.18 | 0.24 | 37.31 | 0.24 | 9.43 | 10.70 | 71.35 |
| 15 | 36.10 | 9.38 | 54.15 | 0.36 | 10.14 | 12.20 | 90.85 |
| 16 | 52.52 | 5.46 | 31.51 | 10.50 | 8.55 | 11.99 | 93.25 |
| 17 | 46.62 | 6.29 | 35.19 | 11.88 | 8.03 | 12.33 | 92 |
| 18 | 68.58 | 3.70 | 20.71 | 6.99 | 8.44 | 11.37 | 90.50 |
| 19 | 63.17 | 0.36 | 27.25 | 9.20 | 8.33 | 12.48 | 96.00 |
| 20 | 57.94 | 8.60 | 25.00 | 8.44 | 8.10 | 0.00 | 90.10 |
| 21 | 81.39 | 6.27 | 0.46 | 11.86 | 8.36 | 11.67 | 90.83 |
| 22 | 48.07 | 3.70 | 41.20 | 7.00 | 8.33 | 12.55 | 96.61 |
| 23 | 55.73 | 4.29 | 24.04 | 15.92 | 9.29 | 12.20 | 80.85 |
| 24 | 55.73 | 4.29 | 24.04 | 15.92 | 8.58 | 12.65 | 96.34 |
| 25 | 60.44 | 4.66 | 25.29 | 8.80 | 6.85 | 12.73 | 98.41 |
| 26 | 60.44 | 4.66 | 25.29 | 8.80 | 7.41 | 12.46 | 98.41 |
| 27 | 60.44 | 4.66 | 25.29 | 8.80 | 7.19 | 12.79 | 98.41 |

La dernière phase d'investigation, avant la sélection des réponses à retenir, est d'évaluer la qualité des modèles de RSM au sens statistique, modèles MLR, qui est conditionnée par l'évaluation de quatre paramètres, à savoir le coefficient de détermination (R^2) qui mesure le pourcentage de la variation de la réponse expliquée par le modèle, le coefficient de prédiction (Q^2) qui mesure le pourcentage de la puissance prédictive du modèle (lorsque $Q^2 \geq 0.7$, le modèle aurait une bonne capacité de prédiction et les erreurs de prédiction seront faibles). Le troisième paramètre est caractéristique de la validité du modèle PLS (Model Validity); lorsque sa valeur est supérieure à 25%, l'erreur du modèle est dans la même plage que l'erreur pure et donc le modèle est intéressant et exploitable. Le dernier paramètre (Reproductibility) 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 suivants :

$R^2 = 0.914$; $Q^2 = 0.711$; Model Validity = 30%; Reproducibility = 0.85 .

Ce qui signifie que le modèle est exploitable, prédictible et intéressant.

L'analyse du tableau montre qu'il existe quatre grandes classes de billes à savoir : les billes gélifiées, les billes gélifiées renforcées, les billes gélifiées poreuses et les billes gélifiées renforcées poreuses.

L'examen d'application de ces quatre classes dans l'élimination du PCP par le module mode 6 donne une réponse sur la classe optimale qui est celle des billes gélifiées renforcées poreuses avec un taux de réduction du polluant de l'ordre 98.41%.

Cette dernière est constituée de 60.44% d'AS, 8.80% d'EC, 26.07 de CC et 4.66 de PVA. Elle s'avère la meilleure classe en termes d'efficacité et de stabilité mécanique.

La validation de cette formule est réalisée par une étude de reproductibilité des résultats.

3.2 Cinétique de gélification

3.2.1 Etude de la maturation des billes en fonction de la concentration du CaCl_2 et du temps

Afin de déterminer le temps nécessaire pour une gélification complète, nous avons suivi l'évolution de la masse d'une bille (moyenne sur 10 billes) à base d'AS, EC, CC et PVA en fonction du temps passé dans le bain de CaCl_2 (0,1M) (figure III.1).

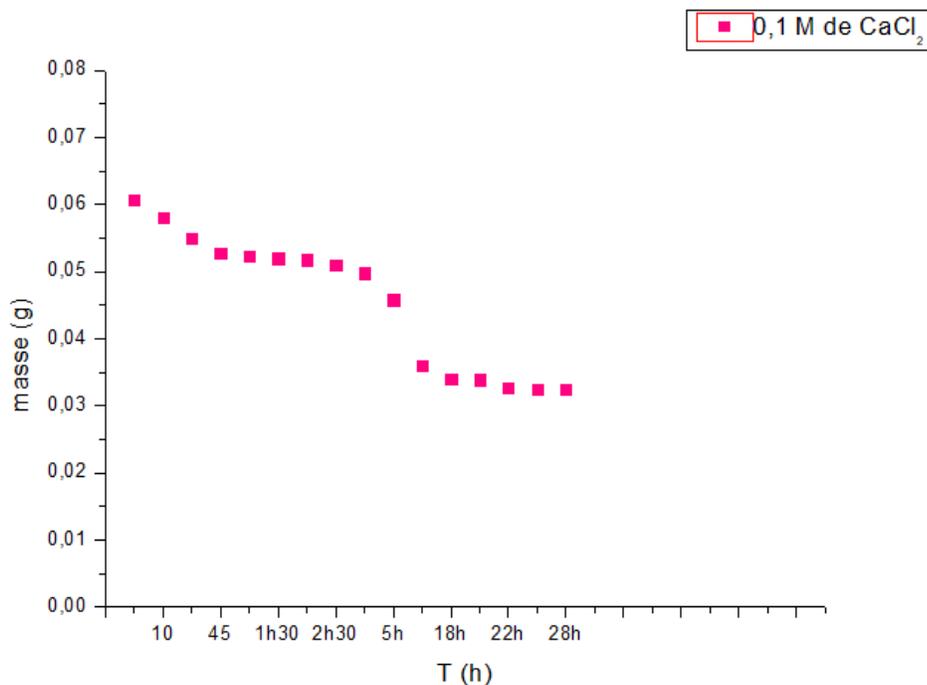


Figure III.1 : Variation de la masse d'une bille (moyenne de 10 billes) en fonction du temps dans 0.1 mol/L de CaCl_2 .

D'après la Figure III.1 nous remarquons que la masse moyenne d'une bille diminue avec le temps avant de se stabiliser après environ 10h. Cette diminution de masse est attribuée à la formation du réseau d'alginate.

D'où le temps nécessaire pour la maturation des billes dans le bain de calcium est de 12 heures, une durée largement suffisante pour s'assurer d'une gélification complète de l'alginate.

3.2.2 Effet de la concentration de CaCl_2 sur la cinétique de gélification des billes

Le mélange de (AS/EC/CC/PVA) a été introduit goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium de concentration 0,1 ; 0,2 et 0,3 M pendant un temps de maturation de 5, 10, 20, 30 ... 1440 min à la température ambiante (20°C). Afin de déterminer le temps nécessaire pour une gélification complète, l'évolution de la masse d'une bille (moyenne sur 10 billes) a été suivie par pesée.

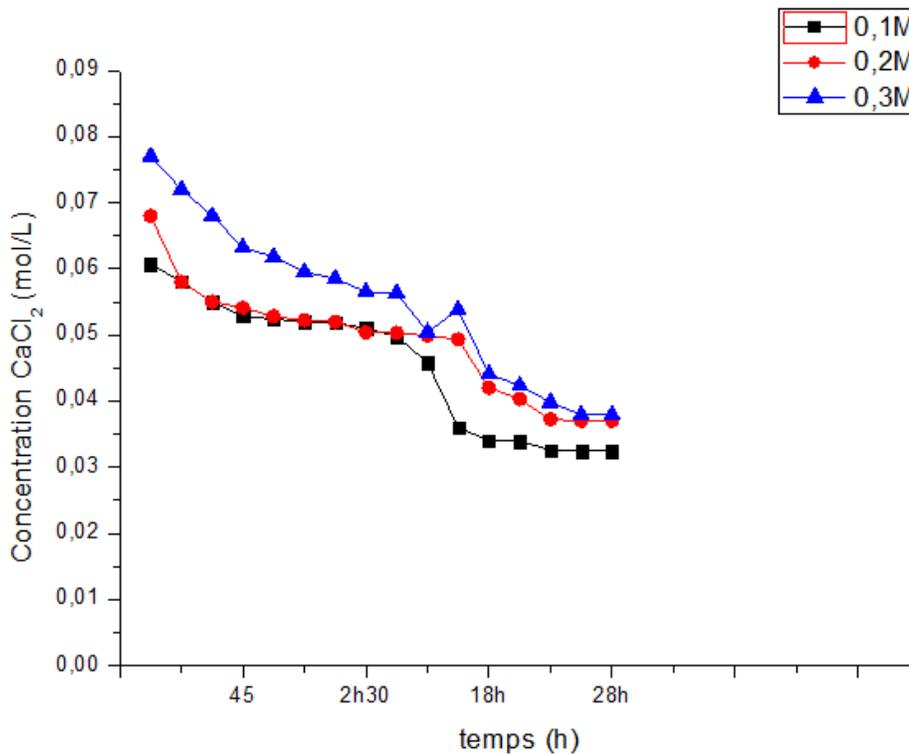


Figure III.2 : Variation de la masse d'une bille (moyenne de 10 billes) en fonction du temps. Effet de CaCl_2 sur la cinétique de gélification.

D'après la Figure III.2, plus la concentration en ions Ca^{2+} grande, plus le temps pour atteindre une gélification n'augmente. En effet, en augmentant la concentration en ions Ca^{2+} du bain, le réseau formé en surface est plus dense, ce qui a pour effet de ralentir la diffusion des ions Ca^{2+} en son sein, d'où un temps d'équilibre plus long [119]. De ce fait, nous avons choisis une concentration en chlorure de calcium dans le bain de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3 Effet de HCl sur les billes composites

Dans cette étude, la détermination du temps optimal d'attaque acide a été liée à l'efficacité des billes gélifiées dans l'adsorption du PCP.

