

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :.... ..

Série :.... ..

Mémoire

PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

Extraction des huiles végétales et valorisation des sous-produits en filtre innovant procédé zéro déchet

Présenté par :

ACHAICHIA Mehamed Abdelali

AISSOU Nadir

DARSOUNI Nada Malak

Dirigé par:

ARRIS Sihem

Année universitaire

2023-2024

Session : juin

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de la Faculté de Génie des Procédés, Université Constantine3.

S'il faut beaucoup de motivation, de rigueur et d'enthousiasme pour mener à bien ce mémoire, alors ce travail de recherche a eu besoin de la contribution de plusieurs personnes, qu'on tient à remercier !

Nos vifs remerciements vont en premier lieu à ALLAH le tout puissant de nous avoir protégé, guidé et orienté durant toute notre vie et tout au long de notre parcours universitaire, à lui nous croyons et à son destin nous admettons.

Nous désirons exprimer notre profond estime et vive remerciement à notre encadreur « Pr.ARRIS Sihem», On le remercie fortement pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa disponibilité, sa gentillesse et surtout pour la patience avec lesquelles il nous a guidé nos pas dans ce travail qui ont suscité notre bonne volonté de donner de notre mieux et ont contribué pour une grande part à la réussite de ce travail. Vos qualités humaines et professionnelles susciteront toujours notre admiration.

Nous exprimons également nos vifs remerciements aux Dr. ZAMOUCHE Meriem, Dr. LOUAER Mehdi, Dr. ACHOURI Ouafa pour ses efforts fournis.

Nous remercions fortement les doctorants « Yasser,Aya,H.alima,Amina,Rania» pour les moyens mis à notre disposition afin de mener à bien le travail expérimental.

Nous tenons à remercier fortement les membres du jury d'avoir examiné et évalué notre mémoire, veuillez trouver dans ce modeste travail le témoignage de notre profonde estime et notre grand respect.

DEDICACES

Toutes les lettres ne sauront trouver les mots qu'il faut ...

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire,

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance.

Aussi, c'est tout simplement que :

Je dédie cette mémoire à l'âme qui n'a jamais quitté mon être, à cette essence innocente qui ne

m'a jamais déçu, à «Moi-Même».

*A mon jumeau MONDER, mon ange gardien, mon confident à tout jamais, celui qui m'a jamais
quitté et qui a été toujours là à mes cotes.*

A mes chers parents

A mes chers sœurs Rima,Sana,Hakima,Chaima et frères Hani , Ramzy

A mes chers amis Abir, Racha, Djihen, Hayet, soussou ,Mehdi ,Chakib ,Hamdi ,Moumen...

A mes collègues Abderrahane , Mouad , Haithem ...

*A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études spécialement madame Leila Nemdili
qui m'a soutenu durant les moments les plus dures dans mes années.*

AISSOU Nadir

Dédicace

Le premier et dernier merci à Dieu tout- puissant. Son succès pour moi, m'a fait surmonter les difficultés et continuer à réaliser ce rêve et réussir dans ma vie.

Je dédie ce modeste travail :

A MES CHERS PARENTS, ILYES et OUAFIA à ma source de générosité et de patience tout au long de ma carrière scolaire.

A mon frère HABIB et mes sœurs HIBET ERRAHMANE et ANFEL, vous étiez présents par vos encouragements tout au long de mes études.

A mes grandes mères, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je vous porte, pour vos prières et vos encouragements, je vous souhaite une longue vie plein de santé.

Ainsi à tous les étudiants de la promotion 2023-2024 « Master Génie des procédés de l'environnement ».

Enfin, à toute les autres personnes que j'ai connues mais que je n'ai pas citées.

MERCI

« Rêve, il s'épanouira éventuellement après toutes les épreuves.

Rêve, le début semblera modeste mais le futur sera prospère. »

Agust D – So far away

MOHAMED

DEDICACES

Toutes les lettres ne sauront trouver les mots qu'il faut ...

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire,

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance.

Aussi, c'est tout simplement que :

*Je dédie cette mémoire à l'âme qui n'a jamais quitté mon être, à cette essence innocente qui ne
m'a jamais déçu, à «Moi-Même»*

A mes chers parents

A mes chers cousins et cousines

A mes chères amies

*A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études spécialement madame Arris qui m'a
soutenu durant les moments les plus dures dans mes années*

DARSOUNI Nada Malak

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. Production de l'huile à partir des grains du figuier de barbarie	3
1.1 Le figuier de barbarie	3
1.1.1 Distribution mondiale.....	3
1.1.2 Répartition géographique en Algérie	4
1.1.3 Description:	5
1.1.4 Composition chimique des grains:	6
1.1.5 Domaine d'utilisation.....	7
1.1.5.1 Intérêt nutritionnel.....	7
1.1.5.2 Production de fourrage pour le bétail :	8
1.1.5.3 Production de carmin:.....	8
1.1.5.4 Bio flocculant dans le traitement des eaux :	9
1.1.5.5 Usage médicinal :	9
1.1.5.6 Usage cosmétique :	9
1.1.5.7 Usage environnemental :	10
1.2 Extraction de l'huile essentielle végétale des graines du figuier barbarie	10
1.2.1 Techniques extractives	11
Méthodes Conventionnelles d'extraction des huiles végétales	11
1.1.1.1.1 Extraction par pressage mécanique	11
A. Presses à vis.....	11
B. Presse hydraulique.....	12
Avantages	13
Inconvénients.....	13
1.1.1.1.2 Extraction par solvants organiques	13
A. Extraction par Soxhlet.....	13

SOMMAIRE

Avantages	14
Inconvénients.....	14
B. Infusion	15
Avantages	15
Inconvénients.....	15
C. Macération.....	15
Avantages	15
Inconvénients.....	16
D. Décoction	16
Avantages	16
Inconvénients.....	16
E. Percolation.....	16
Avantages	17
Inconvénients.....	17
1.2.1.2. Méthodes innovantes d'extraction des huiles végétale.....	17
1.2.1.2.1 Extraction assistée par micro-ondes.....	17
A. Avantages	18
B. Inconvénients	18
1.2.1.2.2 Extraction assistée par ultrasons	18
A. Avantages	19
B. Inconvénients	19
1.2.1.2.3 Extraction par fluide supercritique.....	19
A. Avantages	20
B. Inconvénients	21
2. Valorisation des résidus de l'extraction des huiles végétales	21
2.1Résidus solides	21
2.2Résidus liquides.....	21
2.3Composition des résidus.....	21

SOMMAIRE

2.3.1 Résidus solide.....	21
2.3.2 Résidus liquides	22
2.4Enjeux de la valorisation des résidus	22
2.5Principales filières de valorisation	22
2.6 Défis et perspectives.....	23
3. La pollution de l'eau :	23
3.1Définition	23
3.2 Sources de pollution de l'eau.....	23
3.2.1 Les pollutions naturelles	24
3.2.2 Les pollutions dues aux activités humaines	24
3.2.2.1 La pollution domestique	24
3.2.2.2 La pollution industrielle.....	24
3.2.2.3 La pollution agricole.....	24
3.3Principaux polluants de l'eau	25
3.3.1 Les polluants biologiques.....	25
3.3.2 La pollution par les matières en suspension :	25
3.3.3 La pollution toxique :	25
3.3.4 La pollution azotée et phosphorée :	25
3.3.5 La pollution microbiologique:.....	26
3.3.6 La pollution par les colorants.....	26
3.4Impact sur la santé humaine	26
3.5La gestion des effluents pollués:	27
4. Le cristal violet.....	27
4.1Définition :	27
4.2Propriétés physico-chimiques.....	28
4.3STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTAL	28
4.4PROPRIETES ACIDO-BASIQUE	29
4.5Utilisation de violet cristal	29

SOMMAIRE

4.6Toxicité de violet cristal.....	29
4.7Les techniques de traitement des effluents colorés.	30
5. L'adsorption :	30
5.1Notion de sorption:.....	31
5.2Différents type d'adsorption :.....	31
5.2.1 L'adsorption physique (physisorption) :	31
5.2.2 L'adsorption chimique (chimisorption) :	31
5.3Description du mécanisme d'adsorption :	32
5.3.1 Transfert de masse externe (résistances de surface).....	32
5.3.2 Transferts de masse internes macroporeux:	32
5.3.3 Transferts de masse internes microporeux;	33
5.3.4 Cinétique d'adsorption intrinsèque	33
5.3.5 Isothermes d'adsorption	33
5.3.5.1 Isotherme de Freundlich	35
5.3.5.2 Isotherme de Langmuir.....	35
5.3.5.3 Modèle BET (Brunaue, Emmett, Teller)	36
5.4 Les adsorbants	36
5.5 Les critères de choix des adsorbants :	39
PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	40
1. Matériels est Méthodes.....	40
1.1Introduction	40
1.2Produits utilisées	40
1.3Matériels utilisés	41
1.4 Méthodologie expérimental.....	44
1.4.1 Extraction de SEGOFI	44
1.4.1.1 Par presse à froid :	44
1.4.1.2 Par soxhlet :	45
1.4.2 Evaluation de l'activité antioxydante	46

SOMMAIRE

1.4.3 Préparation du support	46
1.4.4 Essais de l'adsorption.....	47
1.4.4.1 Mode opératoire.....	47
1.4.4.2 Préparation des solutions	48
1.4.4.3 Principe d'une détermination par spectroscopie d'adsorption.....	48
1.4.4.3.1 La loi de Beer Lambert	49
1.4.4.4 L'étalonnage :.....	50
1.4.4.4.1 Choix de la longueur d'onde :	50
1.4.4.4.2 La courbe d'étalonnage du Cristal Violet	50
Résultats et discussions.....	52
1. Caractérisation.....	52
1.1Introduction.....	52
1.2Techniques de caractérisation :	52
1.2.1 Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm :.....	53
1.2.1.1 Méthode de calcul :.....	53
1.2.2 Détermination du pH du point de zéro charge (pH pzc)	55
1.2.2.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée :	56
1.2.2.2 Pour la poudre du SEGOFI lavée :	56
1.2.3 Indice iodique.....	58
1.2.4 Indice de bleu de méthylène.....	59
1.2.4.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée:	59
1.2.5 Indice de phénol	61
1.2.5.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée :	62
1.2.5.2 Pour la poudre du SEGOFI lavée :	63
1.2.6 La spectrophotométrie Infrarouge	65
2.Résultats de l'élimination du cristal violet par sorption sur le SEGOFI :	66
2.1Introduction	66
2.2Effet de la masse :	66

SOMMAIRE

2.3Effet de temps de contact :	69
2.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption	70
2.3.1.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle lagrangien)	71
2.3.1.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :	71
2.3.1.3 Modèle de la cinétique de la diffusion intra particulaire (IPD) :	73
2.3.1.3.1 Isotherme d'Elovich :	75
2.4Effet de la concentration:.....	76
2.4.1Modélisation des isothermes d'adsorption :	77
2.4.1.1 Isotherme de Langmuir.....	78
2.4.1.2 Isotherme de Freundlich	81
2.4.1.3 Isotherme de Temkin	82
2.5Effet de pH	83
2.6Effet de la température :	87
2.6.1 Etude thermodynamique	84
CONCLUSION GENERALE.....	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	90
RESUME.....	101
ABSTRACT.....	102

Liste des figures :

Figure 1.1. Répartition mondiale d'Opuntia ficus-indica.....	4
Figure 1.2 Ferme de figues de Barbarie à Sidi Faraj	5
Figure 1.3 Figuier de barbarie selon leur couleur.....	6
Figure 1.4: Schéma général de la presse mono-vis [34]	12
Figure 1.5: Structure chimique du violet cristal.....	28
Figure 1.6 Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....	33
Figure 1.7 Types des isotherms.....	34
Figure 1.8 Charbon actif.....	37
Figure 1.9 Gels de silice	38
Figure 1.10 Zéolithes.....	38
Figure 1.11 Alumines activées.....	38
Figure 2.1 Balances de précision Série EG, calibrage interne.....	41
Figure 2.2. HI 8417 pH-mètre.....	41
Figure 2.3. Etuve.....	42
Figure 2.4. Agitateur magnétique chauffant DLAB MS7-H550-S.....	42
Figure 2.5. Spectrophotomètre UV visible	43
Figure 2.6. Centrifugeuses avec agitateur vortex	43
Figure 2.7. PETI Experimental Soxhlet Extracteur 500ml	44
Figure 2.8. Les grains de figuier de barbarie	45
Figure 2.9. Les étapes d'extraction de l'huiles des graines d'Opuntia Ficus Indica.....	45
Figure 2.10. Solution mère de cristal violet.....	48
Figure 2.11. Schéma d'un spectrophotomètre.....	49
Figure 2.12. Courbe d'étalonnage du cristal violet	52
Figure 3.1. pH du point de charge zéro de la poudre de SEGOFI non lavé	56
Figure 3.2. pH du point de charge zéro de la poudre de SEGOFI lavée.....	57
Figure 3.3. Indice du BM pour la poudre du SEGOFI non lavée.....	60
Figure 3.4. Indice du BM pour la poudre du SEGOFI lavée.....	61

LISTE DES FIGURES

Figure 3.5. Indice phénol pour la poudre du SEGOFI non lavée	62
Figure 3.6. Indice phénol pour la poudre du SEGOFI lavée	63
Figure 3.7. Concentration du phénol libérée de SEGOFI dans l'eau en fonction du temps	64
Figure 3.8. Spectre infrarouge de figuier de barbarie	65
Figure 3.9. Effet de la masse sur la capacité de rétention de(CV) par le SEGOFI	67
Figure 3.10. Profil de la masse sur la capacité de biosorption du CV sur le SEGOFI	68
Figure 3.11. L'effet du temps de contact sur la biosorption du CV par le SEGOFI	69
Figure 3.12. Rendement d'élimination du CV par le SEGOFI en fonction du temps	69
Figure 3.13. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	71
Figure 3.14. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	72
Figure 3.15. Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire	73
Figure 3.16. La variation de $q(\text{mg/g})$ en fonction de $t_{1/2}(\text{min})$ ou $t^{1/2}=0$ à 2 min	74
Figure 3.17. La variation de $q(\text{mg/g})$ en fonction de $t_{1/2}(\text{min})$ ou $t^{1/2}=2$ à 5 min	74
Figure 3.18. la variation de $q(\text{mg/g})$ en fonction de $t_{1/2}(\text{min})$ ou $t_{1/2}=5$ à 45 min	75
Figure 3.19. Le modèle d'Elovich pour la rétention du CV par SEGOFI	76
Figure 3.20. Effet de la concentration initiale sur la rétention de(CV) par le SEGOFI	77
Figure 3.21. L'isotherme de sorption du CV sur le SEGOFI	78
Figure 3.22. L'isotherme de Langmuir type 1 pour la rétention du cristal violet	78
Figure 3.23. l'isotherme de Langmuir type 2 pour la rétention du cristal violet	79
Figure 3.24. l'isotherme de Langmuir type 3 pour la rétention du cristal violet	79
Figure 3.25. l'isotherme de Langmuir type 4 pour la rétention du cristal violet	79
Figure 3.26. l'isotherme de Langmuir type 5 pour la rétention du cristal violet	80
Figure 3.27. l'isotherme de Freundlich pour la rétention du CV par le SEGOFI	82
Figure 3.28. Effet du pH sur la rétention du CV par le SEGOFI	83
Figure 3.29. l'effet du pH sur la capacité maximale de rétention du CV	84
Figure 3.30. Effet de la température sur l'adsorption de CV par le SEGOFI	85
Figure 3.31: Etude thermodynamique de la biosorption du CV par le SEGOFI	86

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Composition chimique des graines du figuier de barbarie [20]	6
Tableau 1.2. Produits et coproduits de fruits et de cladodes de figuier de barbarie[22][23]	8
Tableau 1.3. Propriétés physico-chimique	28
Tableau 1.4. Propriétés acido-basique.....	29
Tableau 1.5. différences entre l'adsorption physique et chimique [96]	32
Tableau 1.6. Caractéristiques des principaux adsorbants	37
Tableau 2.1. Produits utilisés	40
Tableau 2.2. L'étalonnage du cristal violet	50
Tableau 3.1. Détermination de nombre de moles des fonctions de surface.....	54
Tableau 3.2. Détermination des fonctions de surface	55
Tableau 3.3. Détermination du pH _{pzc}	56
Tableau 3.4. Détermination du pH _{pzc}	56
Tableau 3.5. Capacité d'adsorption de bleu de méthylène.....	59
Tableau 3.6. Capacité d'adsorption de bleu de méthylène.....	60
Tableau 3.7. Concentration du phénol libérée dans l'eau... ..	64
Tableau 3.8. Les constantes cinétiques du pseudo premier ordre.....	71
Tableau 3.9. Constantes cinétiques du pseudo deuxième ordre.....	72
Tableau 3.10. Constantes cinétiques du modèle de la diffusion intra particulaire.....	75
Tableau 3.11. Les constants de l'isotherme de Langmuir pour les 5 types	81
Tableau 3.12. Constantes de modèles des isothermes d'adsorption du cristal violet.....	83
Tableau 3.13. Les paramètres thermodynamiques du CV	87

Liste des abreviations

- SEGOFI** : Sous-produits d'Extraction des Grain d'Opuntia Ficus Indica
- pH** : Potentielle d'Hydrogene
- q** : quantité de polluant par unité de masse (mg/g)
- C₀** : Concentration initiale (mg/l)
- C** : Concentration résiduelle au temps t (mg/l)
- V** : Volume de la solution
- M** : Masse d'adsorbant
- R** : Rendement
- A** : Absorbance
- I** : Intensité du faisceau émergent (A)
- I₀** : Intensité du faisceau incident (A)
- K** : Coefficient spécifique d'adsorption massique dépendent du composé et de longueur d'onde considérée (L/cm.g)
- C** : la concentration massique du composé dosé (g/l)
- L** : longueur de cuve (cm)
- Abs** : Absorbance
- pH_{pzc}** : pH charge zéro
- N(csf)** : Nombre de moles des fonctions basiques ou acides de surface de l'adsorbant qui réagissent .
- C(sol)** : concentration de la solution mélangée avec l'adsorbant
- V(sol)** : volume de solution mélangée avec l'adsorbant
- C(titr)** : concentration de la solution utilisée pour le tirage direct
- V(titr)** : Volume de la solution utilisée pour le titrage
- Vf** : Volume du filtrat pris du volume de la solution Vsol
- N** : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (N)
- m** : la masse de l'adsorbant en (g)

LISTE DES ABREVEATIONS

- Id**: Indice d'iodique
- Ci** : Concentration initiale de la solution de bleu de méthylène
- Ce** : Concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène
- BM** : Bleu de Methelyne
- IR** : Infrarouge
- CV** : Cristal Violet
- UV** : Ultraviolet
- T** : Température
- k1** : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre :
- qt** : la capacité d'adsorption à l'instant t
- qe** : la capacité d'adsorption à l'équilibre
- K2** : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre
- Qt** : Capacité d'adsorption à l'instant t
- Qe** : Capacité d'adsorption à l'équilibre
- K_{int}** : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min ^{*(1/2)})
- α** : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) $t_0=1/(\alpha+\beta)$
- β** : constante relié à la surface externe et a l'énergie d'activation de la chimie sorption en (g/mg)
- α** et **β** ; qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption (mg/g.min) et la constante de désorption.
- RL** : Le facteur de séparation
- Co** : est la concentration initiale de l'adsorbat (mg / L) et
- KL** est la constante de Langmuir (L / mg).
- Kf** et **n** sont des constantes relatives à l'énergie (isotherme de Freundlich)
- K_{ad}** : la constante de distribution d'adsorption
- ΔG** : variation de l'énergie libre standard (J.mol⁻¹)
- ΔH** : variation de l'enthalpie standard (J.mol⁻¹)
- ΔS** : variation de l'entropie standard (J.mol⁻¹.K⁻¹)

LISTE DES ABREVEATIONS

ΔG : variation d'énergie libre (kJ.mol^{-1})

R : constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau est la dégradation de la qualité de l'eau causée par l'introduction de substances nocives. Cette dégradation peut être physique, chimique ou biologique. Elle affecte les eaux douces et salées, souterraines et de surface, la neige et la glace polaire. Les sources de la pollution de l'eau sont nombreuses et variées, mais les plus importantes incluent les eaux usées domestiques, les rejets industriels, le ruissellement agricole, les déchets solides, les fuites de pétrole,...etc. Elle a un impact négatif sur la santé humaine et l'environnement : Elle peut causer des maladies (des maladies diarrhéiques, le choléra, la typhoïde et d'autres maladies graves), elle peut nuire à la vie aquatique (tuer les poissons, les plantes et d'autres animaux aquatiques), elle peut perturber les écosystèmes (peut perturber l'équilibre des écosystèmes aquatiques et entraîner la disparition d'espèces), et elle peut rendre l'eau impropre à la consommation (peut être impropre à la consommation humaine et à l'irrigation des cultures).

L'extraction d'huiles végétales est un processus qui consiste à séparer l'huile des graines ou des fruits oléagineux. Elle peut être réalisée par différentes méthodes, dont les plus courantes sont : Pressage, Extraction par solvant, Extraction par CO₂ supercritique. Le choix de la méthode d'extraction dépend de plusieurs facteurs, tels que le type de graine ou de fruit oléagineux, la qualité de l'huile souhaitée et les contraintes économiques et environnementales. L'huile végétale extraite est ensuite raffinée pour éliminer les impuretés et améliorer sa qualité. Elle peut être utilisée à différentes fins, notamment : Alimentation, Cosmétiques (les crèmes, les lotions et les savons), Industrie (les lubrifiants, les peintures et les biocarburants). L'extraction d'huiles végétales est un processus important qui permet de produire une matière première précieuse utilisée dans de nombreux domaines mais cela génère une grande quantité de déchets, considérés comme une source de pollution inquiétante. A travers cette étude nous allons essayer d'exploiter ces déchets pour créer un filtre d'eau innovant à biosorbant basé sur ces résidus d'extraction. Ce procédé entre dans le cadre du développement durable. En effet l'huile de l'extraction est utilisable dans différents secteurs à savoir le cosmétique le parapharmaceutique et autre, et les résidus vont être valorisés en filtre d'eau.

Ce mémoire contient une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier est une revue bibliographique sur la pollution de l'eau, les techniques de traitement et son impact sur l'environnement, ou un intérêt particulier est porte sur la technique d'adsorption. Aussi l'extraction des huiles végétales a été expose d'une manière générale.

Le deuxième chapitre contient toute les méthodes et protocoles utilise dans cette étude.

Le dernier chapitre regroupe tous les résultats obtenus à savoir ; les résultats de la caractérisation des matériaux utilisés, les résultats de l'extraction et principalement les résultats de l'adsorption.

CHAPITRE1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Production de l'huile à partir des grains du figuier de barbarie

En raison de la forte demande pour les huiles végétales dans divers secteurs industriels et alimentaires, de nombreuses recherches ont été menées dans le domaine de l'extraction et de l'analyse de ces produits à haute valeur ajoutée [1].

1.1 Le figuier de barbarie

1.1.1 Distribution mondiale

Le genre *Opuntia*, qui est également représenté sur le drapeau mexicain, trouve son origine au Mexique [2] . Sa répartition géographique est vaste, s'étendant du Mexique à la Sicile, en passant par le Chili, le Brésil, la Turquie, la Corée, l'Argentine et l'Afrique du Nord spécialement l'Algérie [3] [4] [5] [6] [7] [8] .