Les résultats sont représentés dans la figure III.3.

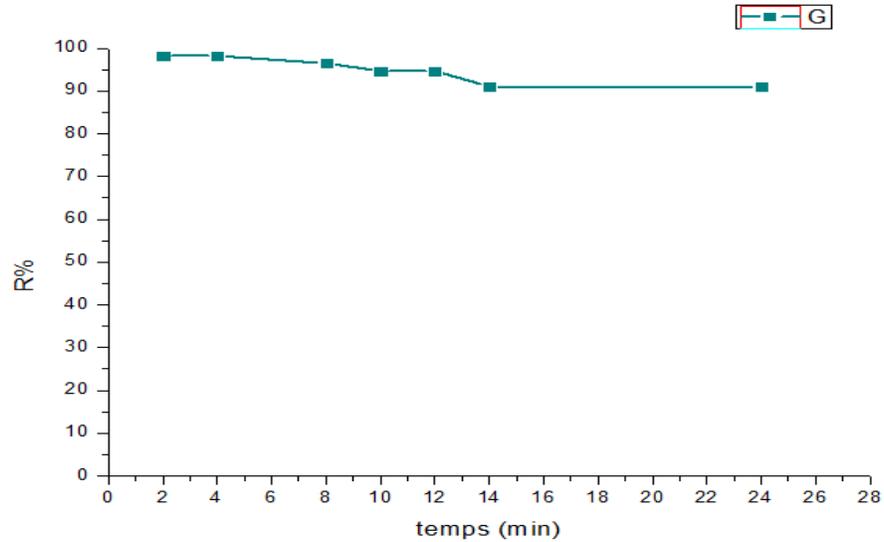


Figure III.3 : l'efficacité d'adsorption en fonction de temps d'attaque acide.

Les résultats obtenus dans la figures III.3 montrent que l'élimination du PCP est maximale a environ 2h et elle diminue faiblement jusqu'à atteindre un état d'équilibre à partir de 14 h et reste constante. Cela montre que l'émergence totale des billes est effectuée pendant un temps de contact de 2h.

Au delà de deux heures, l'attaque acide risque d'avoir un effet négatif sur la performance des billes (le pH est très acide ce qui peut induire à la dégradation des biopolymères encapsulés).

D'où 2h est le temps suffisant pour la formation du réseau poreux.

3.3 Résultats de caractérisations des billes gélifiées

Le tableau III.2 regroupe les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de densité, taux d'humidité et taux de gonflement.

Tableau III.2 : Caractéristiques physiques des billes préparées.

| Billes | % X (taux d'humidité) | % S (taux de gonflement) | d (g/cm ³) |
|--------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|
| AS/PC/CC/PVA | 96 | 10 | 0.5 |

D'après les résultats illustrés dans le tableau III.2 la densité des billes est inférieure à celle de l'eau (0.998 g/cm³).

L'étude de la teneur en eau des billes gélifiées humides indique un taux d'humidité élevée de l'ordre 96%.

Un faible taux de gonflement est obtenu pour les billes (AS/EC/CC/PVA), ce dernier est dû à la quantité du polluant adsorbée.

3.3.1 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 $Q_s = f(pH)$ 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.

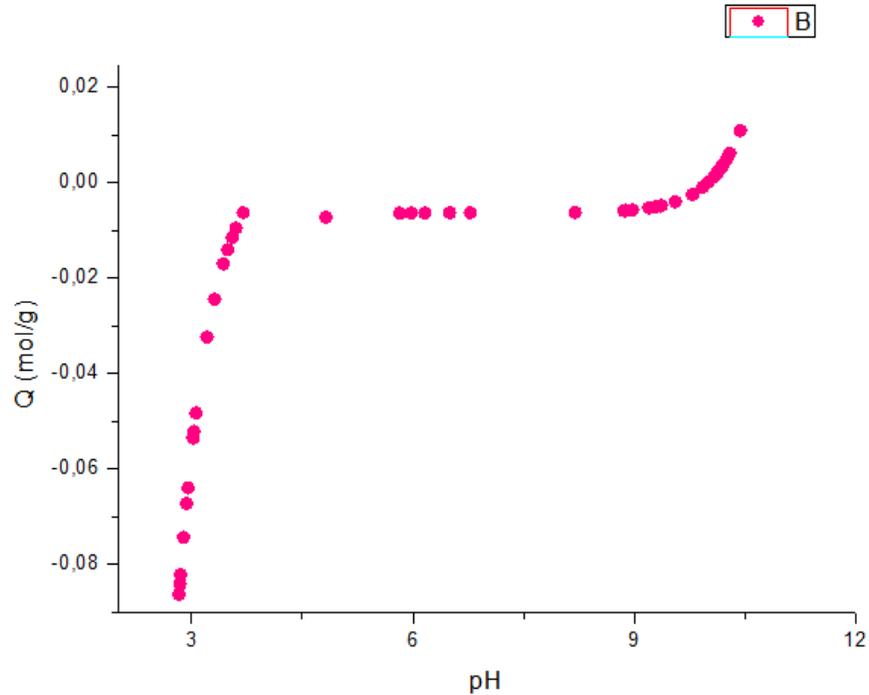


Figure III.4 : Courbe potentiométrique des billes gélifiées optimisées.

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 (6.5).

A des pH inférieure au pH_{pzs} , la charge de surface des biocomposites est négative, au delà de cette valeur de pH, la surface est charger positivement.

3.3.2 Morphologie des billes gélifiées par microscopie electronique 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.5.

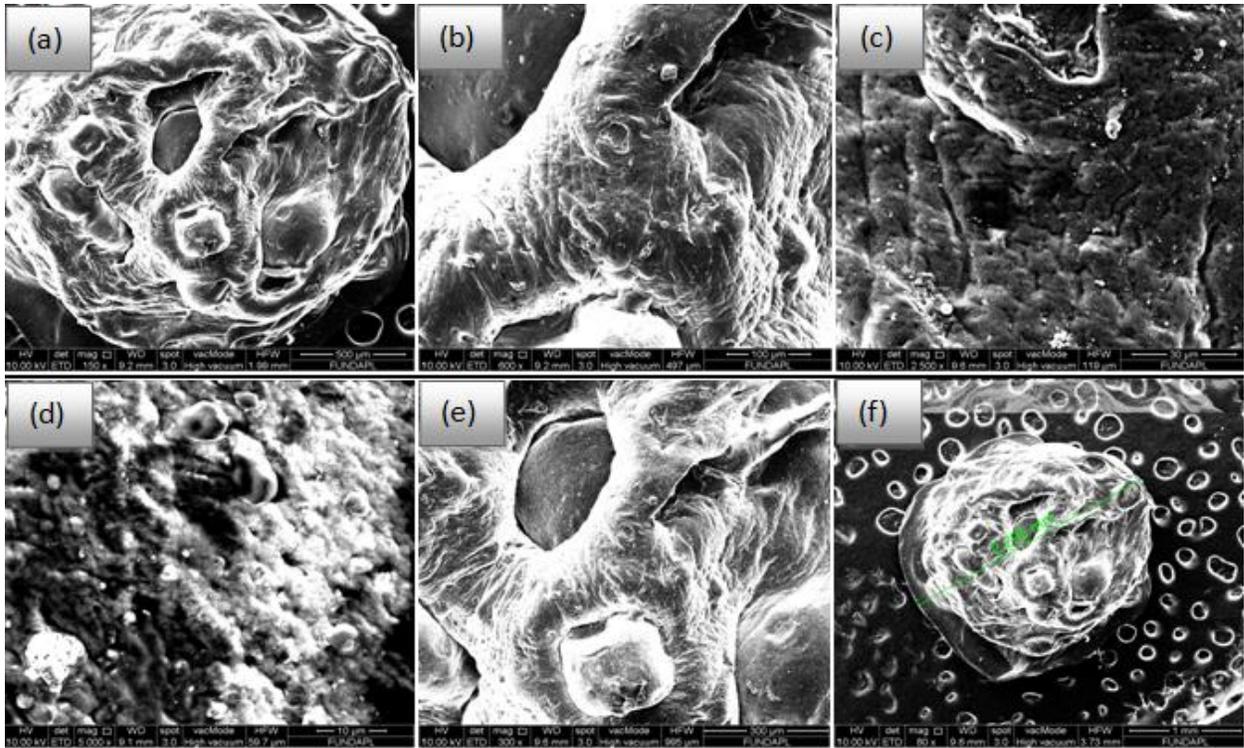
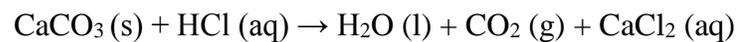


Figure III.5 : Microscopie électronique à balayage des billes gélifiées poreuse renforcées à différents grossissement (a) : (X1) ; (b) : (X10) ; (c) : (X30) ; (d) : (X100) ; (e) : (X300) ; (f) : (X500).

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



Le dégagement du CO_2 crée un réseau de pores.

La morphologie de la surface des billes gélifiées montre les phénomènes suivants :

- Structure poreuse plus ou moins hétérogène.
- Morphologie régulière.
- Bonne encapsulation des particules.
- Les pores se caractérisent par des tailles et des géométries différentes.

Les images dans la figure III.5 montrent qu'elles ont un aspect poreux qui facilite l'adsorption des matériaux.

3.3.3 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées poreuses à base d'alginate de sodium, Extrait Cactus, CaCO_3 et PVA sont présentés sur les Figures III.6 et III.7.

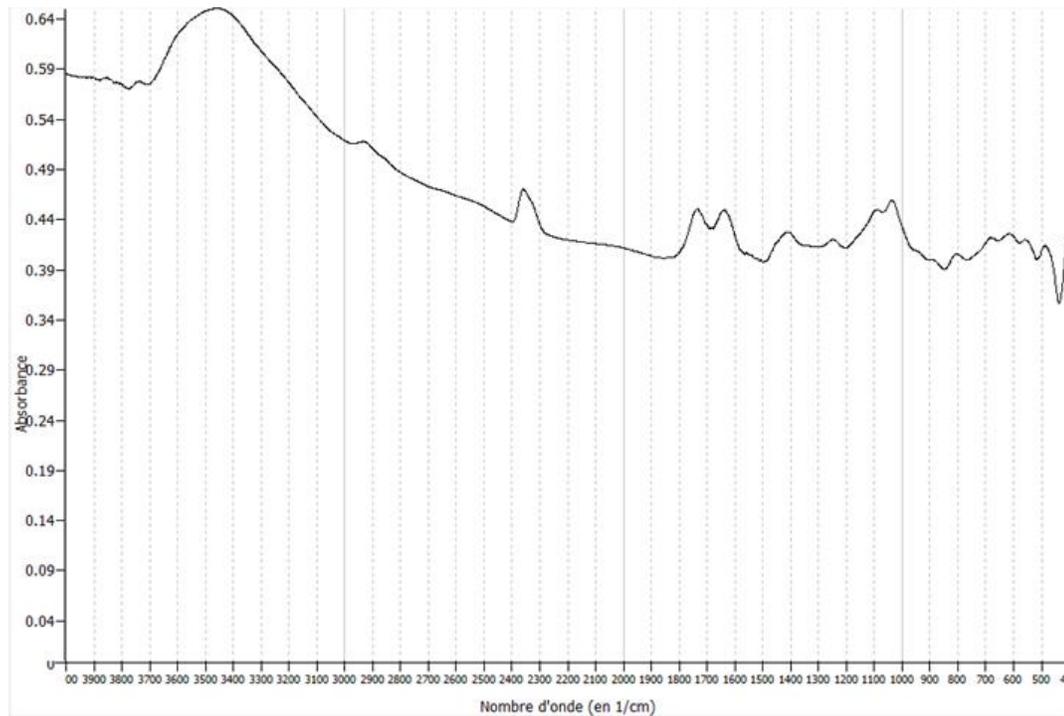


Figure III.6: spectre IR des billes AS/EC/EC/PVA avant adsorption.

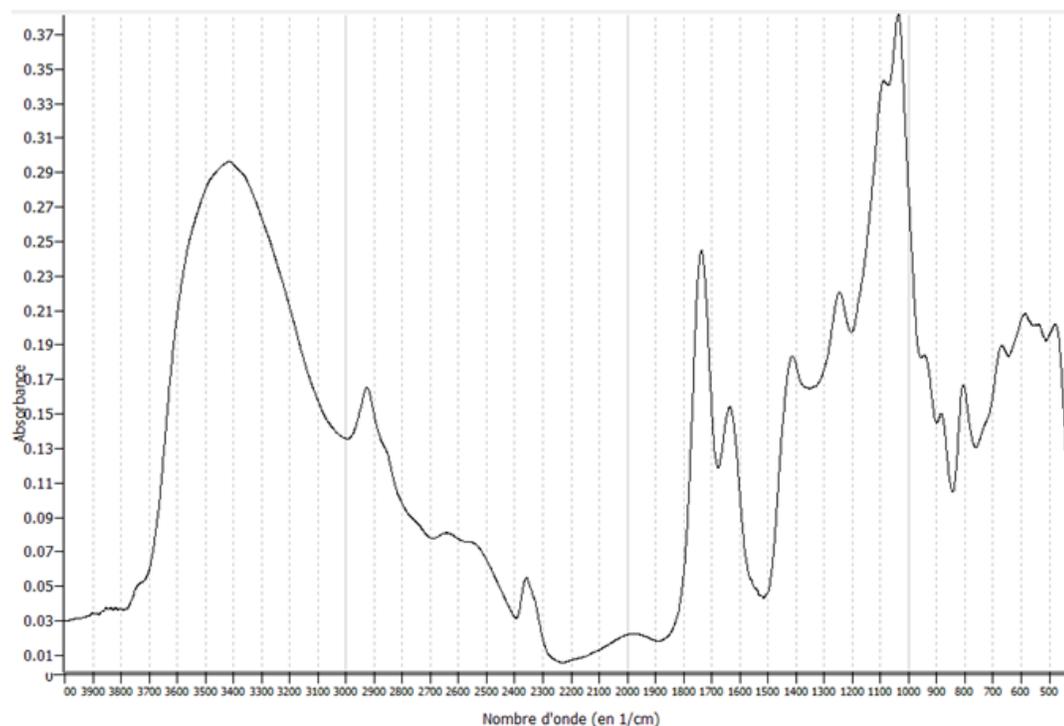


Figure III.7: spectre IR des billes AS/EC/EC/PVA après adsorption.

Tableau III.3 : Longueurs d'ondes des bandes IR des billes gélifiées avant adsorption

| Bande d'adsorption cm^{-1} | Etat de la bande dans le spectre IRTF | Le groupement fonctionnel correspondant |
|-------------------------------------|--|---|
| [3400-3500] | Apparition du spectre d'AS | -OH(vibrations) |
| [2300-2400] | | C=C élongation |
| [1500-1650] | | COO ⁻ (élongations de valence asymétrique et symétrique) |
| [1400-1450] | Apparition du spectre d'EC | OH (élongation) |
| [1000-1500] | | R-CH ₂ -OH |
| [600-850] | | C-H |
| [1700-1750] | Apparition du spectre de PVA | C=O élongation |
| [1000-1100] | | C-H vibration |
| [1500] | Apparition du spectre de CaCO ₃ | Anion carbonate |

Une large bande située à 3626 cm^{-1} est observée dans le spectre de l'AS, elle correspond à la vibration de valence des groupements -OH [120], une autre bande située à $2357,66\text{ cm}^{-1}$ correspond aux élongations C-C, deux autres bandes sont observées situées à 1639 et 1524 cm^{-1} qui correspondent aux élongations de valence asymétrique et symétrique (COO^-) [120].

Les bandes correspondentes à l'Extrait de Cactus sont : une bande située à $[1400-1450]\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de valence des phénols, une autre bande située à $[1000-1500]\text{ cm}^{-1}$ correspond à $(\text{R-CH}_2\text{-OH})$ [121], on remarque aussi l'apparition d'une faible bande à $[600-850]\text{ cm}^{-1}$ qui est due à une vibration de déformation d'un C-H aromatique.

Les bandes situées aux $[1700-1750]\text{ cm}^{-1}$ et $[1000-1100]\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre des billes (AS/PC/CC/PVA) sont attribuées aux élongations de C=O et les vibrations C-H respectivement.

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

Tableau III.4 : Longueurs d'ondes des bandes IR des billes gélifiées après adsorption

| Bande d'adsorption cm^{-1} | Intensité | Le groupement fonctionnel correspondant |
|-------------------------------------|-----------------|--|
| [3400-3500] | forte | OH (vibrations d'élongation). |
| [2900] | moyenne | C-H (vibrations d'élongation). |
| [2300-2400] | moyenne | COO^- (élongations de valence asymétrique et symétrique). |
| [1500-1800] | forte | C=O (vibration d'élongation). |
| [1400-1430] | Moyenne | OH (vibrations de déformation). |
| [1000-1300] | Forte | O-C (vibrations d'élongation). |
| [650-770] | Variable faible | OH (vibrations de déformation). |

Les bandes d'adsorption plus intenses observées dans la figure III.7 confirment bien la présence des liaisons caractérisant le PCP. Parmi ces bandes on cite principalement : [3400-3500] cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de groupement OH de l'eau de constitution, la bande , [1500-1800] cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C=O, La bande [1000-1300] cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de O-C.

Les bandes situées aux [2900] cm^{-1} , [2300-2400] cm^{-1} et [1400-1430] cm^{-1} sont moyennement intenses, elles correspondent à la vibration d'élongation de C-H, l'élongation de valence asymétrique et symétrique de COO^- et à la vibration de déformation de OH respectivement.

Une bande de faible intensité est située à [650-770] qui correspond à la vibration de déformation du OH.

3.3.4 Etude des propriétés mécaniques des billes gélifiées par rhéologie

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

La figure III.7 montre le résultat de l'étude rhéologique des billes humides.