Le figuier de Barbarie est désigné par plusieurs noms pour décrire cette plante de manière exhaustive [9] :

- **Nom scientifique** : *Opuntia ficus indica*.
- **Nom berbère** : El hendi, Sabara, Karmoussnsarra.
- **Nom français** : Figuier de Barbarie, le nopal, figuier d'Inde.
- **Nom anglais** : Prickly pear.

Il est également connu sous les noms de Cactus-raquette.

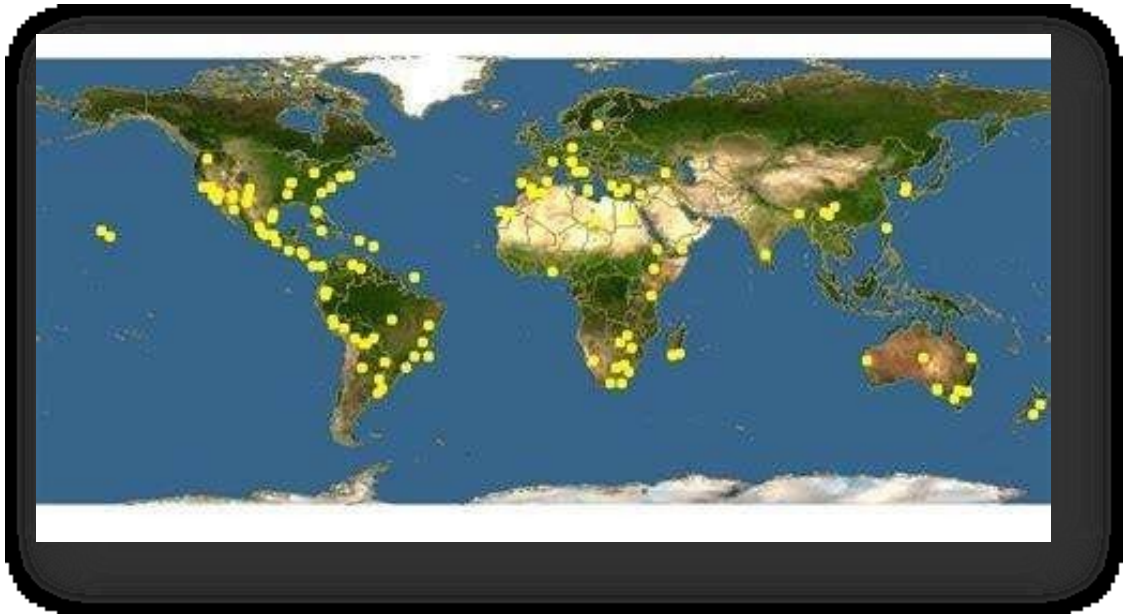


Figure 1.1.Répartition mondiale d'Opuntia ficus-indica.

1.1.2 Répartition géographique en Algérie

En Algérie, les plantations de figuiers de Barbarie sont réparties dans différentes régions, notamment les hauts plateaux, à Batna, Biskra, Bordj-Bou-Argeridj, Constantine, sur les hauts plateaux algérois à des altitudes de 550 mètres, environ 750 mètres à M'sila et Laghouat, et même jusqu'à 1100 mètres à Ain-Sefra. De manière générale, l'Opuntia occupe une superficie dépassant les 25 000 hectares, par exemple, on le trouve sur les hauteurs de Chréa, Bouarfa (wilaya de Blida), ainsi que dans les wilayas de Boumerdès, Tipaza, Tissemsilt, Chlef, Relizane, Mostaganem, Ain Temouchent, Oran, Mascara, Sidi-bel Abbès, et Tlemcen. La meilleure cueillette des figues de Barbarie se réalise sur les hauteurs des montagnes, surtout en milieu rocailleux, à l'exception des montagnes et des zones sahariennes [10]. Comme dans d'autres pays africains, la culture suscite de l'intérêt en Algérie, qui a maintenant sa première unité de transformation de figues de Barbarie. Cette installation, située à Sidi-Fredj et couvrant 5000 m², peut transformer environ 2 tonnes par heure [11]. Ses principales activités sont le conditionnement des figues de Barbarie et la production d'huiles essentielles, de produits pharmaceutiques, de jus, de confitures et d'aliments pour le bétail. L'usine de transformation représente un moyen important d'améliorer les revenus des habitants de la wilaya de Souk Ahras [10].



Figure 1.2.Ferme de figes de Barbarie à Sidi Faraj

1.1.3 Description:

Le figuier de Barbarie est

une plante arborescente résistante, s'élevant de 3 à 5 mètres de hauteur, caractérisée par un tronc robuste et ligneux. Sa structure comprend des segments aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale, d'une teinte verte. Ces segments, appelés cladodes ou raquettes, mesurent entre 30 et 50 cm de long, 15 à 30 cm de large et présentent une épaisseur variant de 1,5 à 3 cm [12] . Les cladodes jouent un rôle essentiel dans la photosynthèse et sont protégés par une couche de cutine cireuse, limitant ainsi la perte d'eau et les attaques des prédateurs. Leur texture fibreuse leur permet de retenir l'humidité, aidant ainsi la plante à survivre aux conditions chaudes et arides [13] . Les fleurs, situées en périphérie au sommet des cladodes, sont hermaphrodites et jaunes, passant au rouge avant que la plante ne vieillisse. Quant aux fruits, ce sont des baies charnues de forme ovoïde ou piriforme, munies d'épines, qui tendent à être verdâtres ou jaunes à pleine maturité [14] . La pulpe reste toujours juteuse et varie en couleur, pouvant aller du jaune-orangé au rouge ou au pourpre, parsemée de nombreuses petites graines [15] . Les propriétés bénéfiques de cette plante sont attribuées à ses graines, qui regorgent de vitamines et d'oligoéléments. De plus, c'est à partir de ces graines que l'on produit une huile très recherchée et demandée [16] . Il existe deux variétés de figuier barbarie, la variété inerme et la variété épineuse [17] .



Figure 1.3.Figuier de barbarie selon leur couleur

1.1.4 Composition chimique des grains:

Ces dernières années, les graines de cactus ont suscité un grand intérêt, entraînant de nombreuses études visant à caractériser leurs constituants, principalement pour évaluer leur valeur nutritive. Cependant, l'attention s'est principalement concentrée sur les huiles qu'elles contiennent [18] . Les graines de figue de Barbarie affichent des concentrations élevées en protéines, lipides, fibres, cendres et glucides [19] :

Tableau 1.1. Composition chimique des graines du figuier de barbarie [20]

Constituant	Pourcentages
Eau	5-6%
Huile	7-8.5%
Minéraux (Cendre)	1.3%
Lignine klason	18%
Protéines	11-12%
Celluloses	30%
Autres polysaccharides	27%

1.1.5 Domaine d'utilisation

1.1.5.1 Intérêt nutritionnel

Au Mexique, les jeunes cladodes sont appelés "Nopalitos" et sont considérés comme un légume traditionnel depuis des siècles. Ils peuvent être consommés frais ou cuits, de la même manière que des légumes verts [21] . Ils sont riches en glucides, protéines, vitamine C et bêta-carotène, les cladodes de cactus sont utilisés comme ingrédient dans divers plats, tels que les sauces, salades, soupes, ragoûts, boissons et desserts [22] [23]. Les fruits sont réputés pour leur teneur élevée en sucre, minéraux et vitamines. Ils peuvent être consommés frais, séchés, congelés, confits, ou transformés en jus concentré, en boisson alcoolisée, en confiture, ou en huile alimentaire extraite des graines [23] . Les fruits sont réputés pour leur teneur élevée en sucre, minéraux et vitamines. Ils peuvent être consommés frais, séchés, congelés, confits, ou transformés en jus concentré, en boisson alcoolisée, en confiture, ou en huile alimentaire extraite des graines.

Tableau 1.2. Produits et coproduits de fruits et de cladodes de figuier de barbarie[22] [23].

Produits		Coproduits
Fruits	Cladodes	Fruits et cladodes
Jus, nectar, pulpe, purée	Vinaigre Lacto-fermenté	Huile de grains
Confiture, gelée	Sucreries	Huile de la pulpe de fruit
Fruit	Confiture	Pigments de la peau
Sirop, édulcorant	Farine	Pigments de la pulpe
Bioéthanol, vin, "colonche"	Légume cuit	Fibres diététiques de mucilage de cladodes
Fruit conserve	Ethanol	
Fruit congelé	Peau comestible	
Jus concentré		
Poudre du jus séchée au vaporisateur		

1.1.5.2 Production de fourrage pour le bétail :

Dans les régions arides, les cactus sont utilisés depuis longtemps comme aliments pour le bétail. Leur production y est plus rentable que celle d'autres variétés fourragères comme le maïs et le sorgho. Les cactus servent également de réserve alimentaire pour le bétail en cas de sécheresse sévère [21]. Plusieurs pays, dont le Mexique, les États-Unis, le Brésil, le Pérou et le Chili, produisent des quantités significatives de raquettes de cactus comme aliment pour le bétail [24].

1.1.5.3 Production de carmin:

Le carmin, un colorant naturel d'un rouge carminé, est hautement prisé par les industries alimentaires et cosmétiques en raison de ses propriétés biochimiques [21].

1.1.5.4 Bio flocculant dans le traitement des eaux :

Une étude a exploré l'utilisation d'un nouveau flocculant naturel biodégradable dérivé du jus de cactus algérien dans un processus physico-chimique (coagulation-floculation)

pour traiter les eaux usées urbaines de la station de Ain El Beida Ahriche a Ferijoua dans la wilaya de Mila. Il a été teste aussi pour traiter les lixiviats issus du centre d'enfouissement technique de BOUGHERB dans la commune d'IBN Badis wilaya de Constantine. Les chercheurs (Arris et al) ont évalué l'efficacité de ce jus en le comparant à d'autres produits couramment utilisés dans le traitement des eaux usées [25] .

1.1.5.5 Usage médicinal :

Le figuier de barbarie est l'une des plantes les plus utilisées dans la médecine traditionnelle[26]. Les différentes parties du figuier de Barbarie sont utilisées à diverses fins thérapeutiques. Les fruits sont réputés pour soulager les coliques et les diarrhées. En Australie et en Afrique du Nord, les Napolitos sont utilisés pour traiter les diabètes non insulino-dépendants en raison de leur effet hypoglycémique. En Sicile, une infusion préparée avec les fleurs est utilisée pour traiter les troubles rénaux. Le mucilage extrait des raquettes contribue à réduire le taux de cholestérol total dans le sang. Les cladodes sont employés pour traiter les inflammations, et même des préparations à base de fleurs sont utilisées comme agents antidiurétiques [27].

1.1.5.6 Usage cosmétique :

Le secteur le plus demandeur de la figue de Barbarie est celui qui reconnaît la richesse nutritionnelle exceptionnelle des raquettes, des fruits et de leurs graines. Leur haute teneur en vitamines, notamment en vitamine E, ainsi qu'en oligo-éléments, contribue à accroître la popularité de ce fruit exotique aux vertus miraculeuses [28] .

Depuis des décennies, le figuier de Barbarie est prisé pour ses vertus cosmétiques par les femmes berbères et amérindiennes. Les femmes berbères utilisaient l'huile pour ses propriétés cicatrisantes et pour protéger leur peau contre le vent brûlant du désert [29]. Pour soigner leurs mains éprouvées par les travaux difficiles, les femmes indiennes fabriquent du savon et des onguents à base de mucilage de Nopal et de jus de tuna. Elles utilisent également ces préparations pour protéger leur visage des agressions du soleil [27] .

Aujourd'hui, le mucilage des raquettes est utilisé dans la fabrication de shampoings, d'assouplissants pour cheveux, de crèmes dermiques et de laits hydratants [30] . De plus, les extraits de la plante sont une alternative efficace à la graisse de baleine dans la préparation des crèmes et des pommades, particulièrement prisées pour leur effet antirides [18] .

Le figuier de Barbarie est utilisé pour lutter contre l'érosion hydrique et éolienne, grâce à sa résistance au feu, il peut également servir de barrière contre la propagation des incendies [31] . De plus, la présence de l'Opuntia favorise la régénération des sols épuisés par l'agriculture intensive, chaque partie de la plante constituant un excellent fertilisant [27].

De plus, le cactus est considéré comme une réserve fourragère et constitue une source alimentaire précieuse pendant les périodes de transition, comme l'automne, ainsi que durant les années de sécheresse [20] .

1.1.5.7 Usage environnemental :

Le figuier de Barbarie trouve son utilité dans la lutte contre l'érosion due à l'eau et au vent. Grâce à sa résistance au feu, il peut également être utilisé comme une barrière efficace pour limiter la propagation des incendies [31] . De plus, la présence de l'Opuntia est bénéfique pour restaurer la fertilité des sols appauvris par des pratiques agricoles intensives, car chaque composant de la plante offre des propriétés fertilisantes remarquables [27].

En outre, le cactus est reconnu comme une source de fourrage précieuse, offrant une alimentation supplémentaire pendant les périodes de transition telles que l'automne, ainsi que lors des années marquées par des conditions de sécheresse [20] .

1.2 Extraction de l'huile essentielle végétale des graines du figuier barbarie

Les techniques d'extraction des huiles végétales à partir de substances naturelles sont largement utilisées dans divers domaines industriels, notamment les secteurs pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire [32].

C'est dans ce contexte que ce travail a été entrepris, portant sur l'extraction de l'huile des graines de figuier de Barbarie à l'aide de solvants organiques, en utilisant la technique d'extraction par Soxhlet. L'objectif principal de cette étude est d'explorer les aspects quantitatifs et qualitatifs du procédé Soxhlet, pour l'extraction de l'huile des graines du figuier barbarie en réalisant une analyse expérimentale [32].

1.2.1 Techniques extractives

L'extraction solide-liquide est une opération fondamentale visant à extraire un ou plusieurs constituants d'un solide à l'aide d'un liquide. C'est le procédé utilisé pour l'extraction des huiles à partir de substances végétales [32]. Cette opération est utilisée

dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, de drogues, de teintures et de parfums, prenant des dénominations différentes selon le contexte [33].

La complexité de la structure du matériel végétal et la grande diversité des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarités, liens avec la structure, etc.) ont conduit à l'émergence d'un large éventail de technologies d'extraction [32] .

1.2.1.1 Méthodes Conventionnelles d'extraction des huiles végétales

1.2.1.1.1 Extraction par pressage mécanique

L'extraction par pression, également connue sous le nom de pressage, est un processus physique qui permet de séparer l'huile d'un produit composé de solides et de liquides. Cela se fait en appliquant une pression extérieure, impliquant une action mécanique de compression, pour séparer l'huile du solide résiduel [32] [34] [35].

Le pressage est recommandé pour l'extraction d'huile à partir de matières ayant une teneur élevée en huile (telles que les graines oléagineuses) avec une teneur en matière sèche [34].

A. Presses à vis

Les presses à vis sont employées pour un traitement continu des graines, que ce soit à froid ou à chaud [32]. Lors du pressage à chaud, la température se situe généralement entre 80 et 120°C [36].

De nos jours, les huileries industrielles utilisent des presses mono-vis continues pour les procédés d'expression, comme illustré dans la figure suivante. Ces presses se composent d'une vis sans fin installée dans un fourreau équipé de filtres à barreaux plus ou moins serrés [36]. La vis augmente progressivement de diamètre pour accroître la pression à la sortie des graines [36], tournant généralement à une vitesse lente. À l'extrémité du fourreau, un cône délimite un espace annulaire plus ou moins étroit par lequel est évacué le tourteau [36].

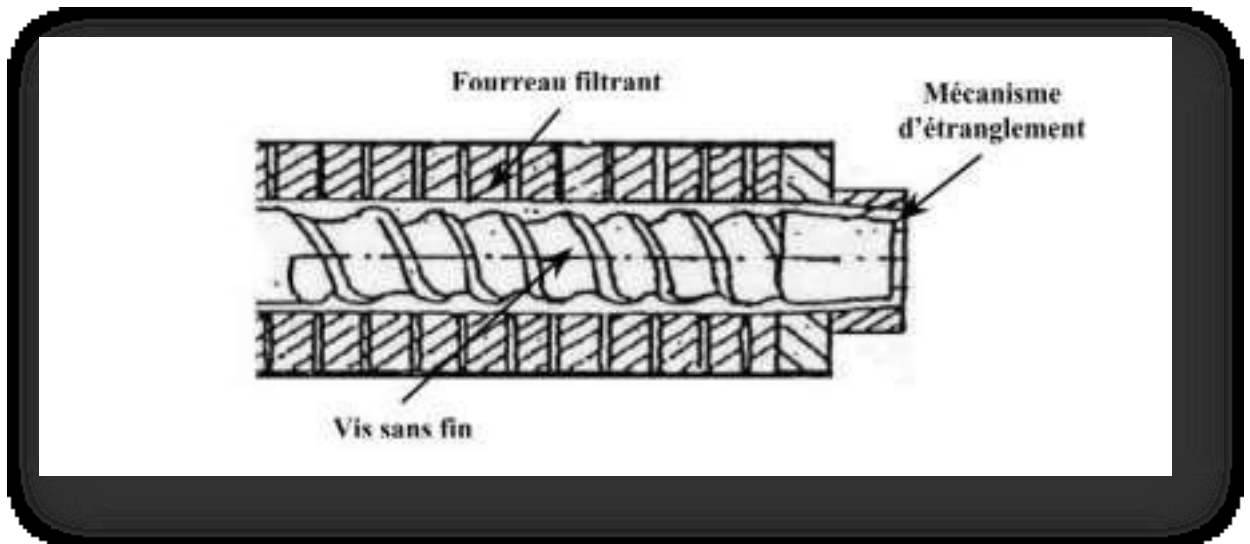
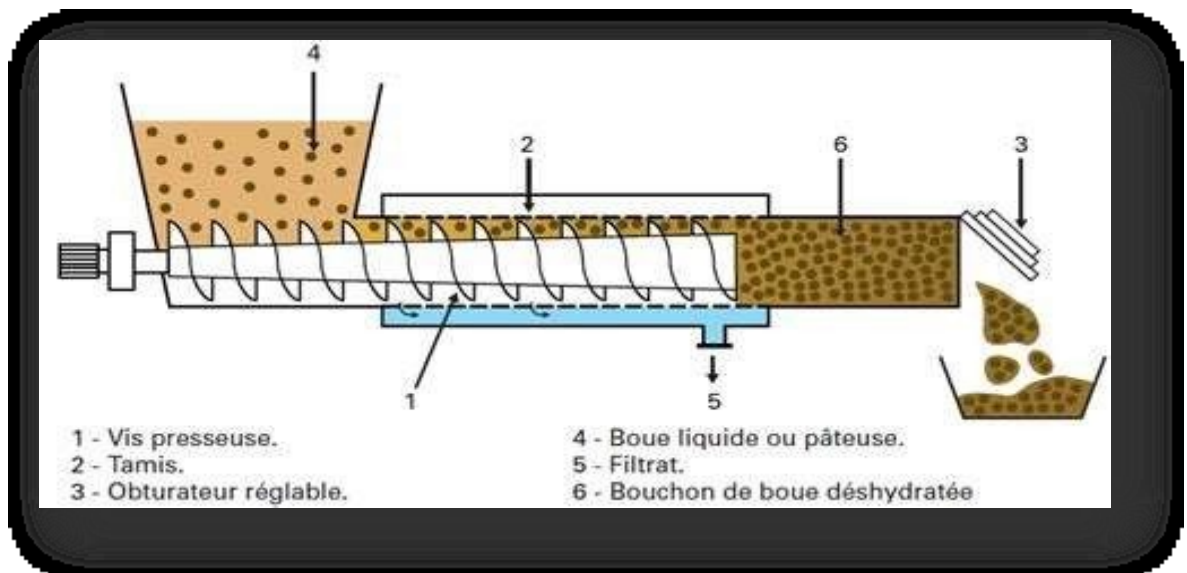


Figure 1.4.Schéma général de la presse mono-vis [34]



B. Presse hydraulique

À l'échelle industrielle, l'extraction dans la filière oléagineuse se fait de manière discontinue par pressage à froid à l'aide de presses hydrauliques [37]. Ces presses permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de 500 kg/cm^2 (environ 490,4 bars). Elles sont principalement utilisées pour des applications spécifiques et des productions presque artisanales [34] [38].

Cependant ce mode de pressage est limité à un certain type d'oléagineux (olives, cacao) [32].

Avantages

1. Il s'agit d'un procédé simple qui génère une huile extrêmement pure, exempte de toute substance chimique [39].
2. Le pressage est plus sûr sur le plan de la sécurité alimentaire, car il repose sur une action mécanique plutôt que sur l'utilisation de substances étrangères aux aliments, comme les solvants organiques dérivés des produits pétroliers [39].
3. Le pressage est considéré comme une méthode d'extraction à sec, réduisant l'oxydation et offrant ainsi une saveur plus stable[38].

Inconvénients

1. Moins efficace en termes de rendement que l'extraction par solvants organiques [39].
2. La maintenance et l'entretien doivent être réalisés régulièrement [38].
3. Il demande une formation approfondie, entraînant des coûts de main-d'œuvre élevés, et sa rentabilité est inférieure à celle des méthodes actuelles [38].

Cependant, le pressage présente des limites mécaniques évidentes : au-delà d'un certain point, l'augmentation de la pression appliquée ne produit plus d'extraction notable, atteignant ainsi une limite technique ou économique [40].

1.2.1.1.2 Extraction par solvants organiques

L'extraction par solvant organique des huiles végétales est une opération d'extraction solide-liquide [2], qui regroupe diverses méthodes visant à faire interagir la matière première avec un solvant approprié pour dissoudre ses composants solubles [40]. Les solvants les plus couramment utilisés sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, et moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. Le solvant choisi doit être autorisé et stable face à la chaleur, la lumière et l'oxygène. De plus, il doit avoir une température d'ébullition basse pour faciliter son élimination et ne doit pas réagir chimiquement avec l'extrait [41].

Les méthodes les plus couramment utilisées comprennent l'extraction par Soxhlet, la macération, la percolation, l'infusion et la décoction. Elles reposent toutes sur l'interaction entre le solvant et le matériau solide pour former le composé solvant-soluté [11].

A. Extraction par Soxhlet

Cette méthode est réalisée à l'aide d'un appareil de Lickens-Nickerson ou d'un Soxhlet [42], ce dernier étant nommé d'après son inventeur, Franz Von Soxhlet [39]. Il est

spécifiquement conçu pour l'extraction continue solide-liquide [43], où la matière végétale est épuisée avec un solvant [44] (5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire), porté à ébullition, puis condensé dans le réservoir à siphon contenant le solide à extraire dans une cartouche de papier épais. Le contact entre le solvant et le produit à extraire se produit pendant l'accumulation de solvant dans le réservoir, puis lorsque le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce processus peut être répété plusieurs fois, en fonction de la facilité avec laquelle le produit se diffuse dans le solvant [43].