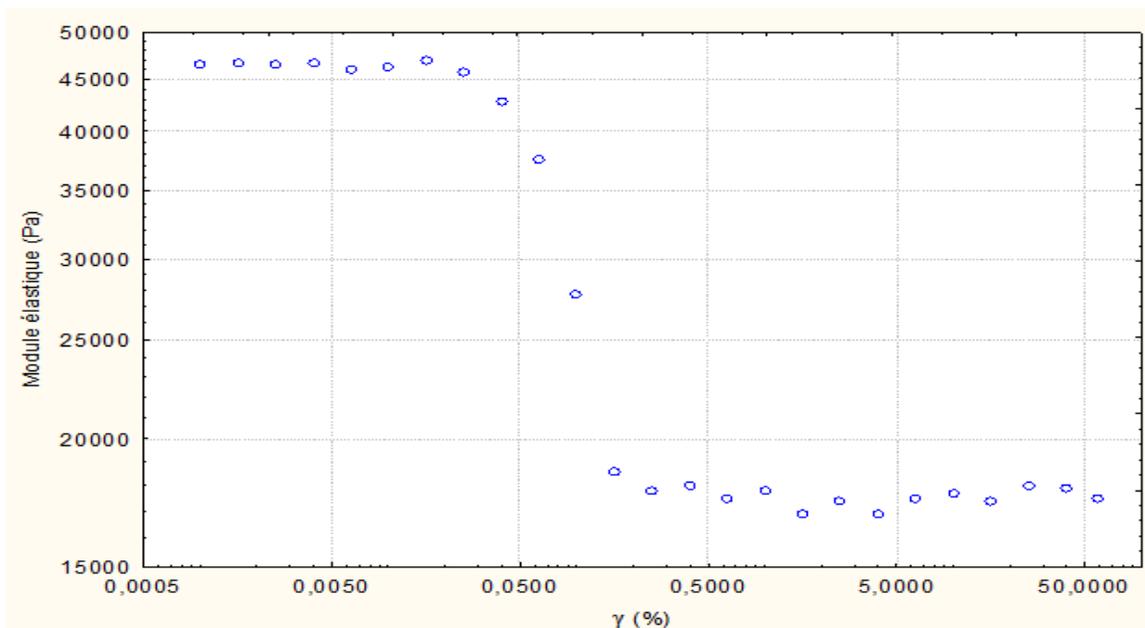


Figure III.8 : Variation du module élastique de bille en fonction de la contrainte appliquée.

L'examen de la figure III.8 montre que la bille gélifiée a un comportement parfaitement élastique car le G'' est nulle, avec deux phases et deux modules de rigidité différents.

- Phase 1 : correspond à une structure purement élastique où la déformation de cisaillement est proportionnelle à la contrainte. Ce comportement permet à la bille d'avoir une très grande rigidité.
- Phase 2: correspond à une nouvelle structure élastique qui correspond à une déstructuration instantanée qui confère à la bille une nouvelle propriété élastique avec une nouvelle valeur de rigidité qui est un peu moindre.

La dernière valeur est la valeur maximale associée au coupe de torsion qui représente la valeur limite de performance du rhéomètre (60% est le max toléré par le rhéomètre).

Le test de compression par l'application d'une force normal (de 0.04 jusqu'à 0.45 N) à la bille gélifiée, montre qu'elle a une résistance de 100% à la déformation sans risquer d'avoir une rupture, cela implique que la bille a un comportement parfaitement élastique.

3.4 Résultats de l'application à l'adsorption en batch

3.4.1 Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du PCP par les billes gélifiées poreuses renforcées, nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre adsorbant-adsorbat.

La Figure III.9 représente l'évolution de la quantité adsorbée de PCP en fonction du temps.

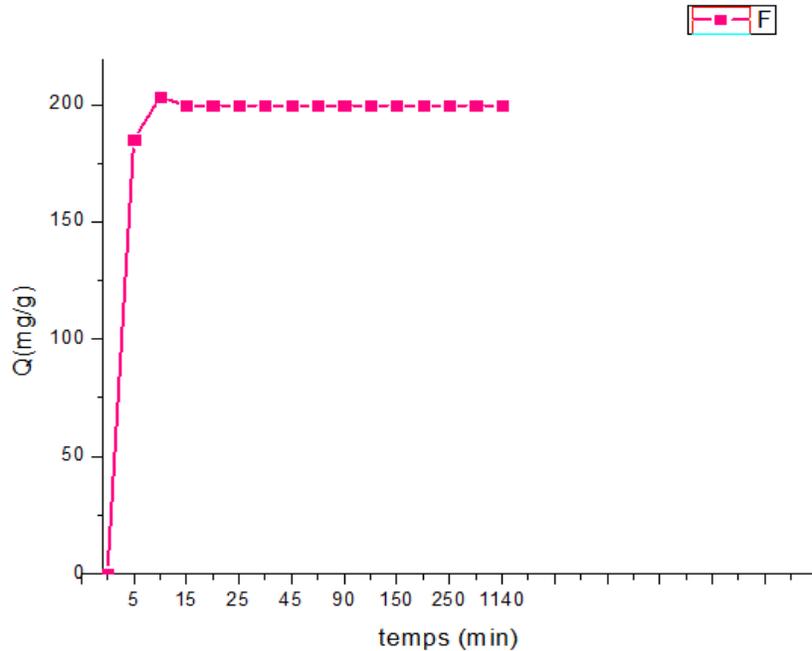


Figure III.9 : Cinétique d'adsorption de PCP ($C_i=13\text{mg/L} = 50\mu\text{mol/L}$) $Q=f(t)$

La figure III.9 montre que les quantités adsorbées du PCP sur les billes utilisées augmentent au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Deux phases sont distinguées :

- La première phase est caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat dès les premières 10 minutes de contact adsorbat/billes composites. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des billes est beaucoup plus important que celui des sites restants au delà de 15 minutes.
- La deuxième phase se présente sous forme d'un plateau indiquant un état d'équilibre où l'adsorption du PCP est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

Il est clair que l'adsorption du PCP sur les billes gélifiées poreuses renforcées (AS/EC/CC/PVA) est très bonne avec des quantités adsorbées de 203.125 mg/g du PCP (la masse des billes sèches).

3.4.2 Effet de taille

Afin de déterminer la meilleure taille des billes humides pour l'élimination du PCP, le diamètre des billes a été varié (1, 2, 3, 4 et 5 mm).

La figure III.10 représente le pourcentage d'élimination du PCP adsorbé en fonction des différents diamètres.

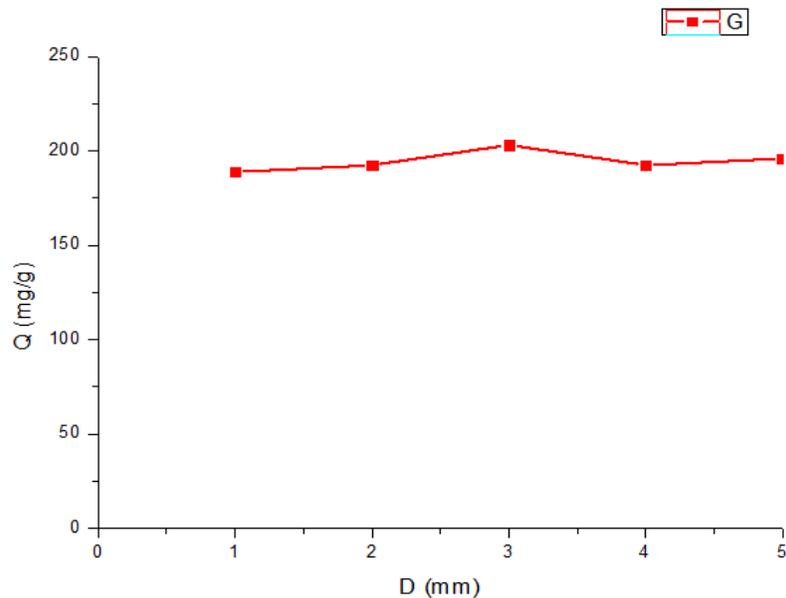


Figure III.10 : Le rendement d'élimination du PCP en fonction des différents diamètres.

La figure III.10 montre que la taille n'a aucun effet sur l'élimination du PCP, ce qui signifie que l'adsorption ne se fait pas sur la surface des billes uniquement mais elle se diffuse à l'intérieur de la bille.

3.4.3 Effet du pH

Dans cette essai le pH de la solution a été varié pour l'étude d'adsorption du PCP dans différents pH, en milieu acide et basique.

Les résultats sont présentés dans la figure III.11.

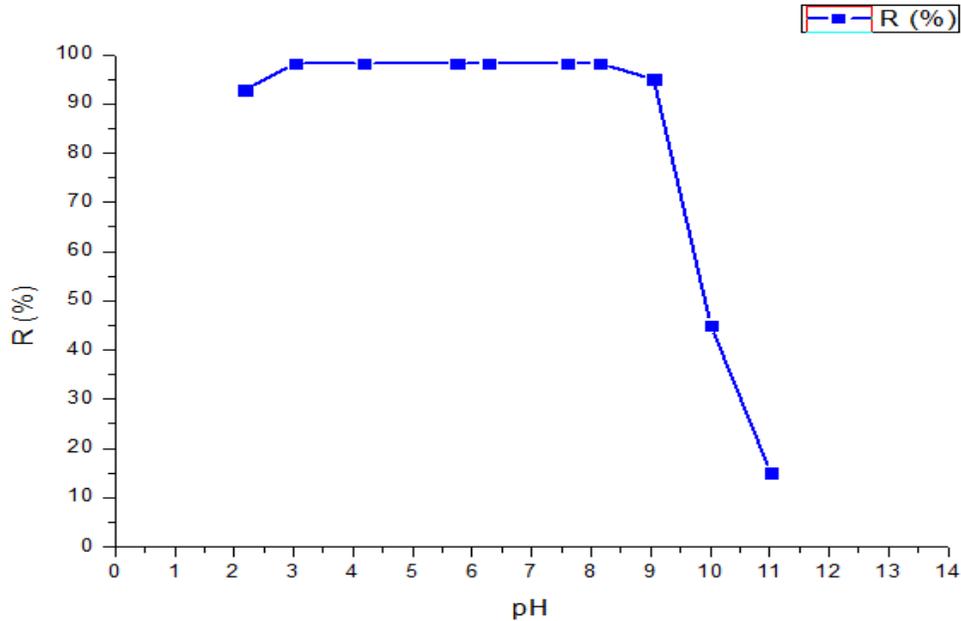


Figure III.11 : Effet du pH sur l'adsorption de PCP

D'après la figure III.11, l'adsorption est favorisée à des pH acides qu'à des pH basiques, cela peut être interprété comme suit :

À des $\text{pH} < \text{pKa}$ ($\text{pKa}=4,75$), la forme moléculaire du PCP (PCP°) est prédominante elle représente 98% du total PCP dans la solution, ainsi que la surface des billes est chargée négativement (pH_{pzc} des billes est égale 6.5) [122], le PCP est préférentiellement adsorbé par les billes par des interactions hydrophobes [123].

A des $\text{pH} > \text{pKa}$, la solubilité du PCP augmente et la distribution du PCP augmente, plus de 99,9% du PCP existe sous sa forme anionique (PCP^{-}) [124], les sites actifs sont chargés positivement, ce qui conduit à une attraction électrostatique entre la surface des billes chargée positivement et la forme anionique du PCP est donc une bonne adsorption du PCP.

A des $\text{pH} > 10$, les propriétés physico-chimiques des billes changent, les billes sont déstabilisées et déformées ce qui a été prouvé par l'étude de la stabilité chimique des billes qui est moindre à des $\text{pH} > 9$.

3.4.4 Effet de masse

Pour déterminer la quantité suffisante des billes humides pour l'élimination du PCP à une concentration initiale de 13mg/L, nous avons varié les masses des billes (0.05, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2 et 0.3 g) et suivi l'évolution du pourcentage de l'élimination en fonction de la masse.

Les résultats sont présentés dans la figure III.12 :

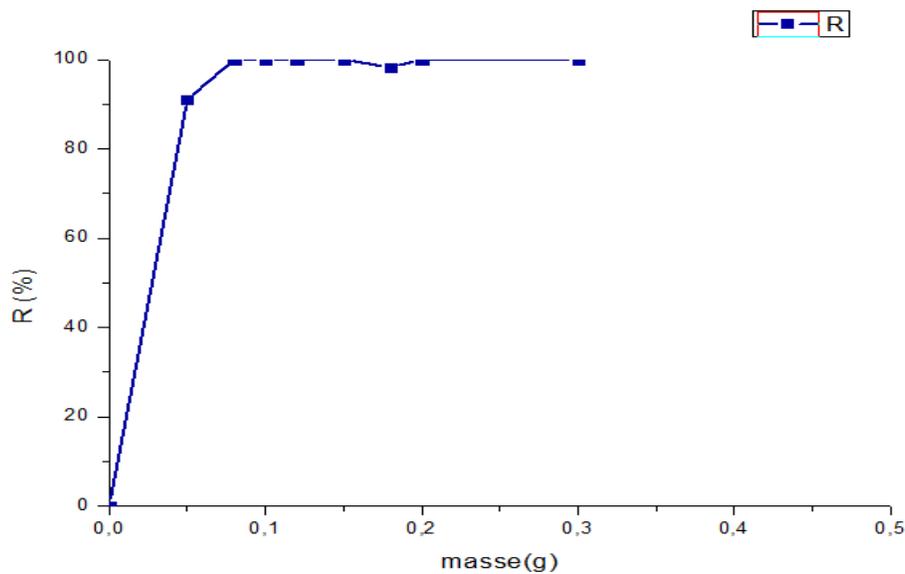


Figure III.12 Effet de la masse des billes humides sur la biosorption du PCP $C_i = 50\mu\text{mol/L} = 13\text{mg/L}$

D'après les résultats obtenus, l'augmentation de la masse des différentes billes humides engendre une amélioration de la biosorption du PCP. L'équilibre est atteint à partir des masses de 0.1 g de billes humides, avec un rendement d'élimination de 100%.

3.4.5 Effet de concentration initiale

Pour savoir si la concentration initial influe sur la capacité d'adsorption, cette étude a été réalisée à fin de déterminer la quantité de PCP adsorbée en fonction de concentration initiale. Les résultats sont représentés dans la figure III.13.

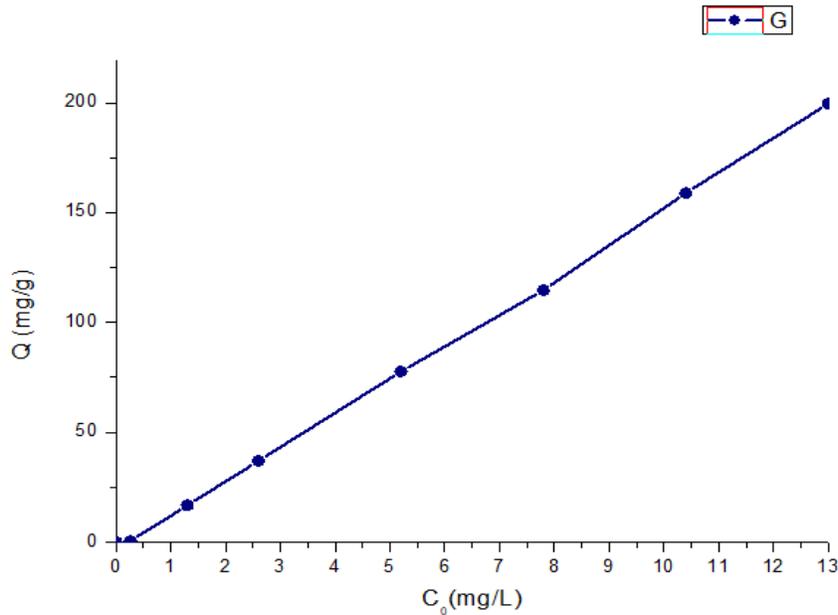


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du PCP sur les billes gélifiées.

La courbe montre que la quantité adsorbée pour les billes composites augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des solutions du PCP.

La quantité adsorbée varie de 0.468mg/g pour une concentration initiale de 0.26mg/L à 199.53mg/g pour une concentration initiale de 13mg/L.

3.5 Modélisations de l'adsorption

3.5.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, le modèle de pseudo second ordre est utilisé pour analyser nos résultats expérimentaux. La figure III.14 présente la courbe :

$$f(t) = \frac{t}{Q_t}$$

Nous obtenons une courbe avec un très bon coefficient de corrélation, ce qui montre que la modélisation avec un pseudo second ordre est bien adaptée pour rendre compte de nos résultats expérimentaux qui sont proches aux résultats théoriques ($Q_{\text{théo}} = Q_{\text{exp}}$).

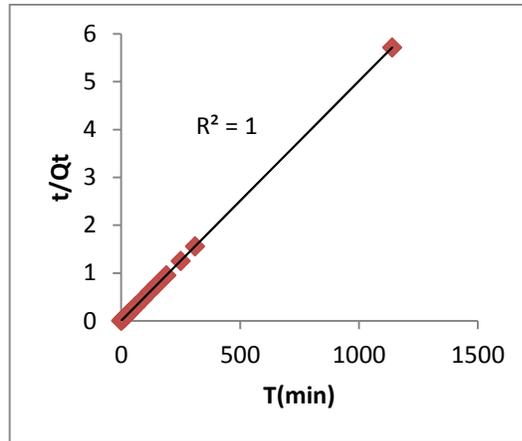


Figure III.14 : Modélisation de la Cinétique d'adsorption du PCP par le modèle pseudo-ordre 2.

Le paramètre k_2 ainsi que le coefficient de corrélation pour les billes sont montrés dans le tableau III.3:

Tableau III.5 : Paramètres du modèle pseudo-ordre 2 des billes biocomposites.

| polluant | Pseudo ordre 2 | | | |
|----------|-----------------------------|------------------|------------------|-------|
| | K_2 (min^{-1}) | $Q_{\text{thé}}$ | Q_{exp} | R_2 |
| PCP | 0.27 | 199.53125 | 200 | 1 |

Selon le tableau, les paramètres (les coefficients de corrélation) du modèle pseudo deuxième-ordre calculés sont plus près de l'unité, Cela indique que ce dernier décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du PCP sur l'adsorbant.

Selon les vitesses de réaction K_2 , l'adsorption du PCP se produit rapidement, cela peut être dû à la taille du PCP qui est petite.

3.5.2 Modélisation de l'isotherme

Les équations de Freundlich et Langmuir, ont été utilisées pour modéliser des résultats expérimentaux concernant l'adsorption du PCP par les billes biocomposites.

L'équation qui caractérise le modèle de Langmuir est donnée par la formule suivante :

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

La linéarisation donne :

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

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_1 : constante relative à l'énergie d'adsorption.

Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide

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

La linéarisation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

Q_e : la capacité d'adsorption en (mg.g⁻¹).

C_e : la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹).

K_f et n : constantes de Freundlich.