Avantages

1. Surpasse en efficacité les autres méthodes conventionnelles d'extraction, sauf lorsqu'il s'agit d'extraire des composés thermolabiles [40].
2. C'est une méthode simple et pratique qui permet de répéter le cycle d'extraction avec du solvant frais indéfiniment jusqu'à ce que le soluté soit entièrement épuisé dans la matière première [39]. De plus, il n'est pas nécessaire de filtrer après l'extraction. De surcroît, la méthode Soxhlet est très simple et économique [45].
3. L'échantillon est rapidement exposé à une nouvelle portion de solvant frais, favorisant ainsi le transfert vers le solvant [46].

Inconvénients

1. La consommation élevée de solvant, entraînant à la fois des pertes économiques et des préoccupations environnementales [46].
2. Après l'extraction, cette méthode implique une phase d'évaporation supplémentaire [47].
3. L'extraction nécessite un temps relativement prolongé [46].
4. La quantité de matrice végétale est restreinte par les dimensions de la cartouche utilisée [48].
5. Il n'est pas possible d'accélérer le processus en agitant [46].
6. L'utilisation de solvants organiques comporte le risque de former des artefacts et peut entraîner une contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficiles à éliminer[49].
7. Il existe un risque de dégradation thermique de certains composés en raison d'une surchauffe locale si la matière végétale contient des composés thermolabiles [46].

B. Infusion

Il s'agit d'une technique d'extraction par immersion de la matière végétale dans un liquide porté initialement à ébullition, puis refroidi. Après cette étape, le produit est filtré pour obtenir un infusé [22]. Cette méthode est appropriée pour extraire les parties délicates ou finement hachées des plantes telles que les fleurs, les feuilles, les graines, les écorces et les racines, qui contiennent des composants volatils ou thermolabiles comme les huiles essentielles[50].

Avantages

Une méthode d'extraction solide-liquide simple, généralement réalisée avec de l'eau ou de l'alcool comme solvant [4].

Inconvénients

1. L'extrait peut contenir des résidus toxiques des solvants organiques [51].
2. Elle se distingue par des rendements pratiquement bas[52].

C. Macération

Il s'agit d'une infusion à froid dans un solvant [42], réalisée en mettant la matière végétale en contact avec un liquide quelconque à température ambiante, afin d'extraire les espèces chimiques solubles dans le liquide [39].

La macération peut être réalisée dans un récipient fermé, protégé de la lumière, et parfois conservée au réfrigérateur. Cette méthode peut prendre environ de 4 à 10 jours. Ainsi, l'opération est généralement prolongée et le rendement est souvent modeste [42].

Avantages

1. La macération représente la méthode d'extraction la plus simple et économique [44].
2. La transition de la préparation des macérats en laboratoire vers une échelle de production est aisée, avec peu de variations dans les paramètres opérationnels [47].
3. Aucun chauffage du matériau végétal n'est requis, permettant ainsi l'extraction des composés thermolabiles par ce procédé [47].
4. L'efficacité peut être accrue en introduisant des mécanismes d'agitation comme un agitateur magnétique ou un homogénéisateur [47].

Inconvénients

1. La contamination bactérienne du produit final peut survenir en raison de l'absence d'ébullition lors du processus[53].
2. Le processus d'extraction requiert des filtrations successives, ce qui peut entraîner une perte de solvant, ce qui n'est pas économiquement avantageux [47].
3. Il peut y avoir la présence de résidus de solvants organiques, présentant divers degrés de toxicité [32].

D. Décoction

Cette méthode est appropriée pour extraire des matières végétales dures ou très dures telles que le bois, l'écorce et les racines. Elle implique la cuisson des plantes fraîches ou séchées dans des solvants pendant une durée de 3 à 20 minutes [54].

Avantages

1. La technique était si simple, avec des outils, des matériaux et des méthodes de chauffage rudimentaires, que l'extraction était plus le fruit du savoir-faire artisanal que de la science à cette époque[55].

Inconvénients

1. Il existe un risque de contamination due aux solvants organiques[56].

E. Percolation

Ce procédé implique le passage d'un solvant, généralement chauffé à haute température (bien qu'un solvant chaud ou froid puisse être utilisé), à travers un lit de solides finement divisés [42] [47].

Dans cette méthode, l'échantillon est laissé dans le percolateur pendant une période allant jusqu'à 24 heures (pouvant être répétée jusqu'à trois fois). Les matériaux élués sont ensuite collectés et regroupés. Ce processus est particulièrement adapté à une extraction exhaustive, où tous les constituants solubles sont complètement éliminés d'un matériau végétal broyé [47].

La percolation est habituellement réalisée sous forme de processus discontinu, plutôt que continu [47].

Avantages

1. l'extraction est de courte durée [47].
2. Méthode économique [57].
3. Elle demande peu de manipulations [47].
4. Elle n'entraîne aucune dégradation thermique [58].

Inconvénients

1. Cette méthode ne convient pas à l'extraction de poudres très fines, de résines ou de poudres qui produisent un éluant visqueux [47].
2. Il y a un risque de contamination par les solvants organiques[59].

1.2.1.2 Méthodes innovantes d'extraction des huiles végétale**1.2.1.2.1 Extraction assistée par micro-ondes**

L'extraction assistée par micro-ondes implique de chauffer le solvant d'extraction (qu'il soit de l'eau ou un solvant organique) en le mettant en contact avec la matière végétale sous l'énergie des micro-ondes, assurant ainsi un chauffage uniforme [60]. C'est l'utilisation d'émissions de micro-ondes pendant une extraction avec un solvant organique [37].

Effectivement, dans ce processus, c'est le produit lui-même qui agit comme source de chaleur ; la chaleur se propage de l'intérieur vers l'extérieur, contrairement au chauffage traditionnel. Ainsi, il n'est plus nécessaire de chauffer le récipient, car le matériau végétal est chauffé directement [60].

L'objectif est de perturber ou de modifier l'arrangement des cellules végétales ou des molécules ciblées (telles que les huiles) en augmentant la pression au-delà de leur capacité d'expansion. Cette forte pression provoque la rupture des structures, permettant ainsi la libération et la dissolution du soluté dans le solvant utilisé [37].

Le choix du solvant pour une extraction assistée par micro-ondes dépend de ses propriétés, telles que son affinité ou sa solubilité avec le soluté, ainsi que de sa capacité à résister aux émissions d'ondes par absorption. Les solvants les plus couramment utilisés sont généralement polaires et aptes à être chauffés par micro-ondes, tels que l'éthanol, le méthanol et l'eau [37].

La température joue un rôle crucial dans ce processus d'extraction et peut augmenter considérablement le rendement [37].

A. Avantages

1. Ce procédé est vu comme une innovation dans l'extraction, offrant des économies d'énergie significatives [60].
2. L'investissement initial est minimisé [41].
3. Ce procédé représente une intensification des extractions liquide-solide, accélérant la cinétique d'extraction, améliorant le rendement, réduisant la quantité de solvant nécessaire et simplifiant les étapes du processus [37].
4. Les dégradations thermiques et hydrolytiques sont réduites au minimum [41].
5. Ce procédé suscite un vif intérêt dans le domaine de la recherche et offre un potentiel pour réduire la durée d'extraction [61].
6. Cette méthode est considérée comme respectueuse de l'environnement (technologie verte) [41].

B. Inconvénients

1. La température de fonctionnement de cette méthode est généralement élevée (100 à 150 °C), ce qui peut poser des défis lors de l'extraction des composants thermolabiles [46].
2. Faible rendement lorsque les solutés ou les solvants sont apolaires [61].
3. Les risques de dégradation thermique des produits finis limitent la plage de température opératoire [62].
4. Une étape ultérieure de filtration ou de centrifugation est nécessaire pour éliminer les résidus solides de l'extrait [46].

1.2.1.2.2 Extraction assistée par ultrasons

Les ultrasons représentent des ondes sonores capables de se propager à travers différents types de matériaux et de créer des cycles alternants d'expansion et de compression. Cette expansion peut engendrer la formation de bulles de liquide à l'intérieur du matériau, ayant un impact sur sa surface [37].

En pratique, la matière première est immergée dans de l'eau ou dans un solvant tout en étant exposée aux ultrasons [32]. Les ondes sonores induisent des vibrations mécaniques dans le mélange. À travers les cycles d'expansion et de compression, les bulles créées se développent puis se rétractent [63].

Les mécanismes d'extraction impliquent deux phénomènes physiques : d'une part, les molécules peuvent traverser la paroi cellulaire par simple diffusion ; d'autre part, le contenu des cellules peut être extrait après la destruction des parois cellulaires, permettant ainsi de récupérer tous les composés d'intérêt [64].

L'effet des ultrasons sur le rendement et la vitesse d'extraction peut dépendre de la nature de la matrice de la matière végétale [65].

A. Avantages

1 Cette méthode offre un rendement d'extraction élevé, améliore la cinétique d'extraction et réduit le temps nécessaire pour extraire les composés [65]. Elle est trois fois plus rapide qu'une extraction simple par solvant [64].

2 De plus, elle représente une adaptation de l'extraction par solvant organique [65].

3 tout en étant considérée comme une technique alternative peu coûteuse [65].

4 Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite peu de solvant et d'énergie [64].

B. Inconvénients

1. Pendant le processus, il n'est pas possible de remplacer le solvant utilisé [32].

2. La filtration et le rinçage après l'extraction représentent les étapes les plus contraignantes [46].

1.2.1.2.3 Extraction par fluide supercritique

L'état supercritique se caractérise par l'absence d'une interface claire entre l'état liquide et l'état gazeux, ce qui confère au fluide supercritique un comportement intermédiaire entre ces deux états. Cet état est atteint au-dessus de certaines températures et pressions critiques spécifiques [66] [46].

Les fluides supercritiques présentent des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz, telles que la viscosité, la diffusivité, la solubilité, la densité, et le pouvoir solvant, qui varient significativement avec les changements de pression et de température. Ils permettent de surmonter des obstacles technologiques, d'optimiser les procédés de fabrication de matériaux, et de proposer des solutions respectueuses de l'environnement par rapport aux méthodes conventionnelles [67].

L'extraction par fluide supercritique (EFSC) est l'une des premières applications de cette technologie. Elle gagne en importance par rapport aux techniques conventionnelles

pour l'extraction de composés à partir de matrices solides [66]. Le CO₂ supercritique (CO₂-SC) est le fluide le plus utilisé Car :

- Sa diffusivité est élevée, tandis que sa viscosité et sa tension de surface sont faibles[68].
- Il s'agit d'un solvant respectueux de l'environnement, non toxique, non polluant et non inflammable[69].
- Il est largement disponible à haute pureté et à un coût abordable[70].
- Il est produit en grande quantité comme sous-produit de divers processus tels que la fermentation, la combustion et la synthèse d'ammoniac [46].
- Le dioxyde de carbone supercritique est particulièrement intéressant comme solvant pour le traitement des produits sensibles à la chaleur en raison de sa température critique (31,1°C) proche de la température ambiante (25°C) [71].

L'extraction par CO₂ supercritique implique de comprimer le dioxyde de carbone à une pression et une température supérieures à son point critique ($P = 72,8$ bars et $T = 31,1$ °C). À l'état supercritique, le CO₂ n'est ni liquide ni gazeux, ce qui lui confère une excellente capacité d'extraction. Cette capacité peut être ajustée en modifiant les températures et les pressions de traitement[72].

Comme toute extraction conventionnelle, le processus par CO₂ supercritique, comprend deux étapes principales : l'extraction suivie de la séparation. Le CO₂ supercritique est mis en contact avec la matière végétale pour en extraire les composants. Ensuite, une étape de séparation entre l'extraire et le gaz CO₂ est appliquée [37].

A. Avantages

1. Ce procédé offre une grande flexibilité, permettant de contrôler le pouvoir solvant et donc la sélectivité du fluide supercritique en ajustant les conditions de température et de pression[67] [46] .
2. L'extraction supercritique est généralement plus rapide et de durée plus courte par rapport aux méthodes conventionnelles [46].
3. Cette technique élimine le besoin de 6 procédures coûteuses de purification de l'extraire par élimination des solvants, car il suffit de réduire la pression pour les éliminer [73].
4. Ces procédés n'ajoutent pas d'impact supplémentaire en tant que gaz à effet de serre [46].

5. Les températures d'extraction sont basses dans le cas du dioxyde de carbone, ce qui est non agressif pour les composants les plus fragiles [73].

B. Inconvénients

1. Un inconvénient majeur est le coût plus élevé en investissement par rapport aux procédés conventionnels [74].

2. Cette technologie nécessite une consommation d'énergie significative pour maintenir les pressions et les températures requises lors des différentes étapes d'extraction (extraction, séparation et recyclage du solvant) [46].

2. Valorisation des résidus de l'extraction des huiles végétales

Les résidus issus de l'extraction des huiles végétales peuvent être classés en deux catégories principales:

2.1 Résidus solides

- **Tourteaux :** Ce sont les restes solides des graines après extraction de l'huile. Ils sont riches en protéines et fibres.

- **Fibres:** Des éléments non solubles qui restent après l'extraction de l'huile.

- **Coques:** Les enveloppes des graines ou des fruits oléagineux.

2.2 Résidus liquides

- **Eaux de végétation:** Les liquides résultant du processus d'extraction, souvent chargés en matières organiques.

- **Margines:** Résidus liquides spécifiques à l'extraction d'huile d'olive, riches en composés organiques et minéraux.

2.3 Composition des résidus

2.3.1 Résidus solide

- **Protéines:** Importante source de nutrition pour l'alimentation animale.

- **Fibres:** Utilisées pour améliorer la texture et la valeur nutritionnelle des produits alimentaires.

- **Lipides résiduels:** Petites quantités d'huiles restantes.

- **Minéraux:** Éléments nutritifs essentiels pour diverses applications.

2.3.2 Résidus liquides

- **Composés organiques:** Incluent des sucres, des acides gras libres, et des polyphénols, potentiellement valorisables pour leurs propriétés antioxydants.
- **Minéraux:** Importants pour l'agriculture et la production de biofertilisants.
- **Eau:** Peut être traitée et réutilisée.

2.4 Enjeux de la valorisation des résidus

La valorisation des résidus de l'extraction des huiles végétales présente de multiples enjeux :

- **Enjeux environnementaux:** Réduction de la quantité de déchets générés, limitation de l'impact environnemental lié à l'élimination des déchets, valorisation des ressources naturelles.
- **Enjeux économiques:** Création de nouvelles filières de valorisation, génération de revenus supplémentaires pour les acteurs de la filière, contribution à l'économie circulaire.
- **Enjeux sociétaux:** Amélioration de la sécurité alimentaire, création d'emplois, développement de bioproduits innovants.

2.5 Principales filières de valorisation

De nombreuses filières de valorisation existent pour les résidus de l'extraction des huiles végétales :

- **Production d'énergie:** Biocombustibles (biogaz, biodiesel), cogénération (chaleur et électricité).
- **Alimentation humaine et animale:** Tourteaux comme source de protéines pour l'alimentation animale, extraction d'huile résiduelle pour l'alimentation humaine ou animale.
- **Agrochimie:** Biofertilisants, amendements pour sols.
- **Matériaux biosourcés:** Bioplastiques, matériaux de construction, composites.
- **Produits chimiques fins:** Biomolécules à haute valeur ajoutée (nutraceutiques, cosmétiques, etc.).

2.6 Défis et perspectives

La valorisation des résidus de l'extraction des huiles végétales est un domaine en pleine expansion, mais il reste encore de nombreux défis à relever :

- Développement de technologies de valorisation plus performantes et durables.
- Amélioration de la connaissance de la composition et des propriétés des résidus.
- Optimisation des procédés de valorisation pour minimiser les impacts environnementaux.
- Sensibilisation des acteurs du secteur agroalimentaire et des pouvoirs publics à l'importance de la valorisation des résidus.

La valorisation des résidus de l'extraction des huiles végétales est un enjeu majeur pour l'industrie agroalimentaire. Elle présente un fort potentiel pour une gestion plus durable et valorisante de ces coproduits agroindustriels, tout en contribuant à la préservation de l'environnement et à la création de valeur. Les recherches et les innovations dans ce domaine devraient permettre de développer de nouvelles filières de valorisation créatrices de valeur et d'emplois.

3. La pollution de l'eau :

3.1 Définition

Après l'air, l'eau est la ressource la plus vitale pour la vie humaine sur Terre. Elle se présente sous forme d'eau de surface, comme les rivières, les lacs et les mers, ainsi que d'eau souterraine.[75].

La pollution de l'eau se réfère généralement à l'introduction ou à la présence de substances nocives ou inacceptables en quantités suffisantes pour altérer les indices de qualité de l'eau naturelle [76]. La pollution de l'eau douce, notamment par l'eutrophisation, l'acidification et la contamination des eaux souterraines, réduit sa pureté [77].

3.2 Sources de pollution de l'eau

En général, les eaux souterraines sont moins susceptibles d'être polluées que les eaux de surface [78].

Il existe deux catégories de pollution des eaux :

- Les pollutions naturelles
- Les pollutions dues aux activités humaines: domestique, industrielle ou agricole

3.2.1 Les pollutions naturelles

Ce phénomène peut résulter d'une éruption volcanique, de déversements sous-marins d'hydrocarbures, ou encore de l'interaction de l'eau avec des gisements minéraux. Ce processus de dissolution ou d'érosion conduit à des concentrations anormales de métaux lourds.

3.2.2 Les pollutions dues aux activités humaines

3.2.2.1 La pollution domestique

Elle inclut les eaux vannes (WC), les eaux ménagères issues des cuisines et des salles de bains, contenant des graisses, du savon, des détergents, ainsi que les eaux usées évacuées par les systèmes de collecte.

3.2.2.2 La pollution industrielle

Elle présente une variété très étendue qui est influencée par l'activité industrielle. Ainsi, elle peut contenir diverses substances telles que des matières organiques, des graisses, des hydrocarbures, des métaux, des acides, des produits chimiques variés et même des matières radioactives[67].

3.2.2.3 La pollution agricole

L'utilisation croissante de produits chimiques et organiques en agriculture, particulièrement dans les sols déficients en éléments nutritifs, est la principale source de la pollution diffuse des ressources en eau. Cet aspect, au cœur de notre étude, fera l'objet d'un développement détaillé tout au long de ce chapitre.

La pollution agricole peut se présenter sous les deux modes de pollution précédemment citées :

- La pollution diffuse se caractérise par une altération de la qualité de l'eau à l'échelle d'un territoire entier, résultant des rejets agricoles dispersés et non concentrés en un point spécifique de ce territoire.
- La pollution ponctuelle se réfère à des rejets de polluants en quantités réduites, mais de manière récurrente. Ce type de pollution présente un défi de contrôle en raison de sa connexion à de multiples sources [79].

À l'échelle nationale, la répartition relative des divers secteurs est estimée à 50% pour l'agriculture, 35% pour les rejets urbains et 15% pour l'industrie. Ces proportions

fluctuent en fonction des types de polluants, avec une part plus importante attribuée à l'industrie pour certains polluants toxiques, par exemple.

3.3 Principaux polluants de l'eau

3.3.1 Les polluants biologiques

Les déversements contenant des substances organiques entraînent une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur. Si ces déversements sont excessifs, ils peuvent provoquer la mort des poissons par manque d'oxygène, ce qui est connu sous le terme d'asphyxie [80]. La pollution d'origine organique a également des répercussions sur la qualité des eaux utilisées à des fins de consommation humaine [81].

3.3.2 La pollution par les matières en suspension :

Les matières en suspension par leur effet obscurcissant, présentes dans les eaux diminuent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau [82]. Les organismes vivants peuvent alors manquer d'oxygène [83]. En outre, les particules en suspension donnent aux cours d'eau une apparence sale et trouble, ce qui peut perturber les poissons et même entraîner leur mortalité en obstruant leurs branchies. De plus, elles contribuent à l'envasement des cours d'eau, posant ainsi des problèmes d'entretien, et le colmatage des zones de reproduction des poissons perturbe leur cycle de reproduction [82].

3.3.3 La pollution toxique :

Même en quantités minuscules, certaines substances présentes dans les déchets industriels peuvent poser un risque pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, que ce soit lors de la baignade ou de l'ingestion [82]. Les polluants toxiques peuvent être divisés en deux catégories en fonction de leur source : d'une part, les substances minérales telles que les métaux ou les métalloïdes (comme le mercure, le cadmium, le plomb, l'arsenic), et d'autre part, les substances organiques d'origine synthétique, comprenant les dérivés nitrés, entre autres [84].

3.3.4 La pollution azotée et phosphorée :

Une élévation du niveau de pollution azotée entraîne généralement une prolifération excessive d'algues et de plantes dans l'environnement aquatique, ainsi qu'une consommation accrue de l'oxygène dissous, ce qui conduit à une détérioration de l'écosystème aquatique, phénomène connu sous le nom d'eutrophisation. De plus, cette augmentation de la pollution azotée l'impact industriel ne représentant qu'une infime

proportion, environ 1%, des nitrates. Le phosphore est également un facteur contribuant à la prolifération des algues [82].

3.3.5 La pollution microbiologique:

Elle se réfère à la présence d'agents pathogènes dans l'eau, qui peuvent être nocifs pour les êtres humains ou la vie aquatique [85]. Elle est généralement issue de déversements directs d'eaux usées non traitées, telles que les eaux usées domestiques, ou de déchets animaux tels que le lisier. Dans les régions les plus sensibles, comme les zones de collecte e coquillages, un traitement spécifique des effluents est essentiel [86].

Remarque: Ces divers types de pollution peuvent être interconnectés : par exemple, une pollution azotée ou phosphorée peut conduire à une pollution organique par le processus d'eutrophisation, entraînant la formation de particules organiques et pouvant avoir des effets toxiques [87].

3.3.6 La pollution par les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans divers domaines, dont voici quelques-uns des plus essentiels [88] :

- Dans l'industrie textile, de la fourrure et du cuir, ils servent à teindre les tissus et les peaux.
- Pour la préparation des couleurs à la chaux utilisées en pré-coloration et en enduits sur les bâtiments.
- Dans l'industrie des matières plastiques, ils sont utilisés comme pigments.
- Dans l'industrie pharmaceutique, les colorants sont employés dans la coloration de certains produits.
- Dans l'industrie cosmétique, ils interviennent dans la fabrication de maquillages et de produits de soins.
- Pour la coloration des denrées alimentaires dans l'industrie agroalimentaire.
- Ils sont utilisés dans diverses industries pour teinter des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie, pour les encres et la coloration du papier.

3.4 Impact sur la santé humaine

Les colorants peuvent avoir des effets néfastes sur la santé en raison de leurs capacités potentielles, telles que [89]:

- Leur capacité à être mutagènes ou à contenir des substances cancérigènes.

- Leur capacité à affecter le système nerveux.
- Leur capacité à inhiber certains enzymes.

3.5 La gestion des effluents pollués:

Les effluents sortant d'un établissement peuvent avoir trois destinations :

1. Ils peuvent être déviés vers l'environnement après avoir été traités par une station d'épuration autonome (SEA) intégrée à l'usine [90].
2. Ils peuvent être acheminés vers le réseau d'assainissement qui les conduit généralement à une station d'épuration collective urbaine STEP (la situation la plus courante) [91].
3. Ils peuvent être acheminés vers le réseau d'assainissement, où ils sont traités dans une station d'épuration industrielle avant d'être rejetés dans l'environnement naturel [90].

En général, l'effluent est soumis à un prétraitement rudimentaire au préalable [90].

Cependant, le raccordement à une station urbaine soulève la question du transfert de responsabilité vers la collectivité et peut entraîner des défis techniques liés à la variation des débits entrants dans la gestion de la station. Une alternative est l'épandage sur les sols agricoles, conformément au principe de la fertilisation raisonnée, souvent à travers un réseau de canalisations [90].

Le recours à une station d'épuration, quelle que soit sa nature, conduit à la formation d'un sous-produit chargé en substances polluantes : les boues. Celles-ci peuvent être épandues, traitées, mises en décharge ou bien incinérées [90].

4. Le cristal violet

4.1 Définition :

Les violets de méthyle sont des composés organiques faisant partie de la famille des triphénylméthanes. Ils sont principalement employés comme colorants dans l'industrie textile et dans la peinture. [12].

4.2 Propriétés physico-chimiques

Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.3. Propriétés physico-chimique

Formule brut	C ₂₅ H ₃₀ ClN
Synonyme	Basic violet 3; chlorure de méthylrosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407.97
État physique	Poudre
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	4
Odeur	Inodor
Point de fusion (°C)	205
PH	2,0
2,0 Inflammabilité, explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

4.3 STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTAL

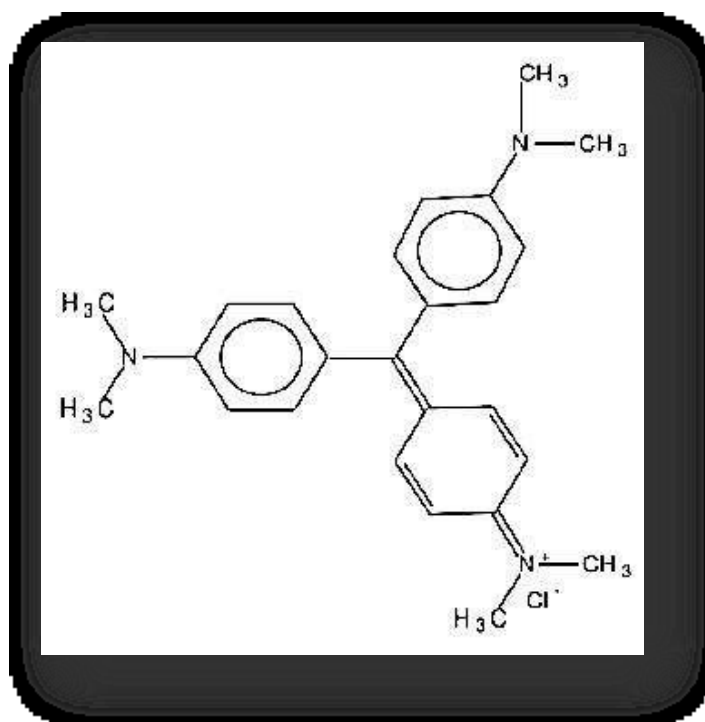


Figure 1.5 .Structure chimique du violet cristal

4.4 PROPRIETES ACIDO-BASIQUE

Selon le pH du milieu, la molécule de violet cristal peut se trouver dans deux états : ionisé ou non ionisé. Son comportement selon le pH est représenté dans le tableau suivant :

Tableau 1.4. Propriétés acido-basique

Forme acide jaune	Zone de virage pH 0.0 à 1.8	Forme basique Bleu-violet
-------------------	--------------------------------	------------------------------

4.5 Utilisation de violet cristal

Le violet cristal possède des propriétés antifongiques, antimycosiques et antiseptiques lorsqu'il est utilisé dans notre corps, et il est également employé comme traitement pour divers problèmes de peau et de santé bucco-dentaire. Ses applications comprennent :

- Soins des aphtes
- Traitement des plaies
- Gestion des brûlures
- Teinture capillaire
- Autres applications signalées.

4.6 Toxicité de violet cristal

Voici une liste de diverses formes de toxicité associées à une substance :

- Toxicité aiguë
- Toxicité pour la reproduction
- Corrosion ou irritation cutanée
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles après une exposition unique
- Lésions oculaires graves ou irritation oculaire
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles après une exposition répétée
- Sensibilisation respiratoire ou cutanée
- Mutagénicité sur les cellules germinales
- Potentiel cancérigène
- Danger en cas d'aspiration

4.7 Les techniques de traitement des effluents colorés.

Le traitement des effluents industriels, en particulier ceux contenant des colorants, n'est plus considéré comme un choix, mais comme une obligation légale encadrée par les lois et normes des pays. Parallèlement, c'est également une responsabilité morale envers la population et l'environnement. Les méthodes de traitement sont nombreuses et variées. Les procédés les plus couramment utilisés, en mettant en évidence à la fois leurs avantages et leurs limites en ce qui concerne le traitement des colorants[92] sont : le traitement biologique, les systèmes membranaires, la coagulation floculation, les procédés d'oxydation avancées, l'échange d'ions, et l'adsorption

Avec la multiplication constante des micropolluants dans les eaux brutes, il semble de plus en plus nécessaire d'utiliser des procédés d'adsorption afin de purifier davantage les eaux destinées à la distribution [93]

Dans cette étude nous tentant de valoriser les sous-produits de l'extraction des graines de figuier barbarie en biosorbant en vue de la mise en place un filtre innovant multicritères. Dans ce contexte une revue bibliographique sur l'adsorption s'avère nécessaire.

5. L'adsorption :

L'adsorption est une méthode de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) contenant des composés organiques ou inorganiques et une phase solide appelée adsorbant [94]. Ce processus est fréquemment employé dans une grande diversité de domaines pour la purification des liquides [94]. L'adsorption en phase liquide, employée principalement en fin de traitement des eaux résiduaires, vise à éliminer les composés organiques peu ou non biodégradables responsables de la DCO "dure", souvent à l'origine de la coloration. Pendant de nombreuses décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les adsorbants principaux, voire exclusifs, utilisés dans les différentes étapes de traitement des eaux.

Le charbon actif offre de multiples avantages : il permet de supprimer une grande variété de polluants, comprenant divers types de colorants, ainsi que d'autres contaminants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les PCB, les détergents, et aussi les composés responsables des altérations du goût et des odeurs [94].

5.1 Notion de sorption:

Le terme sorption désigne tout processus à l'interface solide-liquide qui entraîne un changement de phase d'un soluté ou modifie la surface en raison de la présence d'un soluté ou de son environnement. Les différents mécanismes de sorption incluent [94] :

- Échange d'ions.
- Complexations de surface.
- Précipitation en surface.
- Absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide) .
- Diffusion à travers la phase solide.
- Adsorption.

5.2 Différents type d'adsorption :

5.2.1 L'adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique est un processus réversible qui découle des forces d'attraction intermoléculaires entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [94]. Dans ce contexte, l'énergie de liaison entre les molécules adsorbées et la surface est de magnitude similaire à l'énergie de condensation de l'adsorbat [94]. Ces liaisons ne conduisent généralement pas à des modifications de la structure interne des molécules ou des atomes impliqués [94]. Elles sont principalement le résultat de forces d'attraction de dispersion, issues de dipôles instantanés générés par des fluctuations rapides dans les nuages électroniques des molécules, ainsi que de forces répulsives dues à l'interpénétration des nuages électroniques [94]. De plus, ce processus ne requiert pas une énergie d'activation significative, avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 Kcal/mole[94].

5.2.2 L'adsorption chimique (chimisorption) :

Il est produit par des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Cela entraîne la formation de liaisons ioniques, covalentes ou électroniques entre la surface du solide et des molécules adsorbées du même type qui lient les atomes de la molécule. Dans ce cas, les molécules chimisorbées ne peuvent plus se déplacer librement à la surface. L'énergie requise pour la chimisorption est supérieure à celle pour l'adsorption physique et est comparable à l'énergie des réactions chimiques. (80kJ/mol ou plus) [94].

L'adsorption chimique requiert souvent une énergie d'activation et tend à être un processus irréversible, entraînant une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas s'accumuler au-delà d'une monocouche. Ce type d'adsorption concerne uniquement les molécules directement liées au solide [95].

Tableau 1.5. différences entre l'adsorption physique et chimique [96].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Élevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La desorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Énergie d'activation	Non appreciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

5.3 Description du mécanisme d'adsorption :

Le taux d'adsorption global dans un adsorbant cohésif à structure double poreuse est limité par quatre étapes :

5.3.1 Transfert de masse externe (résistances de surface)

Les molécules doivent surmonter la couche limite autour de la particule adsorbante pour atteindre la surface de la particule adsorbante. Le transport de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du liquide au sein du lit d'adsorption [94].

5.3.2 Transferts de masse internes macroporeux:

Les molécules se propagent de la surface de la particule vers le centre à travers les mégaspores qui se forment entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts se produisent généralement en phase liquide. Le transfert de masse macroporeux se produit à

l'échelle macroscopique des particules adsorbantes. Dans les systèmes liquides, la limitation cinétique est essentiellement due à la diffusion moléculaire lorsque la taille des molécules est très petite par rapport à la taille des pores[94].

5.3.3 Transferts de masse internes microporeux;

Les molécules adsorbées diffusent à travers le réseau microporeux par un mécanisme de processus activé (saut de molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) [97].

5.3.4 Cinétique d'adsorption intrinsèque

Les molécules s'adsorbent sur les surfaces à un rythme fini. Il est généralement admis que la cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide dans les systèmes de physisorption et que la cinétique d'adsorption globale n'est limitée que par les processus de transport [94].

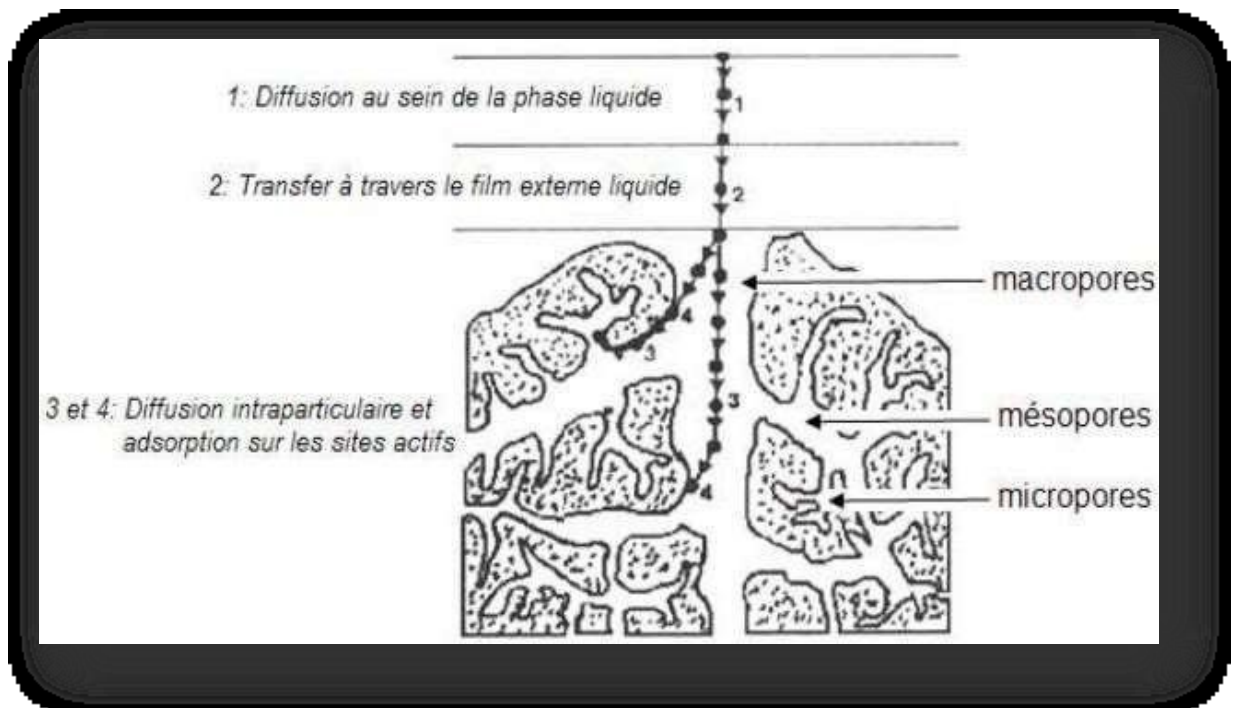


Figure 1.6 .Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

5.3.5 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption de gaz sur des solides vise généralement à fournir des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide. La représentation la plus couramment utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption. Cela donne la quantité de gaz adsorbée par un solide à température constante en fonction de la pression d'équilibre du gaz. C'est une source importante d'informations thermodynamiques

sur les interfaces gaz-solide. La plupart des isothermes peuvent être classées en cinq types selon leur apparence. Néanmoins, il est possible de trouver des isothermes qui représentent des variantes de chaque type d'isotherme, ou des combinaisons de types d'isothermes classiques.

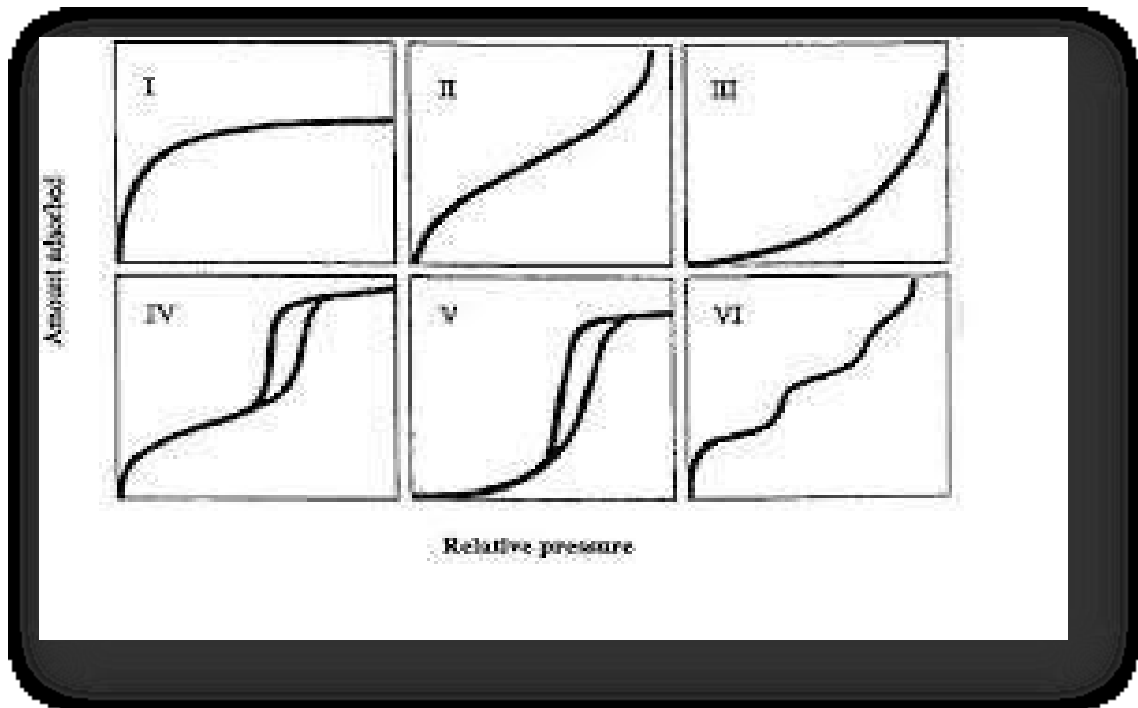


Figure 1.7. Types des isothermes

- Les isothermes de type I sont typiques de l'adsorption monocouche ou correspondent au remplissage de micropores dû à la saturation lorsque le volume disponible est complètement rempli. Cette isotherme reflète l'interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Entièrement réversible sur toute la zone d'impression [98].
- Les isothermes de type II correspondent généralement à une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, soit une combinaison d'isothermes de type I et de type II (remplissage des micropores suivi d'une adsorption multicouche sur la surface externe) [99].
- Isotherme de type III Cette isotherme est relativement rare et indique la formation d'une couche de polymère dès le début de l'adsorption. Cela reflète le manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et les interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes [100].
- Les isothermes de type IV peuvent résulter d'une combinaison d'isothermes de type II (adsorption forte mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des étapes

caractéristiques de l'adsorption de plusieurs couches sur des surfaces non poreuses très homogènes [101].

➤ L'isotherme en forme de V reflète la forte interaction entre l'adsorbat. De plus, la présence d'hystérésis lors de la désorption reflète la présence de mésopores où la vapeur se condense pour former un ménisque à forte courbure [102].

5.3.5.1 Isotherme de Freundlich

Ce modèle suppose que l'entropie reste constante et que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes. Ces sites sont répartis de manière exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des lieux change également de façon exponentielle. Le modèle s'adapte à la physisorption dans la plupart des cas [103]. Ce modèle est exprimé par la formule empirique suivante [104] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (1)$$

Avec :

q_e : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.

K_f : constant de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.

n : Paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue en représentant les données en coordonnées logarithmiques selon [104]:

$$\ln(q_e) = \ln K_f + n \ln C_e \quad (2)$$

5.3.5.2 Isotherme de Langmuir

Selon ce modèle, les molécules adsorbées sont localisées à des positions précisément définies sur le matériau adsorbant (adsorption locale). Chaque site ne peut immobiliser qu'une seule molécule. Les énergies d'adsorption de tous les sites sont les mêmes et sont indépendantes de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface uniforme et pas d'interaction entre molécules adsorbées) [103].

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante [103]:

$$q_e = q_m \times (K_L C_e / 1 + K_L C_e) \quad (3)$$

Avec:

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : Constant d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante [103]:

$$C_e/q_e = 1/[(q_m \cdot K_L)] + (C_e/q_m) \quad (4)$$

5.3.5.3 Modèle BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle permet la formation de plusieurs couches adsorbées, une répartition uniforme des sites à la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et d'une seconde énergie qui retient la couche suivante. Le modèle prend également en compte le phénomène de saturation et prend en compte la solubilité du solide dans le solvant sous forme de concentration de saturation C_s [105].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B(C/C_0)}{(1 - C/C_0)[1 + (K_B - 1)C/C_0]} \quad (5)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

5.4 Les adsorbants

À proprement parler, tous les solides sont des adsorbants. Les adsorbants sont généralement des matériaux poreux. Un pore peut être grossièrement comparé à un canal cylindrique de diamètre (d) . En fonction de la valeur de (d), les pores se répartissent en trois catégories : micropores si d est inférieur à 2 nm, mésopores si d est compris entre 2,5 et 50 nm, et macropores si la valeur de d est supérieure à 50 nm (selon la classification IUPAC) [94].

Il existe une grande variété d’absorbants, naturels ou artificiels. Les adsorbants les plus importants sont l'oxyde d'aluminium, le gel de silice, les zéolites, l'argile et le charbon actif. Également disponible : Résines, Polymères, Algues, Cellules Bactériennes

Tableau 1.6. Caractéristiques des principaux adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (cm ³)
Charbon actif	400 – 2000	1.0 – 4.0	0.4 – 0.8
Gels de silice	500 – 800	0.3 – 0.8	0.3 – 0.4
Zéolithes	600 – 800	2.0 – 5.0	0.4 – 0.5
Alumines activées	200 – 400	1.0 – 6.0	0.3 – 0.6

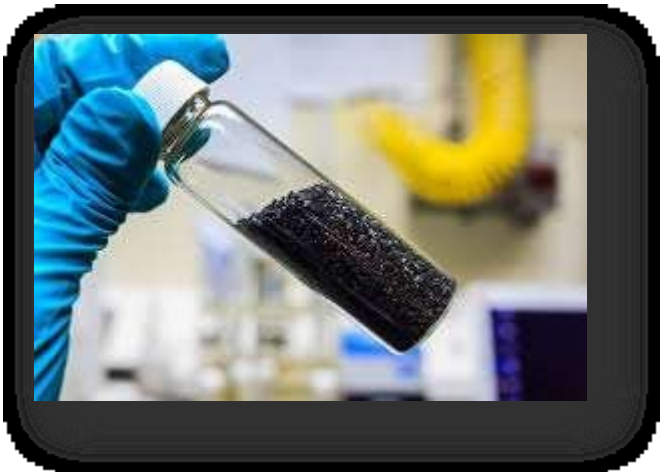


Figure 1.8. Charbon actif



Figure 1.9. Gels de silice



Figure 1.10 Zéolithes



Figure 1.11 Alumines activées

5.5 Les critères de choix des adsorbants :

Le choix de l'adsorbant dépend en grande partie de l'application envisagée. En général, l'évaluation de la qualité de l'adsorbant peut être effectuée sur la base de plusieurs critères [94]:

- Capacité.
- Sélectivité.
- Capacité de régénération.
- Dynamique.
- Résistance mécanique, chimique et thermique.
- Coûts de fabrication.

CHAPITRE2 : PROCEDURE EXPERIMENTALE

PROCEDURE EXPERIMENTALE

1. Matériels est Méthodes

1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différentes procédures expérimentales adoptées avec l'ensemble du matériel et produits chimiques nécessaires à leurs réalisations, un bref aperçu sur la méthode d'analyse est ainsi exposé.

1.1 Produits utilisés

Tableau 2.1. Produits utilisés

Nom du produit	Formule	Masse molaire
Méthanol	CH ₃ OH	32.04 g/mol
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.068 g/mol
Hexane	C ₆ H ₁₄	86.17848 g/mol
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08 g/mol
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.85 g/mol
Phénol	C ₆ H ₆ O	94.111 g/mol
Iode	I	126.9 g/mol
Chlorure de sodium	NaCl	58.4 g/mol
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98.079 g/mol
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	84.007 g/mol
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.99 g/mol

1.3 Matériels utilisés



Figure 2.1. Balances de précision Série EG, calibrage interne



Figure 2.2.Hanna HI 8417 pH-mètre



Figure 2.3. Etuve



Figure 2.4. Agitateur magnétique chauffant DLAB MS7-H550-S



Figure 2.5. Spectrophotomètre UV visible



Figure 2.6. Centrifugeuses avec agitateur vortex



Figure 2.7. PETI Expérimental Soxhlet Extracteur 500ml

1.4 Méthodologie expérimental

1.4.1 Extraction de SEGOFI

Nous avons suivi les étapes ci-dessous pour l'extraction de notre plante :

1.4.1.1 Par presse à froid :

- Les fruits ou les grains sont nettoyés
- Décortiqués et/ou broyés
- Chauffés à la vapeur (50 °C maximum),
- Puis pressés à l'aide d'une presse à froid la moitié de la quantité
- Après centrifugation ou filtration,
- On obtient de l'huile vierge.

1.4.1.2 Par Soxhlet :

- On met 200 ml du solvant dans le ballon
- On ajoute 10 à 20 mg de SEGOFI broyée dans une cartouche de 32/29
- On chauffe le ballon avec un pas de 4°C jusqu'à l'ébullition
- On diminue la température à 1.5°C pendant 4 heures
- On obtient une solution qu'on mettra au rotavap pour la séparation extrait-solvant

Après les essais de l'extraction avec plusieurs solvants (méthanol, éthanol, hexane, éther de pétrole, acétone), le méthanol s'est avéré comme le meilleur solvant avec un rendement optimal de 62 %.