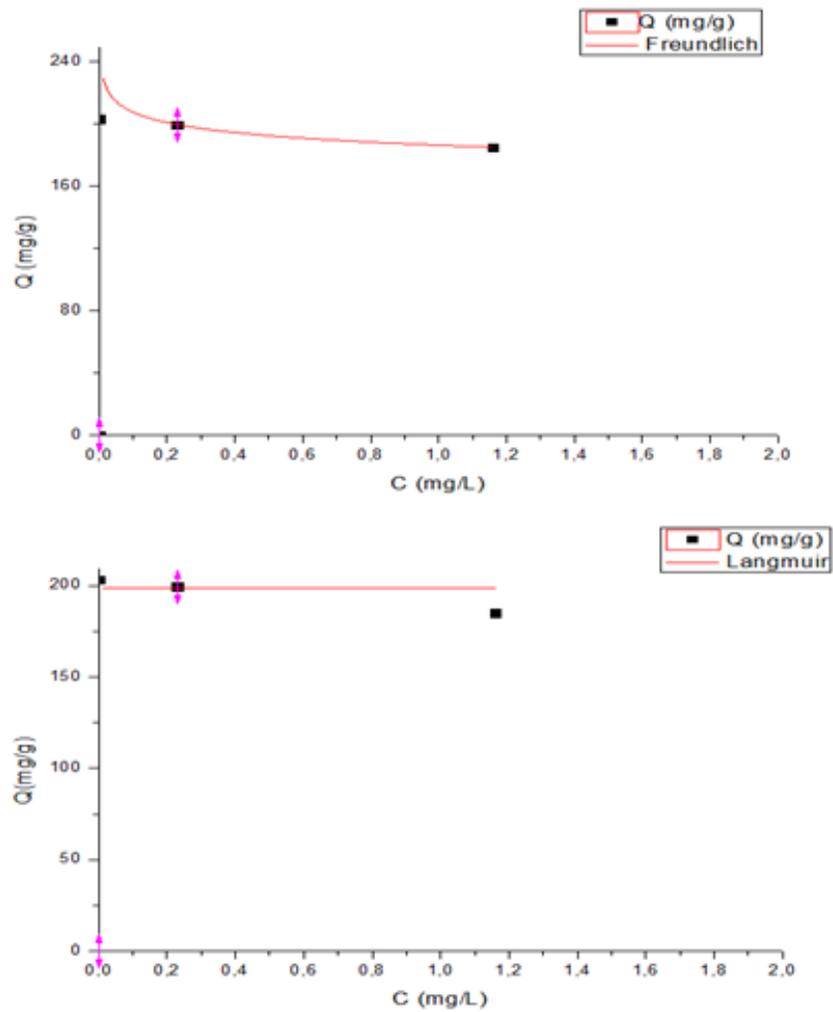


Figure III.15 : Modélisation par les modèles de Freundlich et Langmuir.

Tableau III.6 : Paramètres caractéristiques des modèles de Freundlich et Langmuir appliqués aux isothermes d'adsorption du PCP.

| polluant | Modèle de Freundlich | | | Modèle de Langmuir | | |
|----------|-----------------------|--------|----------------|--------------------|-------|----------------------|
| | K | 1/n | R ² | Qm(mg/g) | K | R ² |
| PCP | $5,36 \times 10^{-3}$ | 0.0467 | 1 | 4,291 | 0.012 | 2.5×10^{-3} |

D'après le tableau III.6, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich est très élevée, elle est égale à 1, par rapport à celle du modèle de Langmuir qui est très faible, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du PCP.

D'après les valeurs du paramètre d'intensité du modèle de Freundlich ($1/n$), lorsque ($1/n$) est supérieur à 1, l'adsorption n'est pas favorable et la capacité d'adsorption diminue [102]. Lorsque ($1/n$) est inférieur à 1, l'adsorption est favorable et la capacité d'adsorption augmente. Donc d'après les résultats obtenus, on peut dire que l'adsorption est favorable pour le PCP, vu que la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, avec une physiosorption à saturation monocouche.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude est l'élaboration 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/EC/CC), (AS/EC/PVA) et (AS/EC/CC/PVA)) ont été préparées selon un plan d'expérience pour lequel la matrice d'expérience est constituée de 27 essais de formulations, qui ont été réalisés dans un ordre aléatoire par le module mode 6.

Les paramètres obtenus par le modèle ($R^2= 0.914$; $Q^2= 0.711$; Model Validity = 30% ; Reproducibility = 0.85), 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 classe optimale qui est celle des billes gélifiées renforcées poreuses avec un taux de réduction du polluant de l'ordre de 98.41%. ces dernières sont constituées de 60.44% d'AS, 8.80% d'EC, 26.07 de CC et 4.66% de PVA.

Elles s'avèrent être la meilleure classe en termes d'efficacité et de stabilité mécanique. L'analyse rhéologique montre qu'elle présente un comportement parfaitement élastique.

Nous avons examiné et caractérisé les propriétés physico-chimiques spécifiques des billes biocomposites par différentes méthodes. On a pu obtenir des billes sphériques relativement homogènes en taille, de diamètre d'environ 3 mm.

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

Les spectres de l'analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF) montrent les différents groupements fonctionnels de la surface en remarquant l'apparition de nouvelles fonctions après l'adsorption du PCP.

La densité des billes est relativement faible (billes légères), ces billes possèdent des taux de gonflement et d'humidité de 10 % et 96% respectivement.

Le comportement cinétique ainsi que les propriétés d'adsorption à l'équilibre du Pentachlorophénole sur les billes biocomposites ont été étudiés. Le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption sur les billes encapsulées est de 10 minutes pour une concentration initiale de l'adsorbat de 13mg/L.

Un %R de plus de 98.41% a été obtenu pour l'élimination du polluant avec des billes : 0.016g des billes humides /10ml de solution à 13 mg/L (50 μ mol/L) du PCP.

La capacité d'adsorption à l'équilibre de PCP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, la quantité adsorbée varie de 0.468mg/g pour une concentration initiale de 0.26mg/L à 199.53mg/g pour une concentration initiale de 13mg/L.

L'adsorption du PCP est favorable à des pH \leq 9.

La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo –second ordre pour l'adsorbat.

L'isotherme de Freundlich est favorable pour le polluant, qui indique une adsorption à saturation de monocouche.

Ces résultats confirment les bonnes aptitudes d'adsorption de notre biomatériau.

Perspectives :

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

- Analyses physico-chimiques plus approfondies de la surface : les tests mécaniques plus approfondies.
- Etude de l'adsorption en mode dynamique (continue), en lit fixe ou en lit fluidisé.
- Étude de l'effet de certains paramètres pouvant influencer le phénomène d'adsorption tels que : la température, la vitesse d'agitation, la compétition avec d'autres polluants en solution.
- Etude de l'efficacité des billes vis – à vis l'élimination d'autres composés inorganiques, métaux lourds ...ect.
- Etude de la régénération (désorption) des billes par l'acide, un solvant ou autre.

REFERENCES

- [1] "<http://www.vedura.fr/environnement/pollution>" utilisé le 15/05/2018.
- [2] kankou, m. (2004). "vulnerabilite des eaux et des sols de la rive droite du fleuve senegal en mauritanie – etude en laboratoire du comportement de deux pesticides" : 22-23.
- [3] Ely, A. (2010)"Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argilesencapsulées dans des alginates : application autraitement des eaux " : 7-8
- [4] Boeglin, J., Petitpain-Perrin F., Mouchet P., Roubaty J., Delporte C., Truc A., Gilles P., Guibelin E. and Gay J. (2000-2008). techniques de l'ingénieur. Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1330, G1450, G1451, G1455.
- [5] Vijaya, Y., Popuri S. R., Boddu V. M. and Krishnaiah A. (2008). "Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption." Carbohydrate Polymers 72(2): 261-271.
- [6] Peretz, S. and Cinteza O. (2008). "Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 319(1-3): 165-172.
- [7] Crini, G. and Badot P. M. (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." Progress in Polymer Science (Oxford) 33(4): 399-447.
- [8] Uddin, M. T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanuzzaman M. (2009). "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste." Journal of Hazardous Materials 164(1): 53-60..

- [9] Aksu, Z. and Isoglu I. A. (2005). "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp." *Process Biochemistry* 40(9): 3031-3044.
- [10] Crini, G. and Badot P. M. (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 33(4): 399-447.
- [11] Swift (1990). *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 200: 187-PMSE.
- Turan, N. G. and Ergun O. N. (2009). "Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material." *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3): 696-700.
- [12] Kurniawan, T. A., Lo W. H. and Chan G. Y. S. (2006). "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate." *Journal of Hazardous Materials* 129(1-3): 80-100.
- [13] Vincent Rocher., 2008. -Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de Doctorat, université pierre et marie curie.
- [14] Vandamme, T. F., Poncelet, D., and Subra-Paternault, P. (2007). *Microencapsulation - Des sciences aux technologies*. TEC & DOC.
- [15] Rolland. L., 2013. - Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide- Thèse de Doctorat, université pierre et marie curie.
- [16] Fayemi, O.E., Ognulaja, A.S., Kempgens, P.F.M., Antunes, E., Torto, N., Nyokong, T. and Tshentu, Z.R., "Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers", *Mirerals Engineering*, V. 53, (2013), 256-265.
- [17] Jiang, W., Chen, X., Pan, B., Zhang, Q., Teng, L., Chen, Y. and Liu, L., "Spherical polystyrene-supported chitosan thin film of fast kinetics and high capacity for copper removal", *Journal of Hazardous Materials*, V. 276, (2014), 295 - 301.

- [18] Laguecir, A., Fère, Y., Danicher, L., Loureiro, J.M., Ernst, B. and Burgard, M., “polyacrylic gel beads reinforced by a polyamide membrane: application to copper removal in aqueous media”, *Desalination*, V. 146, (2002), 311 - 317.
- [19] Renard, D. et Reddy, T., “Polymères d’origine biologique pour la microencapsulation (12). De, Vandamme, T., Poncelet, D. and Subra-paternault, P., *Microencapsulation*” Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (2007), 175-188.
- [20] Chabane. L., 2017. –Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites à base de montmorillonites pontées, d’alginate et de polyvinyle alcool : application à l’adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe, Thèse de Doctorat, université Saad Dahleb Blida 1.
- [21] Wan Ngah, W.S. et Fantinathan, S., « Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studied”, *Journal of Environmental Sciences*, V. 22, n° 3, (2010), 338 – 346.
- [22] Cestari, R.A., Vierira, E.F.S. and Mosta, J.A., “The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads The role of experimental factor on adsorption using a full factorial design”, *Journal of hazardous Material*, V. 160, (2008), 337 – 343.
- [23] Yan, Y., Zhang, Z., Stokes, J.R., Zhou, Q.Z., Ma, G.H. and Adams, M.J., “Mechanical characterization of agarose micro-particles with an arrow size distribution”, *Powder Technology*, V. 192, (2009), 122 – 130.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.