Figure 2.8. Les grains de figuier de barbarie brut et broyé



Figure 2.9. Les étapes de 'extraction de l'huile des graines d'Opuntia Ficus Indica

1.4.2 Evaluation de l'activité Antioxydante

Afin de déterminer l'activité antioxydante du composé pur avant extraction et de l'extrait obtenu nous avons opté pour la méthode de DPPH qui est une procédure expérimentale conventionnelle basé sur l'utilisation du radical libre DPPH. Pour la réaliser nous avons procédé comme suit :

- Préparation de la solution de DPPH à une concentration de 4mg dans 100ml.
- Préparation de la solution d'extrait à une concentration de 4mg/ml.
- Dilution de la solution d'extrait à des concentrations inférieures connues comprises entre (4-0,05 mg/ml).
- Un tube témoin ou contrôle négatif est préparé.
- Un volume de 400µl des solutions de l'extrait est mélangé à un volume de 1600µl de la solution de DPPH dans un tube en verre.
- Les tubes doivent être incubés pendant 30 minutes à température ambiante et à l'obscurité.
- Une lecture spectrale des solutions doit être réalisée à une longueur d'onde de 517nm.

Le rendement d'inhibition est calculé comme suit :

$$I\% = \frac{ABS(Contrôle) - ABS(Echantillon)}{ABS(Contrôle)}$$

Dans notre cas la capacité d'inhibition des échantillons est comparée à la capacité d'inhibition de l'acide ascorbique (utilisé à une concentration de 0,25mg/ml) qui est considéré comme un antioxydant très puissant souvent utilisé pour faire l'objet d'une comparaison avec les extraits étudiés.

1.4.3 Préparation du support

Nous avons suivi les étapes ci-dessous pour la préparation de notre bio adsorbant :

- Broyer les grains de figuiers de barbarie (SEGOFI)
- On fait extraire le SEGOFI
- Nous prélevons un échantillon de la masse qui a été extraite (son lavage) pour les tests de caractérisation
- Le reste de masse extraite au lavage jusqu'à ce que la valeur de pH et de conductivité soit constante

- Sécher a une température de 105 degré
- Tamiser le SEGOFI dans un tamis de 0.315 mm
- Mettre ce produit dans un flacon en vue de son utilisation

1.4.4 Essais de l'adsorption

1.4.4.1 Mode opératoire

Au premier temps, une étude préliminaire a été effectuée pour obtenir des conditions optimales on a fait varier la masse de SEGOFI de 0,2g à 1 g , le temps de contact de 1min à 120 min le pH de 2 à 12 (ajuster par le NaOH et l'acide sulfurique) , et la concentration initiale du chrome de 10mg/l à 200mg /l.

Pour la réalisation des essais de sorption en batch nous avons suivi les étapes ci - dessous :

1. Préparation d'une suspension support - solution (S / L)
2. Mettre en contact sous agitation cette suspension à une température ambiante pendant 2h avec une vitesse moyenne.
3. Prélèvement avec une seringue d'un volume de 5 ml à différent temps de réaction durant les 2h.
4. Filtration de la suspension avec le papier filtre wattman (0,4mm)
5. Le dosage du chrome par UV - Visible à une longueur d'onde $\lambda = 540$ nm
6. Calculer les concentrations à partir de la loi de la courbe d'étalonnage
7. Calculer la capacité de la rétention

$$q = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (6)$$

Avec :

q : quantité de polluant par unité de masse (mg/g)

C₀ : concentration initiale (mg/l)

C : concentration résiduelle au temps t (mg/l)

V :volume de la solution

M :masse d'adsorbant

8. Calculer le Rendement R.

Avec :

$$R=(C_0-C).100/C_0 \quad (7)$$

1.4.4.2 Préparation des solutions

- Préparation d'une solution mère de cristal violet ; à partir de colorant cristal violet
- Préparation des solutions filles après 24h d'agitation de solution mère :



Figure 2.10 .Solution mère de cristal violet

Elles sont synthétisées par dilution de la solution mère.

Par la loi :

$$C_1.V_1=C_2.V_2 \quad (8)$$

1.4.4.3 Principe d'une détermination par spectroscopie d'adsorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, la lumière de cette longueur d'onde est absorbée.

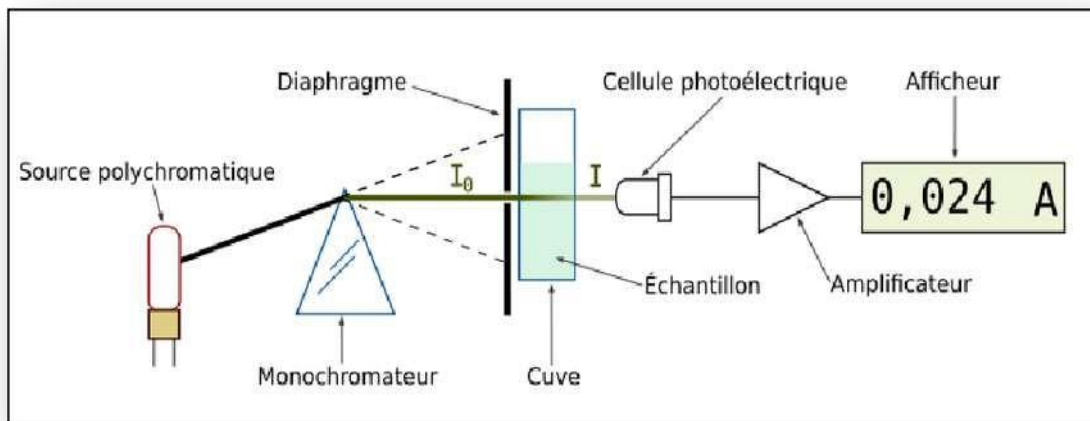


Figure 2.11 .Schéma d'un spectrophotomètre

1.4.4.3.1 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incidenté I_0 travers une substance coloré.

on observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent 1 est plus faible .cette adsorption monochromatique répand la loi de Beer Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log I_0 / I \quad (9)$$

Les spectrophotomètres déterminent l'absorbance. Nous allons vérifier la loi de Beer Lambert disant que l'absorbance est proportionnelle à la concentration du soluté :

$$A = k c \text{ (loi de Beer - Lambert)} \quad (10)$$

k est une constante pour une épaisseur de cuve donnée , une longueur d'onde donnée et un soluté donné .

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent (A)

I_0 : Intensité du faisceau incident (A)

K : Coefficient spécifique d'adsorption massique dépendent du composé et de longueur d'onde considérée (L/cm.g)

C : la concentration massique du composé dosé (g/l)

L : longueur de cuve (cm)

1.4.4.4 L'étalonnage :

1.4.4.4.1 Choix de la longueur d'onde :

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de cristal violet de concentration 1mg /L, en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible. Les résultats montrèrent qu'il y avait 540nm. Cette valeur est identique à la longueur d'onde d'absorption maximale correspond celle trouvée par Rodier (1997).

1.4.4.4.2 La courbe d'étalonnage du Cristal Violet

Tableau 2.2.L'étalonnage du cristal violet

C	Abs
2	0,216
4	0,582
8	1,107
10	1,609
12	1,879
16	2,458
18	2,609
20	2,854

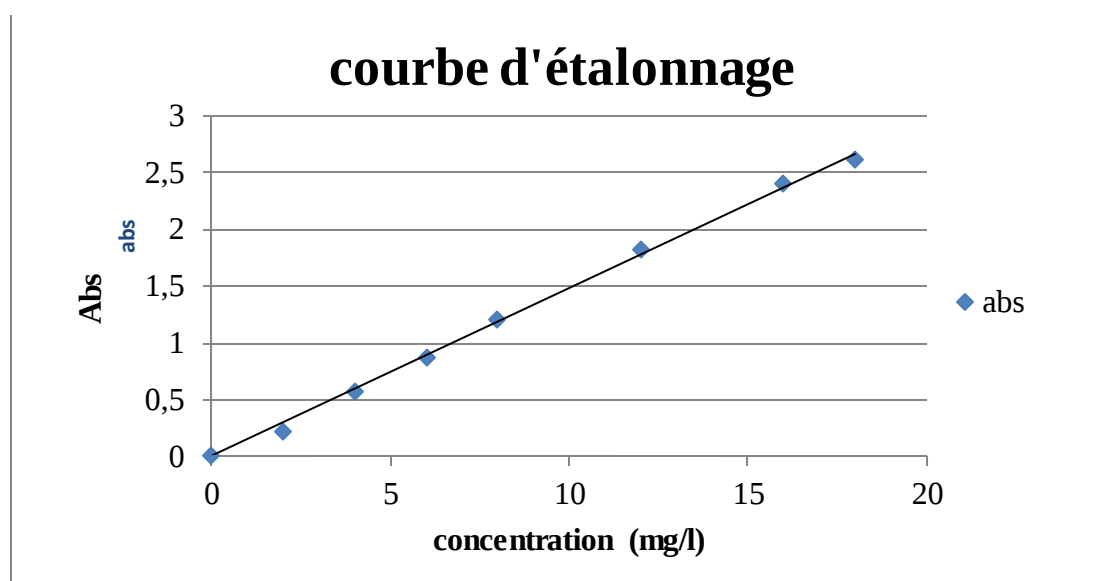


Figure 2.12. Courbe d'étalonnage du cristal violet

CHPITRE3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et discussions

1. Caractérisation

1.1 Introduction

Dans cette étude, après l'extraction de l'huile des grains d'*Opuntia Ficus-Indica* nous nous sommes intéressés à la valorisation du résidu généré afin de répondre à une perspective de procédé zéro déchets. Ce sous-produit de l'extraction des grains de figuiers de barbaries nomme ; SEGOFI, va être exploité comme biosorbant pour l'élimination de divers polluants présents dans les eaux contaminées.

L'objectif est de réaliser une extraction propre par exemple à froid afin de récupérer un résidu propre, vert. Par contrainte de moyens nous avons réalisé une extraction chimique pour la récupération de l'huile puis nous avons essayé de décontaminer le sous-produit des solvants utilisés, par des lavages répétés à l'eau distillée. Afin d'évaluer la performance de notre sous-produit autant que biosorbant, nous l'avons considéré sous ses deux aspects avant et après lavage pour la biosorption du cristal violet présent dans des solutions aqueuses synthétiques et qui est pris comme polluant modèle.

1.2 Techniques de caractérisation :

La caractérisation quantitative et qualitative de support est très importante, car elle nous donne des informations indispensables à la compréhension des interactions mises en jeu dans le phénomène d'adsorption.

Suivant les moyens disponibles nous avons considéré les analyses de caractérisation suivantes :

- Les fonctions de surface par la méthode de Boehm.
- Le pH charge Zéro pH_{pzc} .
- L'indice iode.
- L'indice phénol.
- L'indice du bleu de méthylène.
- L'infrarouge.

Chaque test a été réalisé avant et après le lavage de la poudre de SEGOFI.

1.2.1 Identification et dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm :

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Pour cela nous avons procédé comme suit :

1. Des échantillons de 1 g de la poudre de SEGOFI mis en contact avec quatre solutions de Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH et HCl de concentrations égale à 0.1 M.
2. Mettre ces solutions sous une agitation (simple avec des barreaux magnétiques) à 300 tr/min pendant 96 heures.
3. Après l'agitation nous avons centrifugés les solutions considérées.
4. Tirage de 10 ml du filtrat par une base forte ou un acide fort (HCl ou NaOH) avec l'ajout de quelques gouttes de phénolphthaléine ou méthyle orange, afin de doser l'excès de base ou d'acide.

Cette méthode permet de calculer l'acidité ou l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le nombre de site des divers fonctions acides est calculé en considérant que :

- NaHCO_3 neutralise les groupes carboxyliques
- NaCO_3 neutralise les groupes carboxyliques et lactones
- NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques.

1.2.1.1 Méthode de calcul :

La méthode de calcul utilisée pour la détermination de la quantité des fonctions à la surface d'un adsorbant, varient en fonction de la méthode de titrage utilisée, nous avons utilisé la méthode de titrage volumique.

Après le titrage on note le volume puis on calcule le nombre de mole des fonctions par l'équation suivante :

$$N(\text{csf}) = C(\text{sol}).v(\text{sol}) - (C(\text{titr}).V(\text{titr})).V(\text{sol})/V_f \quad (11)$$

N

Avec :

- **N(csf)** : nombre de moles des fonctions basiques ou acides de surface de l'adsorbant qui réagissent .
- **C(sol)** : concentration de la solution mélangée avec l'adsorbant (0.1 M)
- **V(sol)** : volume de solution mélangée avec l'adsorbant 50 ml

- **C(titr)** : concentration de la solution utilisée pour le tirage direct (0.1M)
- **V(titr)** : volume de la solution utilisée pour le titrage
- **Vf**: volume du filtrat pris du volume de la solution Vsol (10ml)

Pour la quantification des groupements acides à la surface de l'adsorbant, on considère que :

1. NaOH réagit avec les groupements acides de l'adsorbant (carboxylique , lactonique et phénoliques) donc :

$$\text{Groupement acide total (mol/g)} = \text{Ncsf (NaOH)}/M$$

2. Na₂CO₃ réagit avec les groupements carboxyliques et lactoniques, donc la différence entre le Ncsf déterminée par NaOH et le Ncsf déterminé par le Na₂CO₃ représente la quantité des groupements phénoliques de surface :

$$\text{Groupement phénolique (mol/g)} = (\text{Ncsf (NaOH)} - \text{Ncsf (Na}_2\text{CO}_3))/M$$

3. NaHCO₃, réagit seulement avec les groupements carboxyliques, donc :

$$\text{Groupement carboxylique (mol/g)} = (\text{Ncsf (NaHCO}_3))/M$$

$$\text{Groupement lactonique (mol / g)} = (\text{Ncsf (Na}_2\text{CO}_3) - \text{Ncsf (NaHCO}_3))/M$$

4. HCl réagit avec l'ensemble des groupements basiques de surface, donc :

$$\text{Groupement basiques totale (mol/g)} = (\text{Ncsf(HCl)})/M$$

Tableau 3.1. Détermination de nombre de moles des fonctions de surface

Solution	Ncsf
NaOH	0.00112
HCl	0
Na ₂ CO ₃	0
NaHCO ₃	0.00075

Tableau 3.2. Détermination des fonctions de surface

Type de fonction	Concentration mol/g
Groupelement basique	0
Groupelement acide	0.00112
Groupelement carboxylique	0.00075
Groupelement phénolique	0.00112
Groupelement lactonique	0.00075

1.2.2 Détermination du pH du point de zéro charge (pH pzc)

C'est le pH du matériau en équilibre avec la solution, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle (c'est-à-dire où les charges positive sont égale au charge négative). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de rétention. Ainsi, la charge de l'adsorbant change suivant de pH pzc :

- Lorsque le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant est chargée positivement,
- Lorsque le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant est chargée négativement.
- Lorsque le $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant est neutre.

Pour déterminer le pH_{pzc} nous avons procédé comme suit :

- On prépare des solutions de NaCl de 0.1 N et de volume de 50 ml.
- On ajuste le pH_i variant de 2 à 12 par le NaOH ou HCl.
- On introduit une masse de 0.1 g de la poudre de SEGOFI dans chaque solution.
- On agite pendant 24 heures, puis on centrifuge les solutions.
- On mesure le pH_f du surnageant de chaque solution.
- On porte sur un graphe $(\text{pH}_f - \text{pH}_i) = f(\text{pH}_i)$.

Finalement l'intersection de la courbe avec l'axe des X qui passe par le zéro nous donne le point du pH pzc.

1.2.2.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée :

Tableau 3.3.Détermination du pH_{pzc}

pH _i	pH _f	pH _f -pH _i
2,01	2,89	0,88
4	5,682	1,682
5,96	6,396	0,436
8,01	6,493	-1,517
10,12	8,27	-1,85
12,14	12,58	0,44

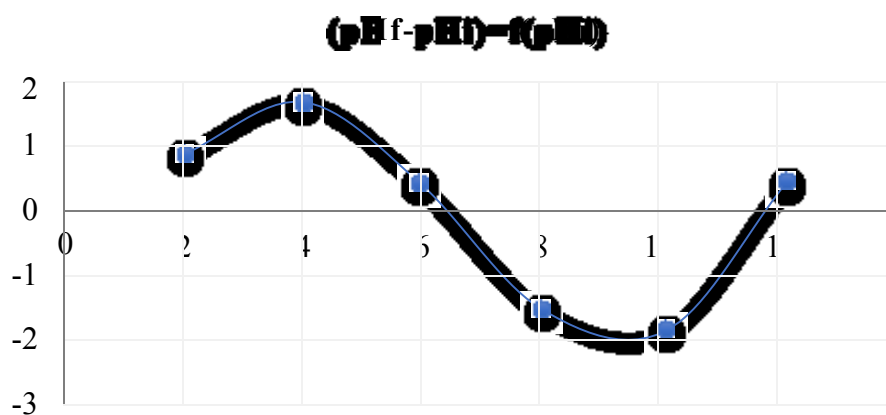


Figure 3.1.pH du point de charge zéro de la poudre de SEGOFI non lavé

1.2.2.2 Pour la poudre du SEGOFI lavée :

Tableau 3.4. Détermination du pH_{pzc}

pH _i	pH _f	pH _f -pH _i
2,18	1,98	-0,2
4,13	4,68	0,55
6,072	4,69	-1,382
8,02	8,76	0,74
10	5,34	-4,66
11,98	10,84	-1,14

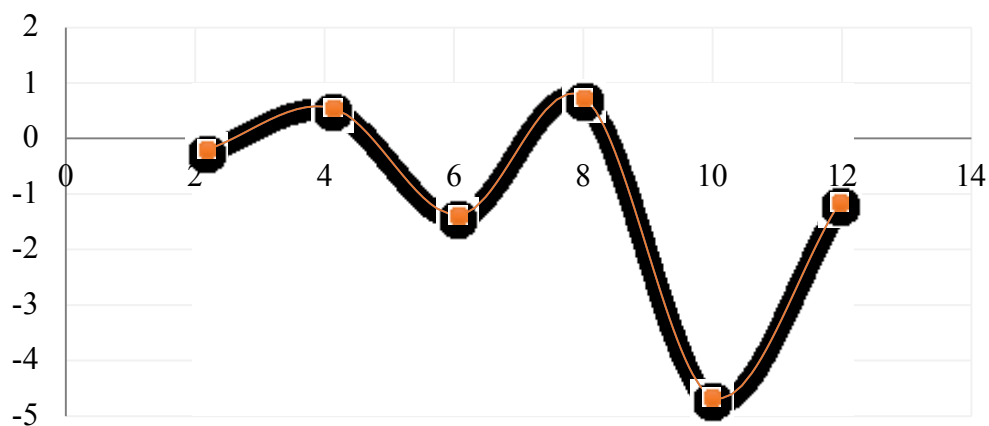


Figure 3.2. pH du point de charge zéro de la poudre de SEGOFI lavée

D'après les deux figures le point où le $pH_f - pH_i = 0$ des deux biosorbants considérés sont :

Pour la poudre SEGOFI non lavée nous remarquons deux valeurs ;

$pH_{pzc} = 6.5$ et $pH_{pzc} = 11.7$.

Pour la poudre SEGOFI lavée 4 valeurs apparaissent à savoir :

$pH_{pzc} = 2.6$, $pH_{pzc} = 4.81$, $pH_{pzc} = 7.2$ et $pH_{pzc} = 8.5$

Si : **$pH < pH_{pzc}$** : la surface du biosorbant est chargée positivement,

la concentration des ions H^+ est élevée et ils rivalisent avec les cations du polluant pour occuper les sites d'adsorption vacants entraînant normalement une diminution de l'adsorption.

Si **$pH > pH_{pzc}$** : la surface du biosorbant est chargée négativement.

L'adsorption du polluant cationique est favorable suite à la force électrostatique d'attraction accrue.

Pour les deux sous-produits, il est très difficile de se prononcer sur la charge propre du biosorbant. Ce changement nous indique clairement que notre matériau est très influencé par le pH du milieu ou l'ionisation est très élevée et par conséquent engendrant des interactions probablement de nature chimiques.

1.2.3 Indice iodique

C'est la quantité de mono chlorure d'iode, exprimée en grammes d'iode adsorbée par g du support. L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. Cet indice de rétention caractérise les zones accessibles à toute particule de taille inférieure ou égale à celle de la molécule d'iode. En particulier les micropores accessibles aux petites particules responsables des goûts ou des odeurs. Pour cela nous avons réalisé deux essais :

- Le premier à blanc ou on met 10ml d'une solution d'iode de 0.1 N dans un bécher et on dose par une solution de thiosulfate de sodium de 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

- Le deuxième essai consiste à ajouter 0.2 g de la poudre de SEGOFI à un bécher qui contient 15 ml d'une solution d'iode 0.1 N avec agitation pendant 4 min. Après, on centrifuge et on dose 10 ml du filtrat (qui contient l'iode) à la solution de thiosulfate de sodium de 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

- L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$\text{Indice d'iode} = (V_b - V_s) N (126.9) (15/10) / m \quad (12)$$

Avec :

V_b - V_s: différence du résultat de titrage de l'essai blanc et de l'essai avec la poudre lavée et non lavée en (ml de thiosulfate de sodium 0.1 N)

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (N)

126.9 : la masse atomique d'iode

m : la masse de l'adsorbant en (g)

D'après le calcul nous avons trouvé :

- Pour le biosorbant SEGOFI non lavé : **Id = 409.25 mg/g**

- Pour le biosorbant SEGOFI lavé : **Id = 951.75 mg/g**

D'après le résultat on observe que notre bio adsorbant, est microporeux car il donne une capacité maximale de rétention en iode assez importante. Aussi, on peut remarquer clairement que le lavage a libéré les sites déjà chargés par les molécules résiduelles du solvant d'extraction, et par conséquent la capacité de rétention a plus que doublé ce qui nous indique que la surface spécifique va augmenter considérablement.

1.2.4 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (MB) (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mesopores et les macropores. Il est défini comme étant le volume en (ml), de solution standard de MB décoloré par 1 g de la poudre de SEGOFI, il est calculé à l'aide de la relation ci-après :

$$Q=(C_i-C_e).V./m \quad (13)$$

Avec :

C_i : Concentration initiale de la solution de bleu de méthylène

C_e : Concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène (50 mg/l)

V : Volume de la solution de bleu de méthylène

m : La masse de la poudre SEGOFI.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant :

1.2.4.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée:

Tableau 3.5.Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Temps	C (mg/L)	q (mg/g)	R%
0	57,1665121	1,74394E-05	0,00610089
5	6,07365214	0,255481739	89,3761551
10	4,21910187	0,264754491	92,6200772
15	5,84183336	0,256640833	89,7816453
30	3,1063717	0,270318141	94,5664305
60	4,59001192	0,26289994	91,9712928
90	6,30547092	0,254322645	88,9706648
120	5,23910452	0,259654477	90,83592

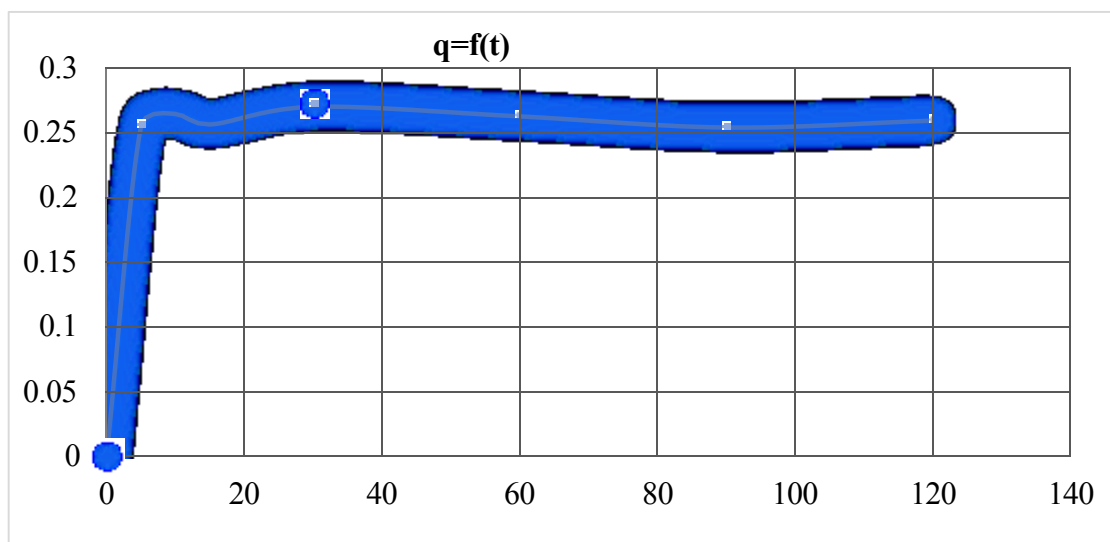


Figure 3.3. Indice du BM pour la poudre du SEGOFI non lavée

Tableau 3.6.Capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Temps	C(mg/L)	q(mg/g)	R%
0	70,1947278	1,07431E-10	0,00038781
5	5,05364949	0,325705392	92,8005563
10	5,10001325	0,325473573	92,7345064
15	3,61637303	0,332891774	94,8481045
30	2,68909789	0,33752815	96,1691034
60	2,78182541	0,337064512	96,0370035
90	2,41091535	0,338919062	96,565403
120	2,3645516	0,339150881	96,631453

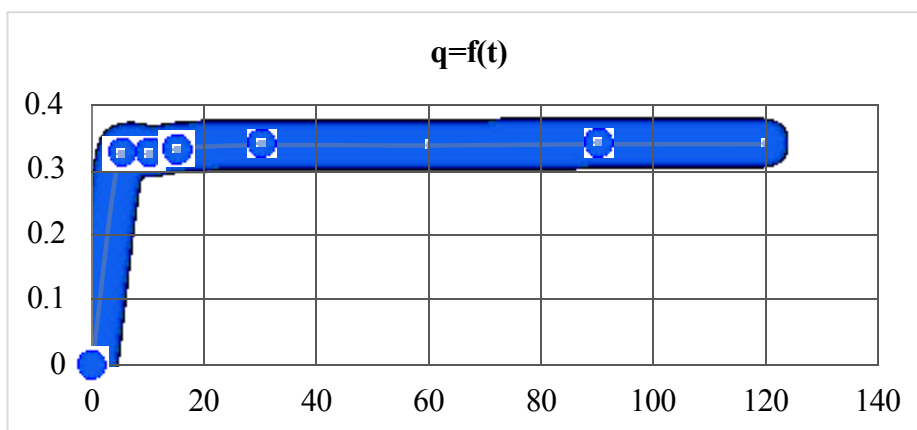


Figure 3.4. Indice du BM pour la poudre du SEGOFI lavée

D'après les résultats on remarque qu'il y a une bonne rétention du bleu de méthylène par le biosorbant considéré sous ses deux états. Le rendement maximal atteint les 91.97% pour le support non lavé et 96.03% pour le support lavé. L'indice est donné par la valeur de la capacité d'équilibre :

- Pour la poudre du SEGOFI non lavée : **Indice de $q_{BM} = 0.26\text{mg/g}$**
- Pour la poudre du SEGOFI lavée : **Indice de $q_{BM} = 0.33\text{mg/g}$**

La poudre de SEGOFI peut être utilisée pour l'élimination des molécules de grandes tailles car il possède dans sa structure interne un taux de macrospores non négligeable.

1.2.5 Indice de phénol

Ce paramètre de rétention permet d'évaluer l'existence de mésopores ou non, sur la surface de la poudre de SEGOFI. Le phénol est la molécule modèle considérée. Pour le quantifier nous avons procédé comme suit :

- On met 1 g de la poudre de SEGOFI (lavée/non lavée) dans un becher.
- On ajout 500 mL d'une solution de phénol à 200mg/L
- on agite pendant 2 heures
- Après l'agitation on procède à la centrifugation de l'échantillon pour la séparation des deux phases solide - liquide.

On mesure l'absorbance des filtrats et on calcule la concentration résiduelle finale du phénol.

- On calcule la capacité de rétention $q(\text{mg/g})$.

$$q=(C_0-C_r).V./m \quad (14)$$

Avec :

C₀ : Concentration initiale de la solution du phénol (200 mg/L).

C_r : Concentration résiduelle de la solution du phénol.

V : Volume de la solution du phénol (500 mL).

m : la masse de la poudre SEGOFI (1g).

1.2.5.1 Pour la poudre du SEGOFI non lavée :

Les résultats de la rétention du phénol par la poudre du SEGOFI non lavée obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

temps	abs	abs*dill	concentra	q	Rend
0	0,284	3,124	220	1,42109E-14	1,2919E-14
1	0,203	2,233	157,253521	31,37323944	28,5211268
2	0,268	2,948	207,605634	6,197183099	5,63380282
3	0,311	3,421	240,915493	-10,4577465	-9,50704225
4	0,274	3,014	212,253521	3,873239437	3,52112676
5	0,133	1,463	103,028169	58,48591549	53,1690141
10	0,072	0,792	55,7746479	82,11267606	74,6478873
15	0,324	3,564	250,985915	-15,4929577	-14,084507
30	0,303	3,333	234,71831	-7,35915493	-6,69014085
60	0,251	2,761	194,43662	12,78169014	11,6197183
90	0,14	1,54	108,450704	55,77464789	50,7042254
120	0,123	1,353	95,2816901	62,35915493	56,6901408

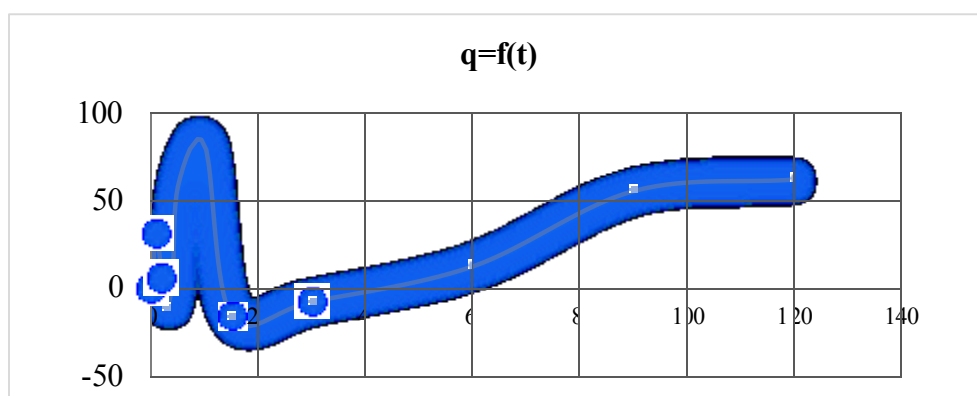


Figure 3.5. Indice phénol pour la poudre du SEGOFI non lavée

1.2.5.2 Pour la poudre du SEGOFI lavée :

Les résultats de la rétention du phénol par la poudre du SEGOFI lavée obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

temps	abs	abs*dill	concentra	q	Rend
0	0,284	3,124	220	1,42109E-14	1,2919E-14
1	0,257	2,827	199,084507	10,45774648	9,50704225
2	0,254	2,794	196,760563	11,61971831	10,5633803
3	0,257	2,827	199,084507	10,45774648	9,50704225
4	0,261	2,871	202,183099	8,908450704	8,09859155
5	0,257	2,827	199,084507	10,45774648	9,50704225
10	0,234	2,574	181,267606	19,36619718	17,6056338
15	0,244	2,684	189,014085	15,49295775	14,084507
30	0,259	2,849	200,633803	9,683098592	8,8028169
60	0,266	2,926	206,056338	6,971830986	6,33802817
90	0,247	2,717	191,338028	14,33098592	13,028169
120	0,258	2,838	199,859155	10,07042254	9,15492958

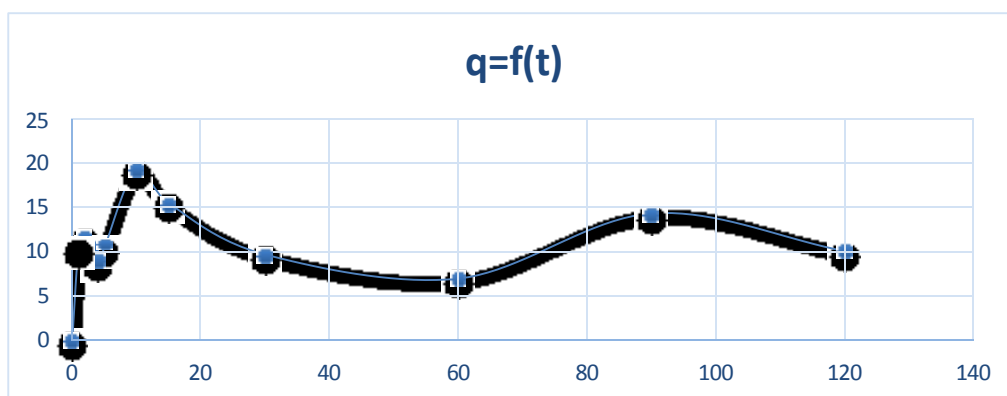


Figure 3.6. Indice phénol pour la poudre du SEGOFI lavée

D'après le graphe nous remarquons clairement que le lavage a amélioré la structure de notre support en la libérant des molécules stockées sur sa surface. La poudre du SEGOFI lavée a une capacité de retenir le phénol, sa capacité maximale de rétention dans ces conditions est $q = 14.33 \text{ mg/g}$ approximativement.

Pour confirmer nous avons obligé de faire une deuxième expérience et pour essayer de quantifier la quantité du phénol libérée par le SEGOFI, nous avons réalisé l'expérience précédente dans les mêmes conditions, mais à nous avons considéré de l'eau distillée à la place de la solution du phénol (essai à blanc)

1. Dans un bécher on met 500 ml d'eau distillée
2. On ajout 1 g de notre adsorbant le SEGOFI
3. Faire des prélèvement à différents temps de contact (1,2,3,4,5,10,15,30,60,90min)

4. On centrifuge les échantillons
5. Analyse par UV visible à une longueur d'onde λ - 270 nm
6. Tracer la courbe $C = f(t)$

Tableau 3.7. Concentration du phénol libérée dans l'eau

Temps (mins)	C (mg/L)
1	51.33
2	51.984
3	54.002
4	54.178
5	55.532
10	56.08
15	58.21
30	59.01
60	61.08
90	61.15

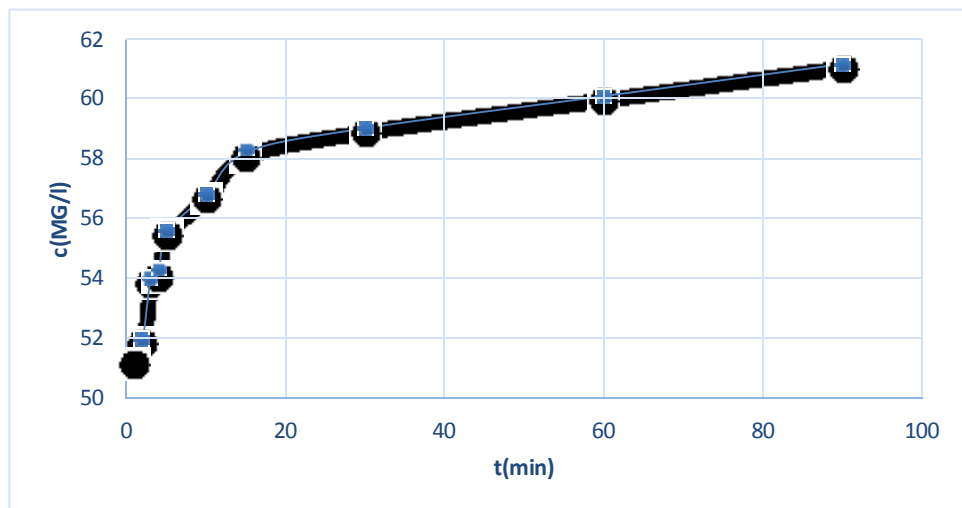


Figure 3.7. Concentration du phénol libérée de SEGOFI dans l'eau en fonction du temps

D'après la courbe d'étalonnage, on trouve que :

$$Cr=337.5 \text{ mg/L}$$

$$q_{\text{Phenol}} = -68,75 \text{ mg/g}$$

On remarque que $Cr > C_0$ ($337.5 \text{ mg/L} > 200 \text{ mg/L}$) ce qui a entraîné des valeurs négatives de la capacité de rétention.

D'après ce résultat on peut prédire que notre biomatériau SEGOFI lui-même libère du phénol qui se trouve dans sa structure naturelle, ce qui explique l'augmentation de la concentration du phénol en solution. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à un essai à blanc avec de l'eau distille et suivre la concentration du phénol libéré de notre biomatériau dans l'eau.

1.2.6 La spectrophotométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour analyser la structure du support d'adsorption sélectionné pour cette étude (SEGOFI) ; le spectre d'analyse par IR pour certaine quantité d'adsorbant est présenté dans la figure ci-dessous:

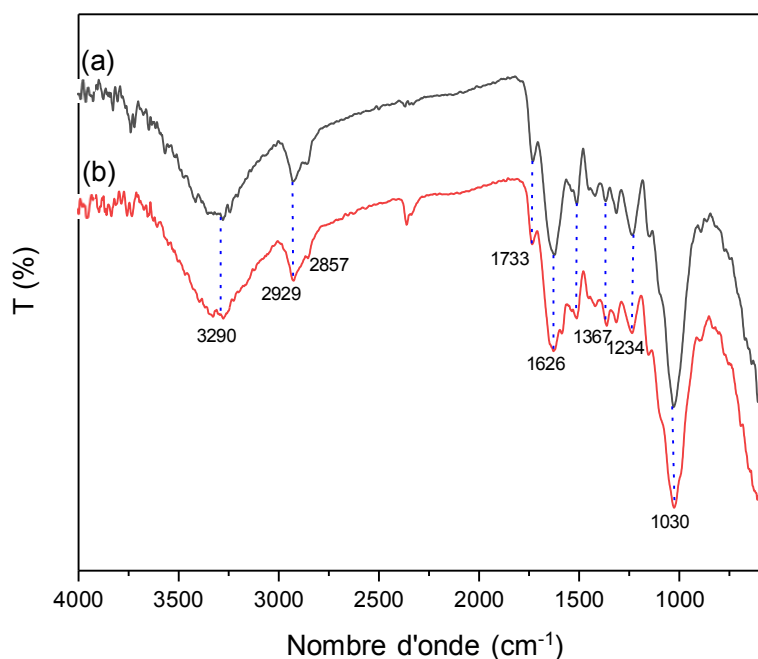


Figure 3.8. Spectre infrarouge de figuier de barbarie: (a) avant, (b) après adsorption du cristal violet

- (a) avant, adsorption du cristal violet
- (b) après adsorption du cristal violet

L'identification de molécule constituant notre support pourra se faire en étudiant les plages d'adsorption.

Entre 3250 et 3500 Cm^{-1} , la présence d'un large pic indiquant l'existence de la fonction alcool ; alors entre 3100 et 3500 Cm^{-1} la fonction N-H peuvent coexister.

Dans l'intervalle du nombre d'onde situé entre 2500 et 3200 Cm^{-1} , deux pics qui peuvent correspondre à la présence de fonction COOH. Entre 1700 et 1740 Cm^{-1} un faible pic indiquant la présence de la fonction ester. Entre 1620 et 1700 Cm^{-1} , on observe l'existence de la fonction COOH. Entre 1000 ET 1450 Cm^{-1} , alcool, ester, acide et alcane peuvent coexister.

Notre matrice d'adsorption présente une diversité de groupes fonctionnels et la diminution de l'intensité des pics après adsorption confirme que les molécules d'adsorbat ont été retenues sur la surface d'adsorbant.

2. Résultats de l'élimination du cristal violet par sorption sur le SEGOFI :

2.1 Introduction

L'étude de l'élimination du cristal violet (CV) par sorption sur un déchet d'extraction de grains d'*Opuntia Ficus-Indica* (SEGOFI) a été menée sous l'influence de plusieurs paramètres à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, la masse adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale et la température. Dans ce qui suit, nous allons présenter tous les résultats obtenus expérimentalement ainsi que leurs discussions.

2.2 Effet de la masse :

L'effet de la masse est le premier à explorer afin de déterminer son optimale qui va servir à la réalisation des tests suivants. Pour l'étudier nous avons considéré les valeurs suivantes : 1, 0.5, 0.2g.

Les résultats obtenus de l'exploration de l'effet de ce paramètre sont représentés sur la figure suivante.

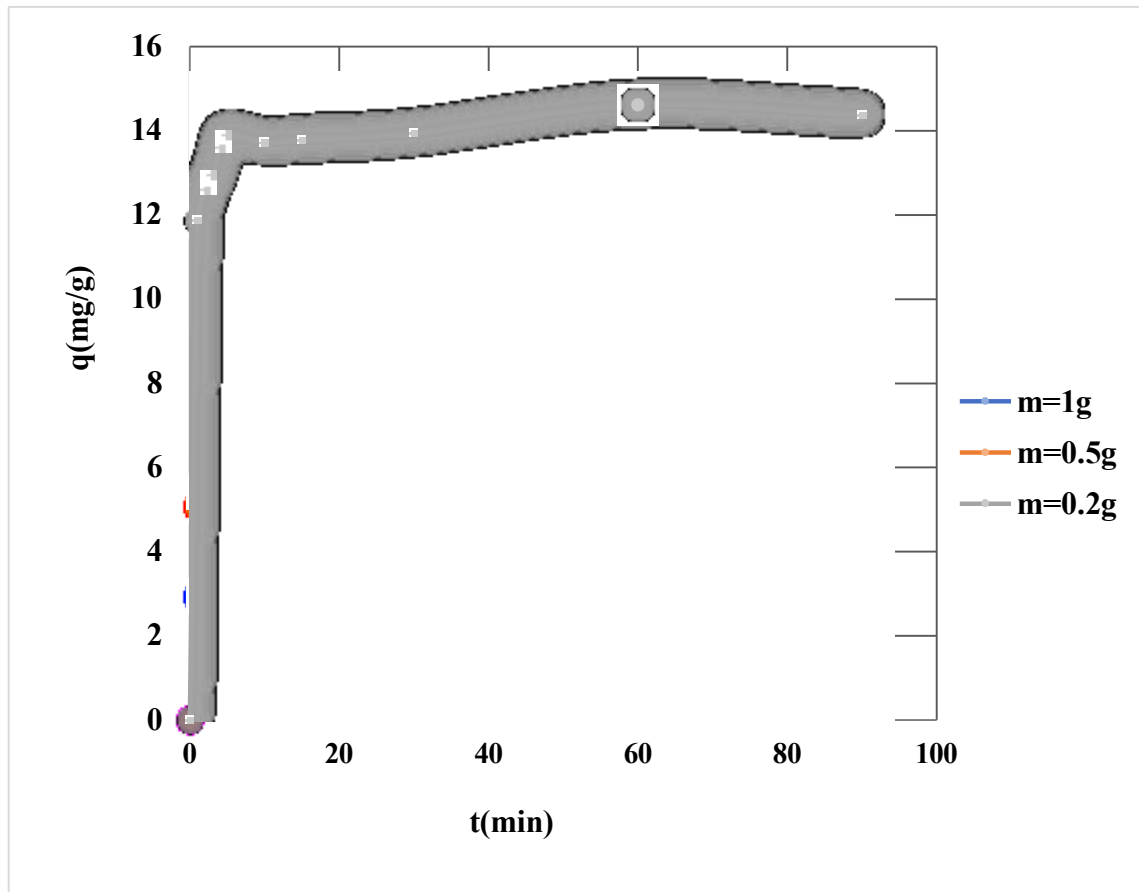


Figure 3.9.Effet de la masse sur la capacité de rétention de(CV) par le SEGOFI

Conditions : $T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,8$, $C_0 = 50 \text{ mg/l}$

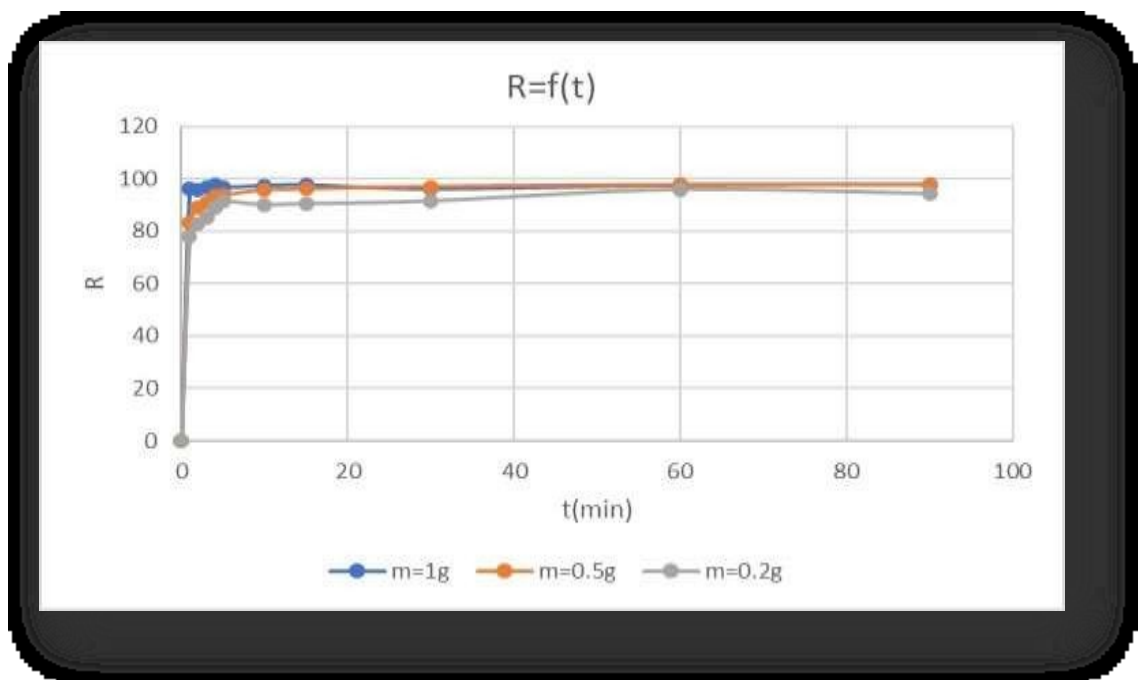
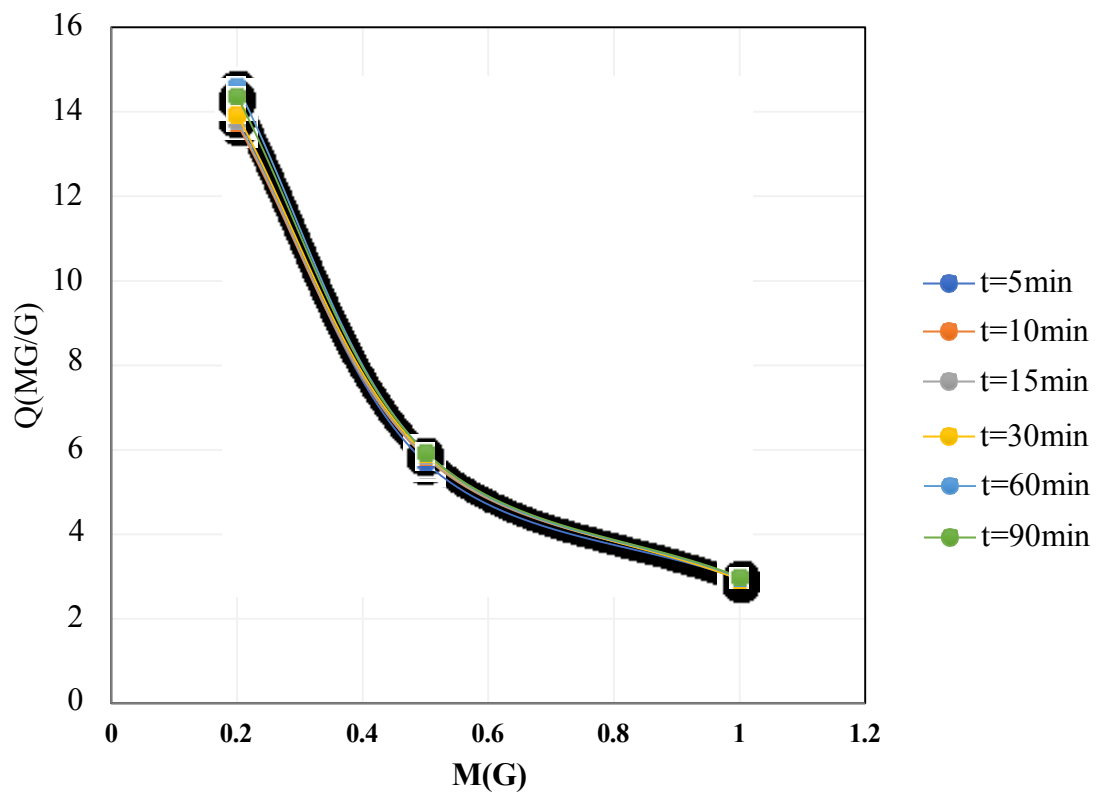