- [27] El-Aassar, M.R., Hafez, E.E., El-Dee, N.M. and Foud, M.M.G., “Microencapsulation of lectin anti-cancer agent and controlled release by alginate beads, biosafety approach”, *International Journal of Biological Macromolecules*, V.69,(2014),88-94.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chisholm, B.J., Khan, E. and Bermudez, J.J.e., “Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation application”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1339-1343.
- [34] Bezbaruah, A.N., Krajangpan, S., Chishom, B.J., Khan, E. and Bermudez, J.J.E., “Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation application”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 1339-1343.
- [35] Bée, A., Talbot, D., Abramson, S. and Dupuis, V., “ Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 362,(2011), 486-492.

- [36] Obeid, L, El Kolli, N., Talbot, D., Welshbiling, M. and Bée, A., “Influence of a cationic surfactant on adsorption of p-nitrophenol by a magsorbent based on magnetic alginate beads”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 457, (2015), 218-224.
- [37] Fu, Y.C., Ho, M.L., S.C., Hsieh, H.S. and Wang, C.K., “Pourous bioceramic bead prepared by calcium phosphate with sodium alginate gel and PE powder”, *Materials Science and Engineering*, V. C 28,(2008),1149-1158.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] Lezehari, M., Basly, J.P, Baudu, M. and Bouras, O., “Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 366, (2010), 88-94.
- [41] Sujana, M.G., Mishra, A. and Acharya, B.C., “Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies”, *Applied Surface Science*, V. 270, (2013), 767-776.
- [42] 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.
- [43] Ely, A., Baudu, M., Ould Kankou, M.O.S. and Basly, J.p., “Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads”, *Chemical Engineering Journal*, v. 178, (2011), 168-174.
- [44] Lezehari, M., Baudu, M. and Bouras, O. and Basly, J.P, Baudu, M. and Bouras, O., “Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared microbeads”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V . 379, n 1,(2012), 101 – 106.

- [45] Lin, Y.B., Fugetsu, B., Terui, N. and Tanaka, S., "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, V. B120, (2005), 237-241.
- [46] 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.
- [47] Moghaddam, M.K., Mortazavi, S.M. and Khayamian, T., "Preparation of calcium alginate microcapsules containing n-nonadecane by a melt coaxial electrospray method", *Journal of Electrostatics*, V.73, (2015), 56-64.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] Sanjeev Kumar, S., Santosh Kumar, M., Siddavattam, D. and Karegoudar, T.B, "Generation of continuous packed bed reactor with PVA-alginate blend immobilized *Ochrobactrum* sp. DGVK1 cells for effective removal of N, N-dimethylformamide from industrial effluents", *Journal of Hazardous Materials*, V. 199-200, (2012), 58-63.
- [51] Yan, W.L. et Bai, R., "Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads", *Water Research*, V. 39, (2005), 688-698.
- [52] Annadurai, G., Jaung, R.S. and Lee, D.J., "Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate", *Advances in Environmental Research*, V. 6, (2002), 191-198.
- [53] 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.

- [54] Mona, S., Kaushik, A. and Kaushik, C.P., "Biosorption of reactive dye by waste biomass of *Nostoc linckia*", *Ecological Engineering*, V. 37, (2011), 1589-1594.
- [55] Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V. and Bee, A., "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads", *Water Research*, V. 42, (2008), 1290-1298.
- [56] Rocher, V., Bee, A., Siaugue, J.M., and Cbuil, V., "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin", *Journal of Hazardous Materials*, V. 178, (2010), 434-439.
- [57] Aravindhnan, R., Fathima, N.N., Rao, J.R. and Niar, B.U., "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 299, (2007), 232-238.
- [58] Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B. and Yum, Y.S., "Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices", *Chemosphere*, V. 68, (2007), 1838-1845.
- [59] Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and Fouda, M.M.G., "Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption", *Carbohydrate Polymers*, V. 102, (2014), 192-198.
- [60] Benhouria, A., Azharul Islam, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. and Hameed, B.H., "Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue", *Chemical Engineering Journal*, V. 270, (2015), 621-630.
- [61] Abd EL-Latif, M.M., El-Kady, M.F., Ibrahim, A.M. and Ossman, M.E., "Alginate/Polyvinyl Alcohol – Kaolin Composite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution in Batch Stirred Tank Reactor", *Journal of American Science*, V. 6, n°5,(2010),280-292.
- [62] 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.

- [63] 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.
- [64] Enayatzamir, K., Alikhani, H.A., Yakhchali, B., Tabandeh, F. and Rodriguez-Couto, S., “Decolouration of azo dyes by ohanerochaete chryso sporium immobilized into alginate beads”, *Environ Sci Pollut Res*, V. 17, (2010), 145-153.
- [65] Sujana, M.G., Mishra, A. and Acharya, B.C., “Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies”, *Applied Surface Science*, V. 270,(2013), 767-776.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] Miller, S.M., Fugate, E.J., Craver, V.O., Smith, J.A., Zimmerman, J.B. Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, (2008)4274-4279.
- [69] N.Barka.Ouzaouit,M.Abdennouri,M.E.Makhfouk. Dried prickly pear cactus(*Optunia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbant for dyes removal from aqueous solutions.*Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers* 44 (2013),:52-60.
- [70] A.Gebrekidan .H.Nicolai, L.Vineken, T.Mekone, T.Asmelash, T.Dejenie, S .Zerabruk, K.Gebrehiwet,B.Hans pesticides removal by filtration over cactus pear leaves : a cheap and natural method for small-scale water purification in semi- arid regions.*CLEAN-Soil Air Water* 41, (2013) :235-43.

[71] M.Swathi .S.A.Sathya,S.Aravind,S.P.K.Ashi,R.Gobinath,D.D.Saranya.Experimental studies on tannery wastewater using Cactus powder as an adsorbant.Int J Appl Sci Eng Res 3 (2014);436-46

[72] T.Nharingo ,M.T.Zivurawa ,U.Guyo.Exploring the use of Cactus Opuntia ficus-indica in the biocoagulation flocculation of Pb (II) ions from wastewaters .Int J Environ Sci Technol 2015 .

[73] T.Pichler,K.Young.N.Alcantar. Elimination turbidity in drinking water using the mucilage of a common Cactus.Water Sci Technol 12, (2012) :179-86.

[74] Fox, D.I., Pichler, T., Yeh, D.H., Alcantar, N.A.,. Removing heavy metals in water: the interaction of Cactus mucilage and arsenate (As (V)). Environ. Sci. Technol. 46, (2012) ; 4553-4559..

[75] F.Bouatay ,F.Mhenni.Use of the cactus cladodes mucilage (Opuntia ficusindica) as an eco-friendly flocculants ; process development and optimization using stastical analysis .Int J Environ Res;8, (2014) :1295-308 .

[76] B.Mounir ,Z.Abdeljalil,A .Abdellah .Comparison of the efficacy of two bioflocculants in water treatment.Int J Sci Eng Technol;737, (2014) ;734-7.

[77] Mane, P.C., Bhosle, A.B., Jangam, C.M., Mukate, S.V.,. Heavy metal removal from aqueous solution by Opuntia: a natural polyelectrolyte. J. Nat. Prod. Plant Resour. 1, (2011) ;75-80.

[78] A.Asnam et al., Synthesis and application of a new biomaterial based on Opuntia Ficus India (cactus) in water treatment ,Algerian Journal Of Engineering Research N°1,11-17,June 2017

[79] Fox, D.I., Pichler, T., Yeh, D.H., Alcantar, N.A., 2012. Removing heavy metals in water: the interaction of Cactus mucilage and arsenate (As (V)). Environ. Sci. Technol.

46, 4553-4559. <http://dx.doi.org/10.1021/es2021999>.

[80] Rodríguez-González, S., Martínez-Flores, H.E., Chávez-Moreno, C.K., Macías-Rodríguez, L.I., Zavala-Mendoza, E., Garnica-Romo, M.G., Chacón-García, L., 2014. Extraction and characterization of mucilage from wild species of *Opuntia*. *J. Food Process Eng.* 37, 285-292. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpe.12084>.

[81] Sarı, A., Tuzen, M., 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *J. Hazard. Mater* 164, 1004-1011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.002>.

[82] Vishali, S., Karthikeyan, R., 2014. Cactus *Opuntia* (*ficus-indica*): an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent. *Desalin. Water Treat.* 1-9. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.945487>.

[83] Ishurd, O., Zgheel, F., Elghazoun, M., Elmabruk, M., Kermagi, A., Kennedy, J.F., Knill, C.J., 2010. A novel (1-4)- α -D-glucan isolated from the fruits of *Opuntia ficus-indica* (L.) Miller. *Carbohydr. Polym.* 82, 848-853. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.006>.

[84] Mejías Díaz, K.D., Flores Reyes, T., Ponce Cabrera, L., Domínguez Sánchez, M., Arronte García, M., De Posada Piñan, E., 2013. Characterization of laser-treated *Opuntia* using FT-IR spectroscopy and thermal analysis. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* 112, 221-224. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-012-7308-5>.

[85] Betatache, H., Aouabed, A., Drouiche, N., Lounici, H., 2014. Conditioning of sewage sludge by prickly pear Cactus (*Opuntia ficus-indica*) juice. *Ecol. Eng.* 70, 465-469. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.06.031>.

[86] Jadhav, M.V., Mahajan, Y.S., 2014. Assessment of feasibility of natural coagulants in turbidity removal and modelling of coagulation process. *Desalin. Water Treat.*

52, 5812-5821. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.816875>.

[87] Bouatay, F., Mhenni, F., 2014. Use of the Cactus cladodes mucilage(*Opuntia ficus indica*) as an eco-friendly flocculants: process development and optimization using stastical analysis. *Int. J. Environ. Res.* 8, 1295-1308.