Figure 3.10. Profil de la masse sur la capacité de biosorption du CV sur le SEGOFI

D'après les deux figures, on remarque clairement que la capacité de biosorption diminue avec l'augmentation de la masse. La masse de 0.2g semble la valeur optimale avec une capacité de biosorption $q_m = 14.60 \text{ mg/g}$. Ceci peut être expliqué par le fait que la

présence excessive des particules du biosorbant en solution augmente leur énergie cinétique ce qui agit défavorablement sur le processus de fixation

2.3 Effet de temps de contact :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant la cinétique ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un processus de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

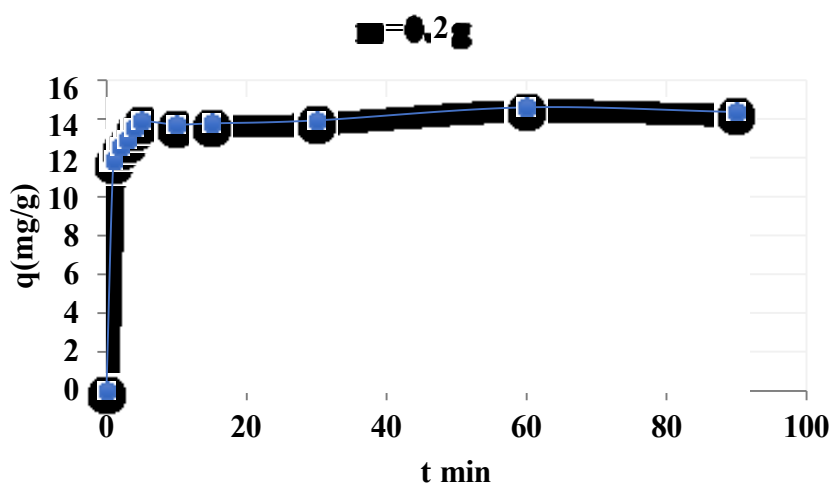


Figure 3.11. L'effet du temps de contact sur la biosorption du CV par le SEGOFI

Conditions : $C_0 = 50\text{mg/g}$, $m=0.2g$, $\text{pH}=5.8$, $T=23^\circ\text{C}$

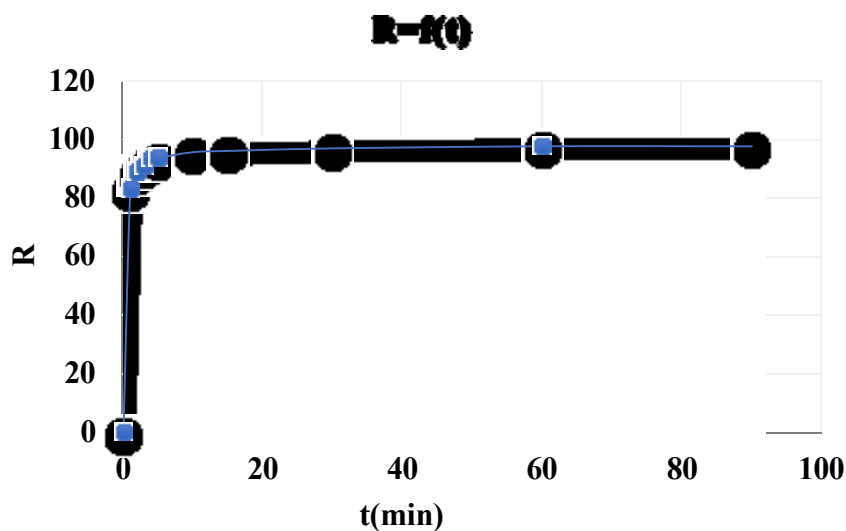


Figure 3.12. Rendement d'élimination du CV par le SEGOFI en fonction du temps

D'après les résultats précédents nous remarquons que l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact pour une masse de 0.2 g, avec un rendement important de 95.98%. La capacité maximale d'adsorption est de 14.37 mg/g et le rendement final est 95.98% après 60 minutes de contact.

2.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de comprendre le phénomène de rétention nous avons testé nos résultats expérimentaux sur certains modèles cinétiques.

2.3.1.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle lagrangien)

Ce modèle est exprimé par la relation suivante :

$$= \frac{d_q}{Dt} k_1. (q_e - q_t) \quad (15)$$

Avec :

k₁ : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre :

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (16)$$

Le calage des résultats expérimentaux sur ce modèle sont représentés par les courbes ci-dessous.

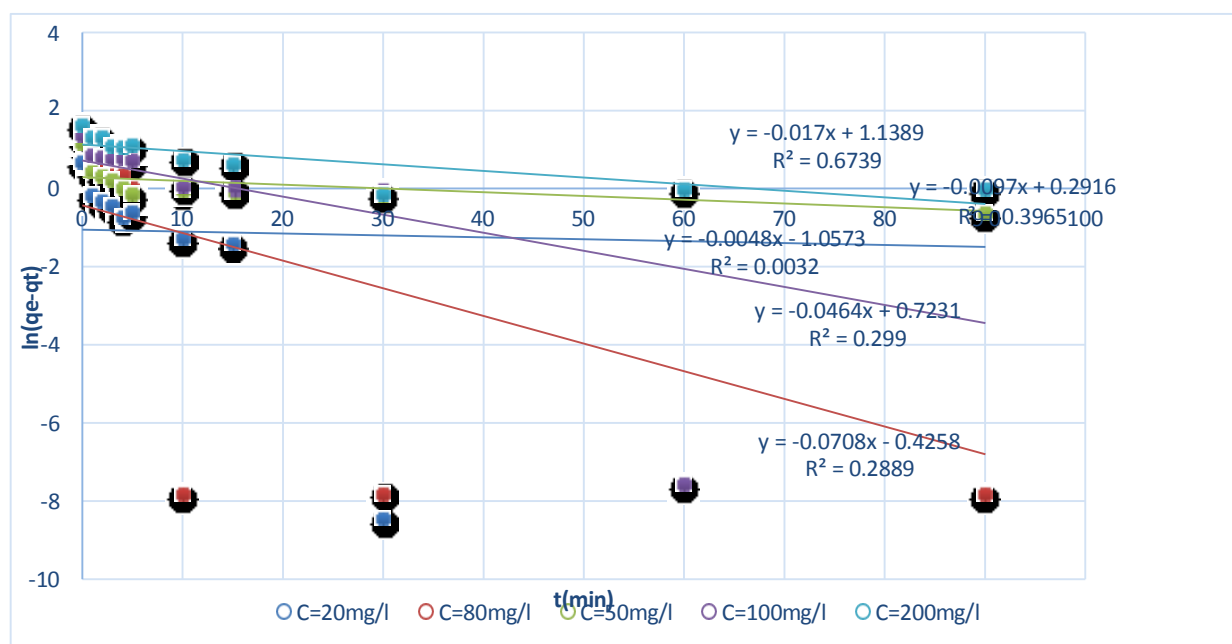


Figure 3.13. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Tableau 3.8. Les constantes cinétiques du pseudo premier ordre

Cmg/l	Qe	qm	K ₁	R ²
C=2	4,84749829	1.5778	0.011054	0.0032
C=50	14,609322	2.68165	0.0223391	0.3965
C=80	16,9893763	2.832588	0.1630524	0.2889
C=100	22,4091844	3.10947	0.106859	0.299
C=200	41,8437286	3.73394	0.039151	0.6739

D'après les valeurs des paramètres calculés pour les différentes concentrations initiales testées, on voit clairement que la cinétique de biosorption du CV sur le SEGOFI ne peut pas être décrite par le modèle du pseudo premier ordre avec des valeurs de R^2 loin de l'unité, il est égal à 0.39 pour une concentration initiale $C_0=50\text{mg/g}$. Aussi la capacité maximale expérimentale ne coïncide pas celle théorique calculée à partir du modèle ($q_{\text{exp}}= 14.60\text{mg/g}$, $q_{\text{the}}=6.4624 \text{ mg/g}$).

2.3.1.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

La cinétique du deuxième ordre, est exprimée par la formule suivante :

K₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (17)$$

Les résultats du modèle ont été calés sur l'équation du modèle et ont été représentés par la figure ci-dessous :

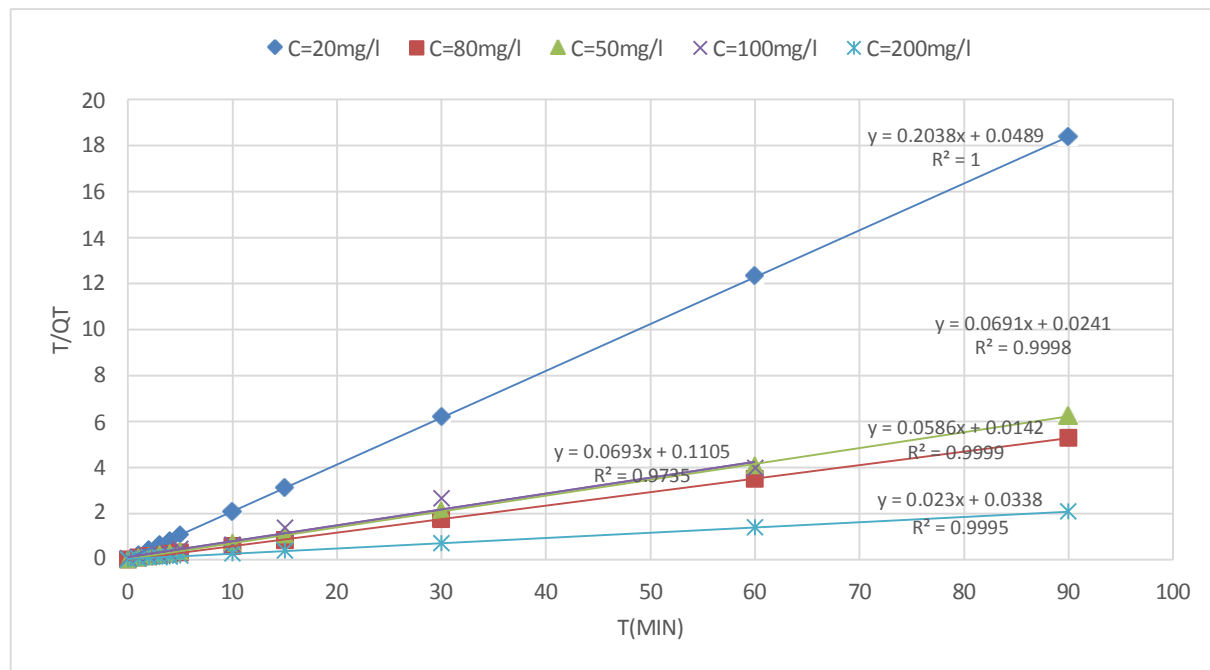


Figure 3.14. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Tableau 3.9. Constantes cinétiques du pseudo deuxième ordre

Cmg/l	Qe	Qthé	K ₂	R ²
C=20	4,84749829	4.90677	0.870099	1
C=50	14,609322	14.47178	0.1944118	0.9998
C=80	16,9893763	17.06484	0.2439814	0.9999
C=100	17,1196025	14.430014	0.5286204	0.9735
C=200	41,8437286	43.4782	0.0168975	0.9995

D'après les valeurs des paramètres calculés pour les différentes concentrations initiales testées, on voit clairement que la cinétique de biosorption du CV sur le SEGOFI est très bien décrite par le modèle du pseudo deuxième ordre avec des valeurs de R^2 proche de l'unité, il est égal à 0.99 pour une concentration initiale $C_0=50\text{mg/g}$. Aussi la capacité

maximale expérimentale coïncide parfaitement avec celle théorique calculée à partir du modèle ($q_{exp} = 14.6093 \text{ mg/g}$, $q_{the} = 14.47 \text{ mg/g}$).

2.3.1.3 Modèle de la cinétique de la diffusion intra particulaire (IPD) :

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (18)$$

Ou :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

La représentation graphique q_t en fonction de $t^{1/2}$ est donnée sur la figure suivante :

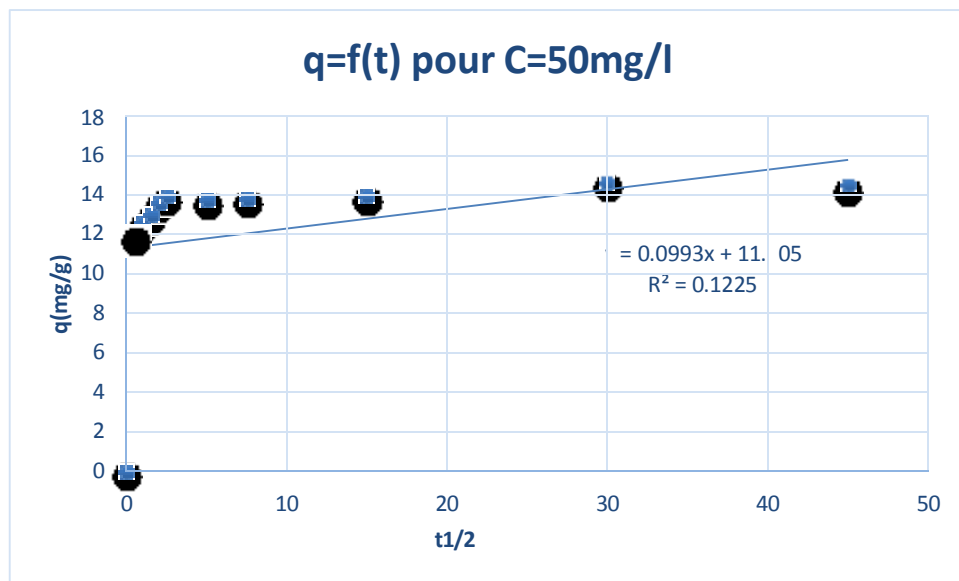


Figure 3.15. Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire

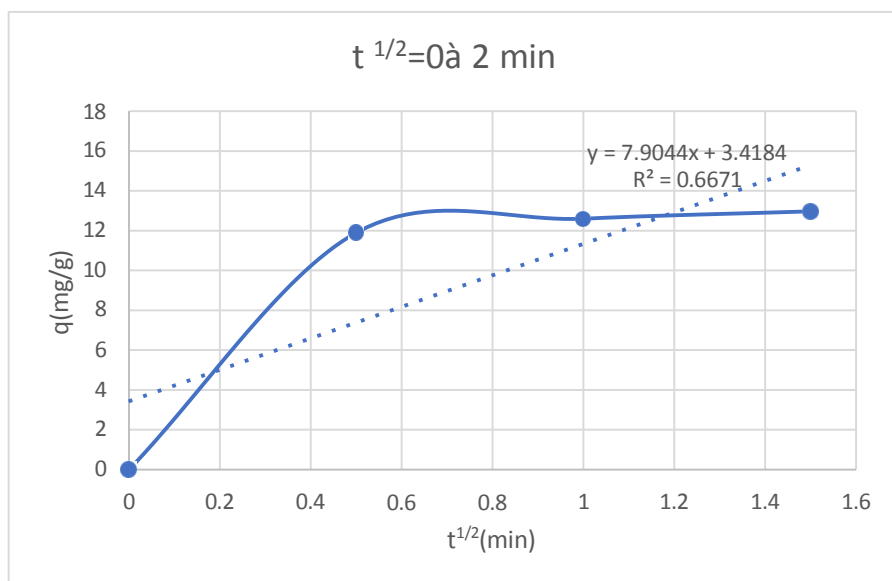


Figure 3.16. La variation de $q \text{ (mg/g)}$ en fonction de $t^{1/2} \text{ (min)}$ ou $t^{1/2}=0 \text{ à } 2 \text{ min}$

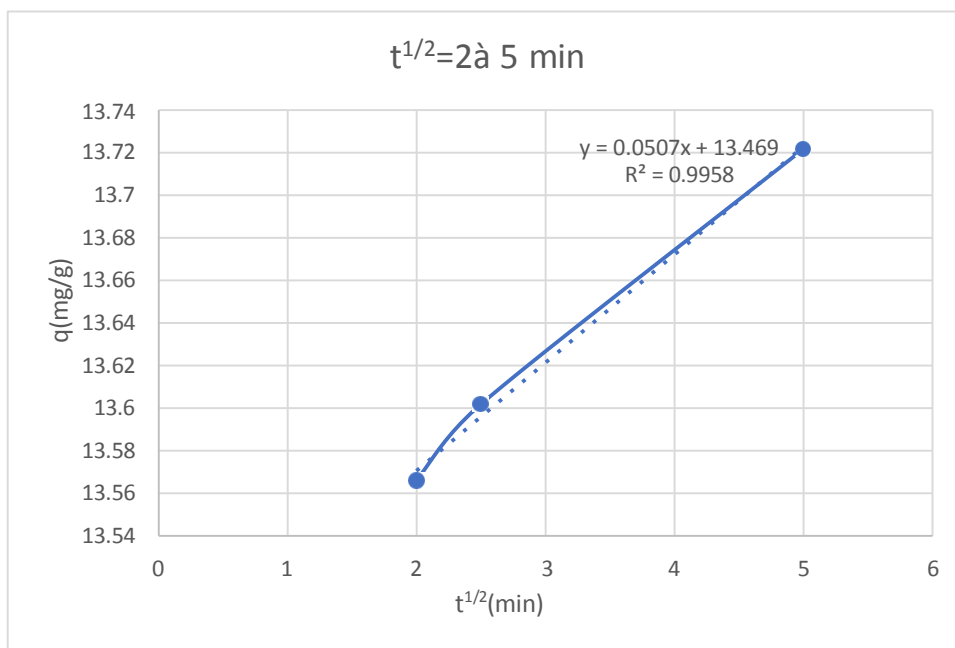


Figure 3.17. La variation de $q \text{ (mg/g)}$ en fonction de $t^{1/2} \text{ (min)}$ ou $t^{1/2}= 2 \text{ à } 5 \text{ min}$

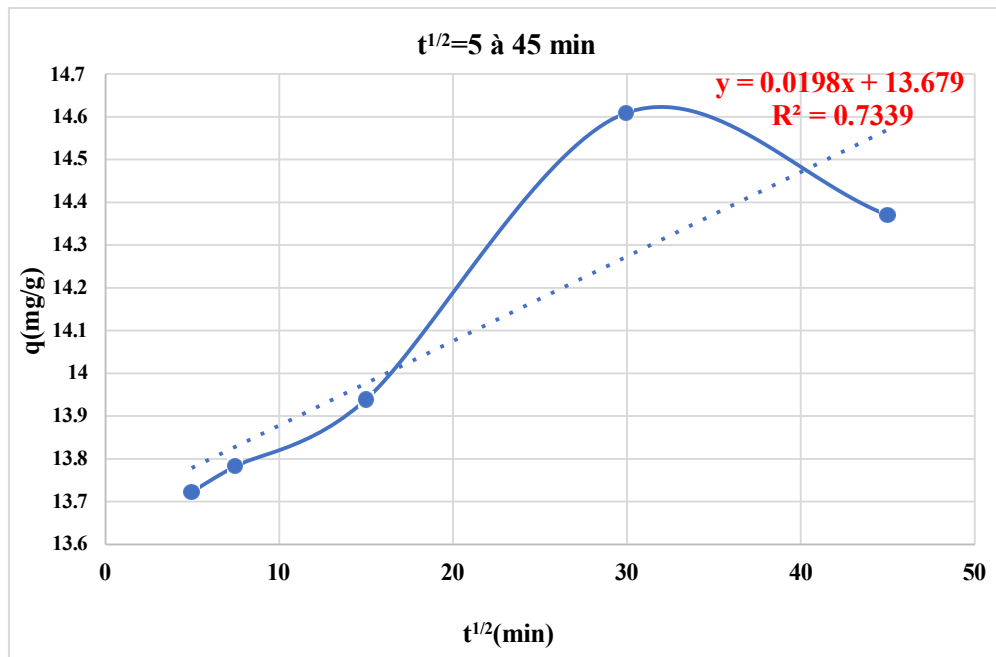


Figure 3.18. la variation de q (mg/g) en fonction de $t^{1/2}$ (min) ou $t^{1/2}=5$ à 45 min

Tableau 3.10. Constantes cinétiques du modèle de la diffusion intra particulaire

$C=50\text{mg/l}$	Q_e	K_{int}	R^2
$t^{1/2}(\text{min})=0\text{à}2$	13,5657992	7.9044	0.6671
$t^{1/2}(\text{min})=2\text{à}5$	13,7217279	0.0507	0.9958
$t^{1/2}(\text{min})=5\text{à}45$	14,3694318	0.0198	0.7339

2.3.1.3.1 Isotherme d'Elovich :

L'équation de l'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{B} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{B} \ln t \quad (19)$$

ou :

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) $t_0=1/(\alpha+\beta)$

β : constante relié à la surface externe et a l'énergie d'activation de la chimie sorption en (g/mg)

α et β ; qui sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption (mg/g.min) et la constante de désorption.