[88] Fox, D.I., 2011. 3. Cactus Mucilage-Assisted Heavy Metal Separation: Design and Implementation.

[89] Hadjittofi, L., Prodromou, M., Pashalidis, I., 2014. Activated biochar derived from Cactus fibres-Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 159, 460-464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.073>.

[90] Wahab, M.A., Boubakri, H., Jellali, S., Jedidi, N., 2012. Characterization of ammonium retention processes onto Cactus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis. *J. Hazard. Mater* 241-242, 101-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.018>.

[91] Barka, N., Abdennouri, M., El, M., Qourzal, S., 2013a. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried Cactus (*Opuntia ficus-indica*) cladodes. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 144-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.008>.

[92] Prodromou, M., Pashalidis, I., 2013a. Copper(II) removal from aqueous solutions by adsorption on non-treated and chemically modified Cactus fibres. *Water Sci. Technol.* 68, 2497-2504. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2013.535>

[93] Hadjittofi, L., Pashalidis, I., 2015. Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304, 897-904. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3868-5>.

[94] Kumar, R., Barakat, M.A., 2013. Decolourization of hazardous brilliant green from

aqueous solution using binary oxidized Cactus fruit peel. Chem. Eng. J. 226, 377-383.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.063>.

[95] Pelaez-Cid, A.A., Velázquez-Ugalde, I., Herrera-González, A.M., García-Serrano, J., 2013b. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. J. Environ. Manage 130, 90-97.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.059>.

[96] Ribeiro, E.M.D.O., Silva, N.H.D., Lima Filho, J.L.D., Brito, J.Z.D., Silva, M.D.P.C.D., 2010. Study of carbohydrates present in the cladodes of *Opuntia ficus-indica* (fodder palm), according to age and season. Ciencia Tecnol. Aliment 30, 933-939.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612010000400015>.

[97] Finti, A.E.L., Boullani, R.E.L., Fallah, M., Msanda, F., Mousadik, A.E.L., 2013. Assessment of some agro-technological parameters of Cactus pear fruit (*Opuntia ficus-indica*.) in Morocco cultivars. J. Med. Plants Res. 7, 2574-2583.

[98] Ennouri, M., Evelyne, B., Laurence, M., Hamadi, A., 2005. Fatty acid composition and rheological behaviour of prickly pear seed oils. Food Chem. 93, 431-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.020>.

[99] Mattheaus, B., EOzcan, M.M., 2011. Habitat effects on yield, fatty acid composition and tocopherol contents of prickly pear (*Opuntia ficus-indica* L.) seed oils. Sci. Hortic.131, 95-98.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2011.09.027>.

[100] Abdessemed, D., Nezari, M., Mohamed Hadj, A.R., Abdessemed, Dj, Bahadi, F., Halitim, A., 2014. Emulsifying effect of pectin from *Opuntia ficus-indica* cladode. J. Chem. Pharm. Res. 6, 198-201.

[101] Cejudo-Bastante, M.J., Chaalal, M., Louaileche, H., Parrado, J., Heredia, F.J., 2014. Betalain profile, phenolic content, and color characterization of different parts and

varieties of *Opuntia ficus-indica*. *J. Agric. Food Chem.* 62, 8491-8499. <http://dx.doi.org/10.1021/jf502465g>.

[102] Dehbi, F., Hasib, A., Ouattmane, A., Elbatal, H., Jaouad, A., 2014. Physicochemical characteristics of Moroccan prickly pear juice (*Opuntia ficus-indica* L.). *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 4, 300-306.

[103] Contreras-Padilla, M., Rivera-Muñoz, E.M., Gutiérrez-Cortez, E., del López, A.R., Rodríguez-García, M.E., 2015. Characterization of crystalline structures in *Opuntia ficus indica*. *J. Biol. Phys.* 41, 99-112. <http://dx.doi.org/10.1007/s10867-014-9368-6>.

[104] Rodríguez-García, M.E., De Lira, C., Hernández-Becerra, E., Cornejo-Villegas, M.A., Palacios-Fonseca, A.J., Rojas-Molina, I., Reynoso, R., Quintero, L.C., Del-Real, A., Zepeda, T.A., Muñoz-Torres, C., 2007. Physicochemical characterization of nopal pads (*Opuntia ficus indica*) and dry vacuum nopal powders as a function of the maturation. *Plant Foods Hum. Nutr.* 62, 107-112. <http://dx.doi.org/10.1007/s11130-007-0049-5>.

[105] Mounir, B., Abdeljalil, Z., Abdellah, A., 2014b. Evaluation of the effect of age of cladode and solvent on yield of mucilage and pectin from Cactus pads. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 5, 1446-1450.

[106] Adjeroud, N., Dahmoune, F., Merzouk, B., Leclerc, J.P., Madani, K., 2015. Improvement of electrocoagulation-electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntia ficus-indica* pad juice. *Sep. Purif. Technol.* 144, 168-176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.018>.

[107] Saravanakumar, A., Ganesh, M., Peng, M.M., Aziz, A.S., Jang, H.T., 2015. Comparative antioxidant and antimycobacterial activities of *Opuntia ficus-indica* fruit extracts from summer and rainy seasons. *Front. Life Sci.* 8, 182-191.

[108] Medina-Torres, L., Vernon-Carter, E.J., Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzman, N.E.,

Herrera-Valencia, E.E., Calderas, F., Jimenez-Alvarado, R., 2011. Study of the antioxidant properties of extracts obtained from nopal Cactus (*Opuntia ficusindica*) cladodes after convective drying. *J. Sci. Food Agric.* 91, 1001-1005.

<http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.4271> .

[109] Hernandez-Urbiola, M.I., Contreras-Padilla, M., Perez-Torrero, E., Hernandez-Quevedo, G., Rojas-Molina, J.I., Cortes, M.E., Rodriguez-Garcia, M.E., 2010. Study of nutritional composition of Nopal (*Opuntia ficus-indica* cv. Redonda) at different maturity stages. *Open Nutr. J.* 4, 1-6.

[110] Nadia, C., Hayette, L., Safia, M., Yasmina, M., Yasmina, H., Abderezak, T., 2013. Physico-chemical characterisation and antioxidant activity of some *Opuntia ficus-indica* varieties grown in North Algeria. *Afr. J. Biotechnol.* 12, 299-307.

<http://dx.doi.org/10.5897/AJB12.1946>.

[111] El-Mostafa, K., Kharrassi, Y.El, Badreddine, A., Andreoletti, P., Vamecq, J., Saïd, M.H., Kebbaj, E., Latruffe, N., Lizard, G., Nasser, B., Cherkaoui-malki, M., Kebbaj, M., Latruffe, N., Lizard, G., Nasser, B., Cherkaoui-malki, M., 2014. Nopal Cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a source of bioactive compounds for nutrition, health and disease. *Molecules* 19, 14879-14901. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules190914879>.

[112] Stintzing, F.C., Carle, R., 2005. Cactus stems (*Opuntia* spp.): a review on their chemistry, technology, and uses. *Mol. Nutr. Food Res.* 49, 175-194.

<http://dx.doi.org/10.1002/mnfr.200400071> .

[113] Ginestra, G., Parker, M.L., Bennett, R.N., Robertson, J., Mandalari, G., Narbad, A., Lo Curto, R.B., Bisignano, G., Faulds, C.B., Waldron, K.W., 2009. Anatomical, chemical, and biochemical characterization of cladodes from prickly pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.]. *J. Agric. Food Chem.* 57, 10323-10330.

<http://dx.doi.org/10.1021/jf9022096> .

- [114] Khatabi, O., Hanine, H., Elothmani, D., Hasib, A., 2013. Extraction and determination of polyphenols and betalain pigments in the Moroccan prickly pear fruits (*Opuntia ficus-indica*). Arab. J. Chem. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.001>, 2011-2014 .
- [115] 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 (2016) ;12.014.
- [116] MAYURA K., SMITH E. E., CLEMENT B. A., PHILIPS T. D. (1991), Evaluation of the developmental toxicity of chlorinated phenols utilizing *Hydra-attenuata* and post implantation rat embryo in culture, Toxicol. Appl. Pharm., 108, 253-266.
- [117] MICHOT L. J. & PINNAVAIA, J. J. (1991), Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays, Clays Clay Miner., 39, 634-641.
- [118] Blandino, A. M. Macias, D. Cantero, Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. Journal of Bioscience and Bioengineering., 88, (1999); 686-689.
- [119]] Pongjanyakul Thaned., Satit Puttipipatkachorn. Xanthan–alginate composite gel beads: Molecular interaction and in vitro characterization. International Journal of Pharmaceutics 331 ,(2007); 61–71.
- [120] Prodromou, M., Pashalidis, I., a. Copper(II) removal from aqueous solutions by adsorption on non-treated and chemically modified Cactus fibres. Water Sci. Technol. 68, (2013) ;2497-2504.
- [121] Stapleton, M.G., Sparks, D.L., Dentel, S.K. Sorption of pentachlorophenol to HDTMA-clay as a function of ionic strength and pH. Environ. Sci. Technol. 28, (1994) ;2330–2335.
- [122] Li, R.J., Wen, B., Zhang, S.Z., Pei, Z.G., Shan, X.Q. Influence of organic amend-ments on the sorption of pentachlorophenol on soils. J. Environ. Sci. 21, (2009) ; 474–480.

[123] Mathialagan, T., Viraraghavan, T. Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions by a fungal biomass. *Bioresour. Technol.* 100, (2009); 549–558.

[124] M.Hasnain Isa, Lee Sielang, Faridha. A.H.Asaari, Hamidi. A Aziz, N. Azm Ramli , Jaya Paul A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash , *Dyes and pigments* , Vol. 74,n°2 ,Paris , (2007) pp.446-453.