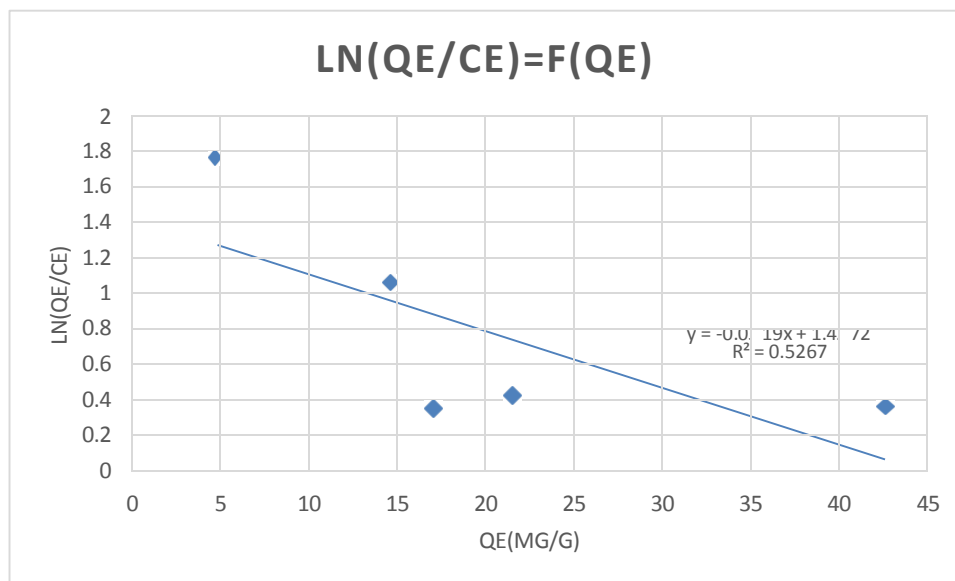


Figure 3.19. Le modèle d'Elovich pour la rétention du CV par SEGOFI

D'après les résultats de ce modèle, dans les données de régression linéaire des différents modèles cinétique représenté sur les tableaux précédents, et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation, on peut conclure que la cinétique de rétention du cristal violet sur le SEGOFI est bien décrite par le modèle du pseudo deuxième ordre avec $R^2=0.9998$. Cette cinétique peut être contrôlée par une diffusion intra particulaire ($R^2=1$).

2.4 Effet de la concentration:

L'effet de la concentration initiale du cristal violet est aussi un paramètre très important. Pour l'étudier nous avons considéré les valeurs suivantes : 20,50, 80, 100 et 200 mg/L. Les résultats obtenus de l'exploration de l'effet de ce paramètre sont représentés sur la figure (49).

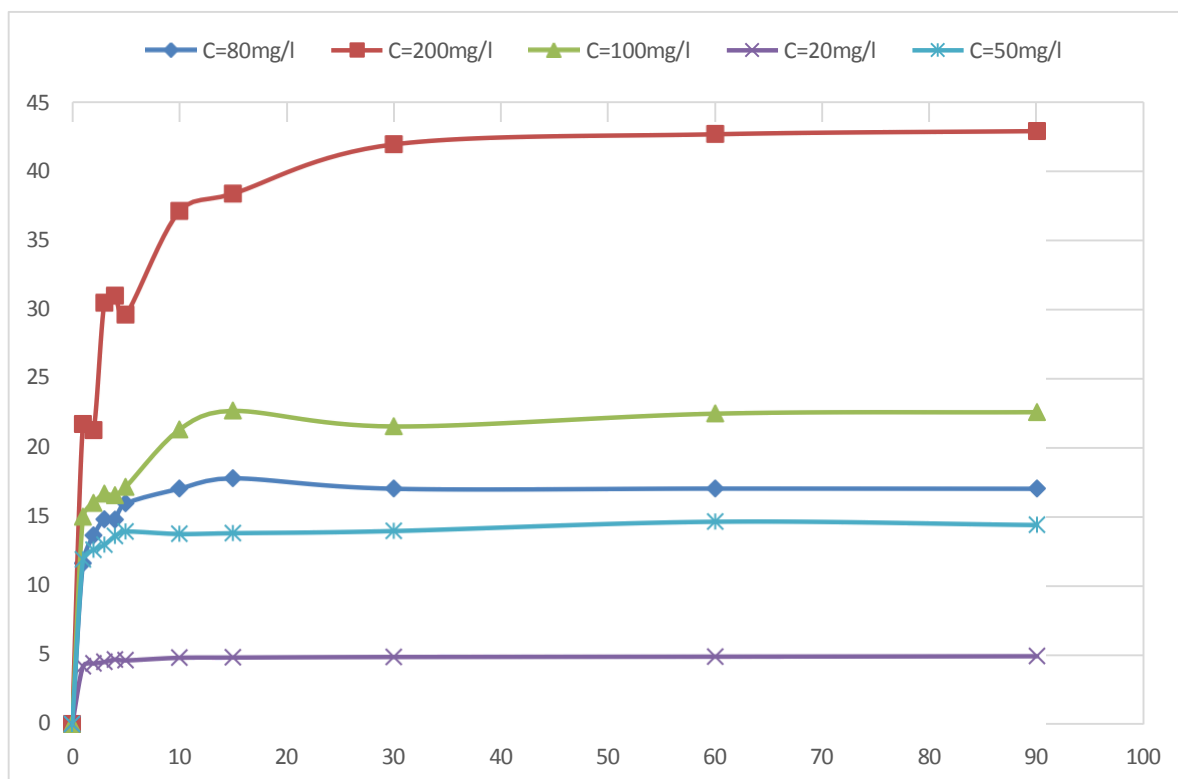


Figure 3.20. Effet de la concentration initiale sur la rétention de(CV) par le SEGOFI

Conditions : $T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,8$, $m = 0,2\text{g}$.

D'après cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de la solution du colorant entraîne avec elle une augmentation de la capacité de sorption du cristal violet sur le SEGOFI. La présence d'un nombre important de molécules du CV crée une énergie cinétique élevée permettant ainsi un grand déplacement vers la surface du solide. Aussi la présence importante des molécules du CV en solution réduit le trajet de la molécule vers le site actif augmentant ainsi la biosorption.

2.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans le but d'étudier l'isotherme de rétention du cristal violet sur le SEGOFI, nous avons suivi la variation de la capacité de rétention en fonction de concentration d'équilibre pour différentes concentrations initiales. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

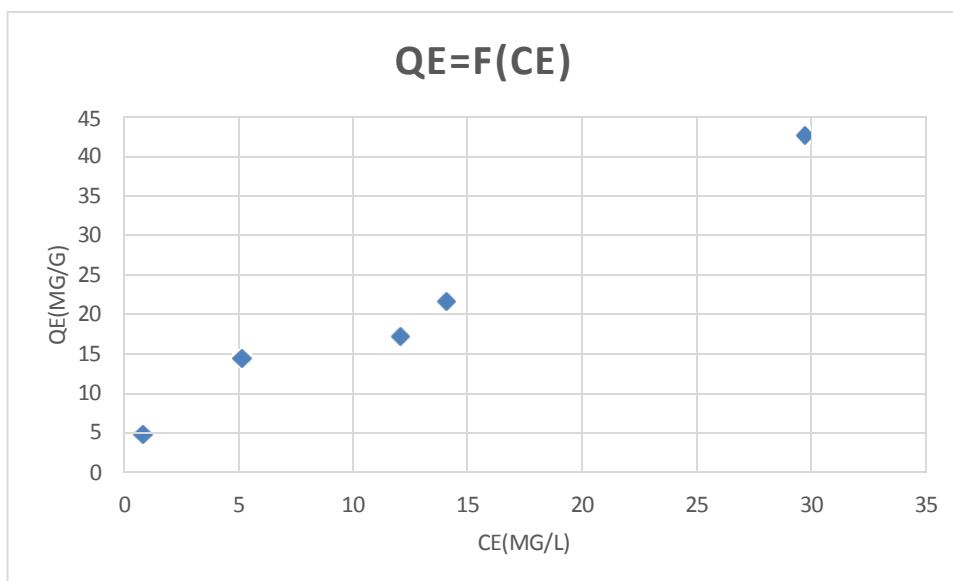


Figure 3.21. L'isotherme de sorption du CV sur le SEGOFI

Afin de comprendre le phénomène de sorption nous avons calé nos résultats expérimentaux sur quelques modèles à savoir : Langmuir, Freundlich, et Temkin

2.4.1.2 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, permet de déterminer si une monocouche est adsorbée et s'il n'y a pas eu d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir est valable pour seulement une monocouche adsorbée avec un nombre bien défini de sites d'adsorption uniformes et identiques énergétiquement selon la relation suivante :

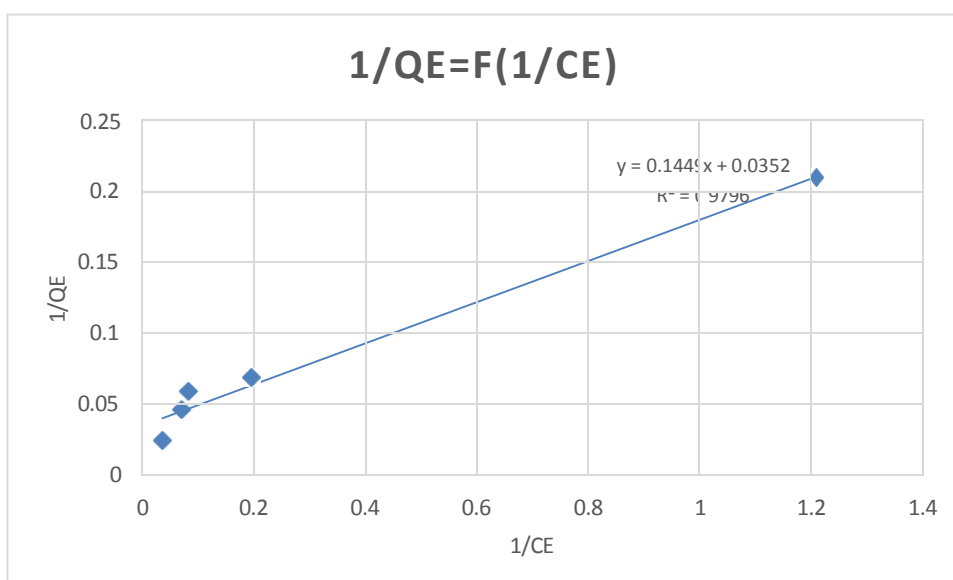


Figure 3.22.L'isotherme de Langmuir type 1 pour la rétention du cristal violet

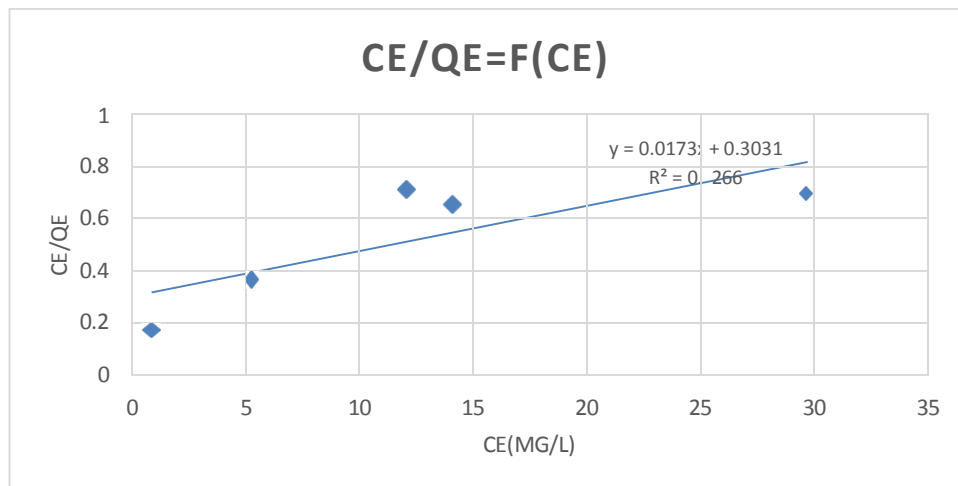


Figure 3.23. l'isotherme de Langmuir type 2 pour la rétention du cristal violet

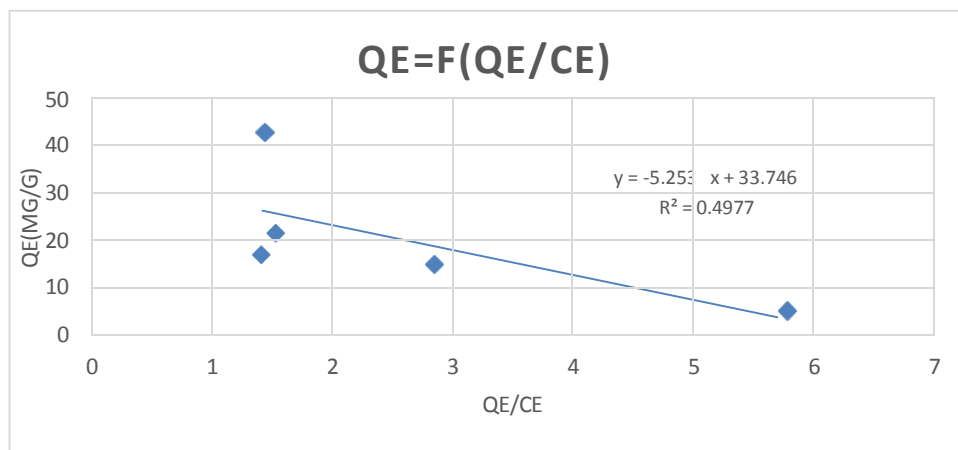


Figure 3.24. L'isotherme de Langmuir type 3 pour la rétention du cristal violet

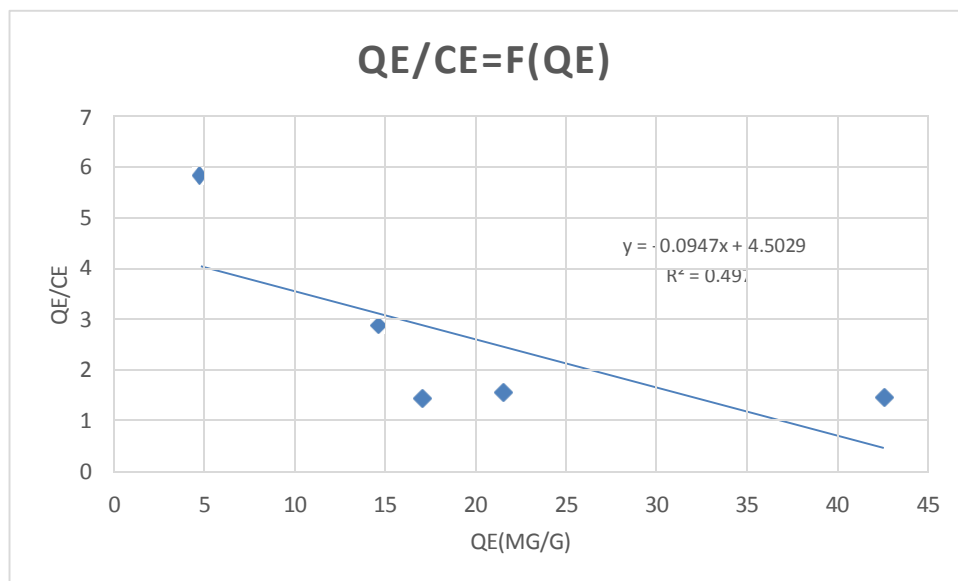


Figure 3.25. L'isotherme de Langmuir type 4 pour la rétention du cristal violet

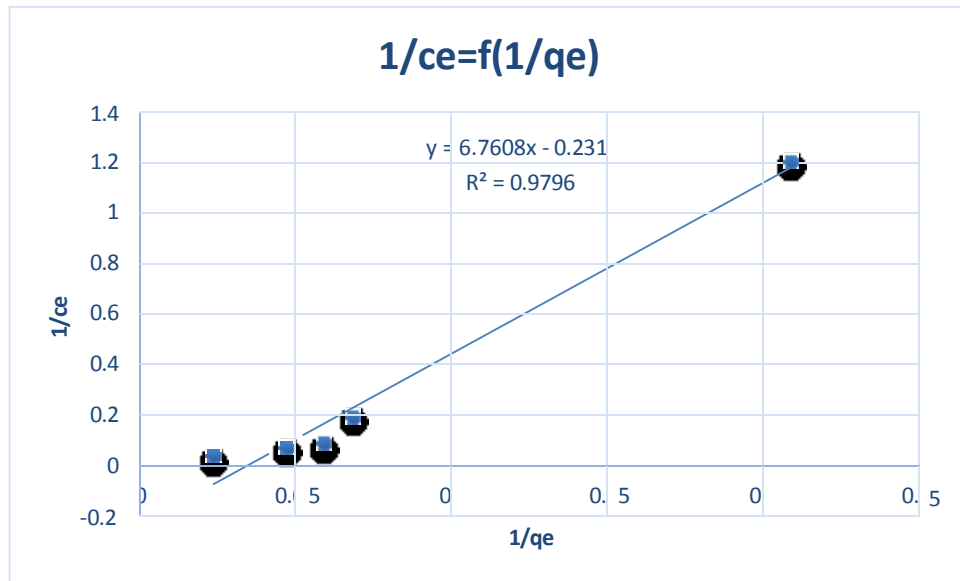


Figure 3.26. Isotherme de Langmuir type 5 pour la rétention du cristal violet

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci - dessous :

$$R_l = \frac{1}{1 + k \cdot C_e} \quad (20)$$

RL : Le facteur de séparation

Co : est la concentration initiale de l'adsorbat (mg / L) et

KL est la constante de Langmuir (L / mg).

Si **R > 1** : l'adsorption est défavorable,

Si **R = 1** : Pas d'adsorption est dite linéaire,

Si **0 < R₁ < 1** : l'adsorption est dite

favorable. Si **RL = 0** : l'adsorption est

irréversible.

Tableau 3.11.Les constants de l'isotherme de Langmuir pour les 5 types

type	Qm	B	R ²	KL	RL	Nature de l'adsorption
1	28.409	0.0352	0.9796	0.242926	0.445018	Favorable
2	3.29924	0.3031	0.6266	17.52023	0.01099	Favorable
3	0.02963	33.746	0.4977	-6.422469	-0.031278	
4	0.22207	4.5029	0.4977	-47.55105	-0.004113	
5	-4.323389	-0.2313	0.9796	0.0342119	0.850606	Favorable

D'après ces résultats et à première vue nous pouvons conclure que la sorption du CV sur le SEGOFI peut être représenté par une isotherme de Langmuir type 1,5 et 2 ceci apparait par les valeurs de $R^2 = 0.9796$ et 0.6266 respectivement. Lorsqu'on examine la capacité maximale de sorption expérimentale 28.409 mg/g (type 1.) et on peut dire que celle du modèle de Langmuir Type 1 $q(\text{thé})=26.409 \text{ mg/g}$ coïncidé le mieux avec la valeur réelle.

2.4.1.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique pour décrire l'adsorption dans des systèmes aqueux, représenté en 1926 comme suit :

$$q=k.C^{1/n} \quad (21)$$

Kf et **n** sont des constantes relatives à l'énergie.

Cette loi ne s'applique que dans un domaine restreint de concentration en particulier assez loin de la saturation totale de surface par les molécules adsorbées. Cette isotherme peut se révéler comme une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

Les résultats expérimentaux de la rétention du CV per le SEGOFI ont été cales dur ce modèle et ont aboutis aux figures suivantes

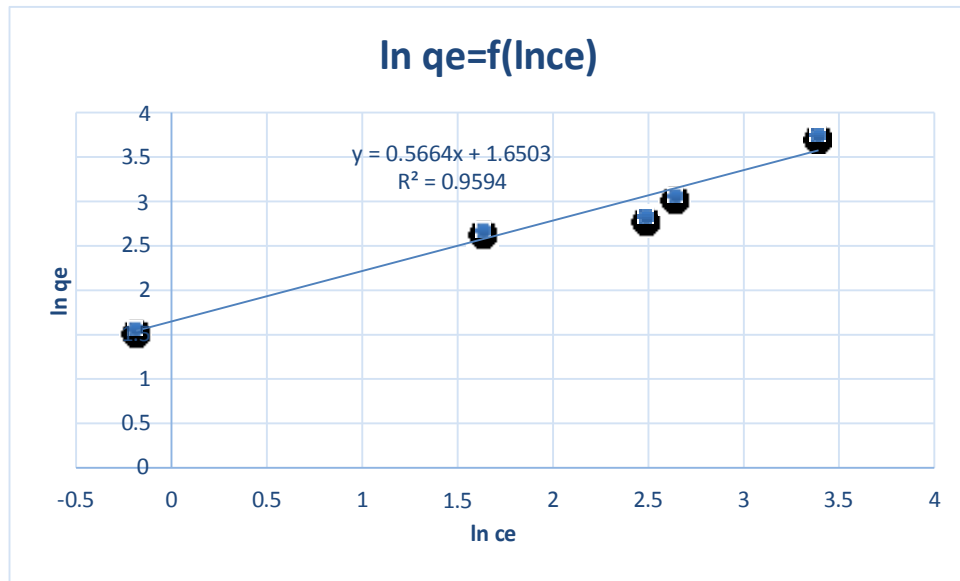


Figure 3.27.l'isotherme de Freundlich pour la rétention du CV par le SEGOFI

2.4.1.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est décrit par la relation ci-dessous :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (22)$$

Ou :

$RT/b=B$ (constante de Temkin)

Les données expérimentales calées sur ce modèle donnent la figure suivante :

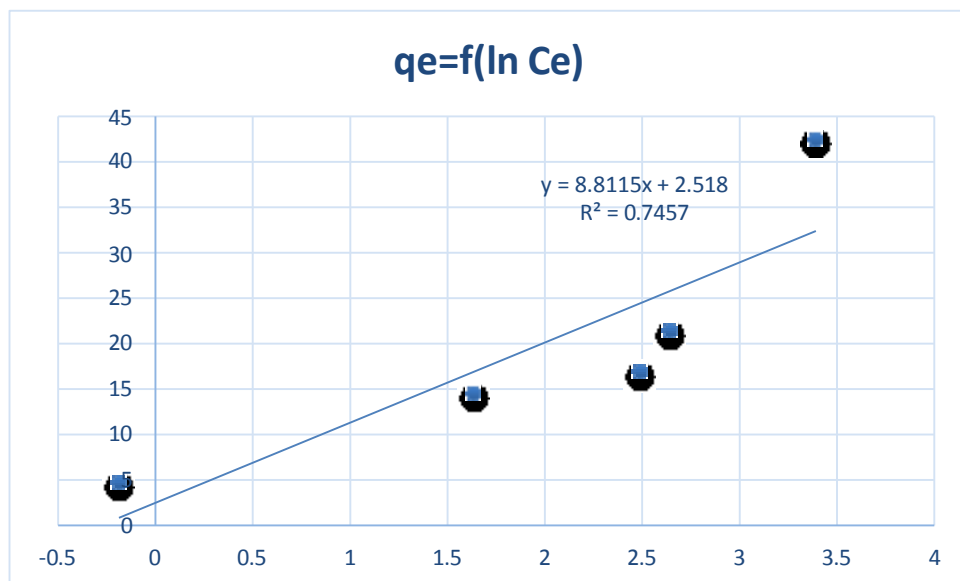


Figure 3;28.Isotherme de Temkin de la rétention du CV par le SEGOFI

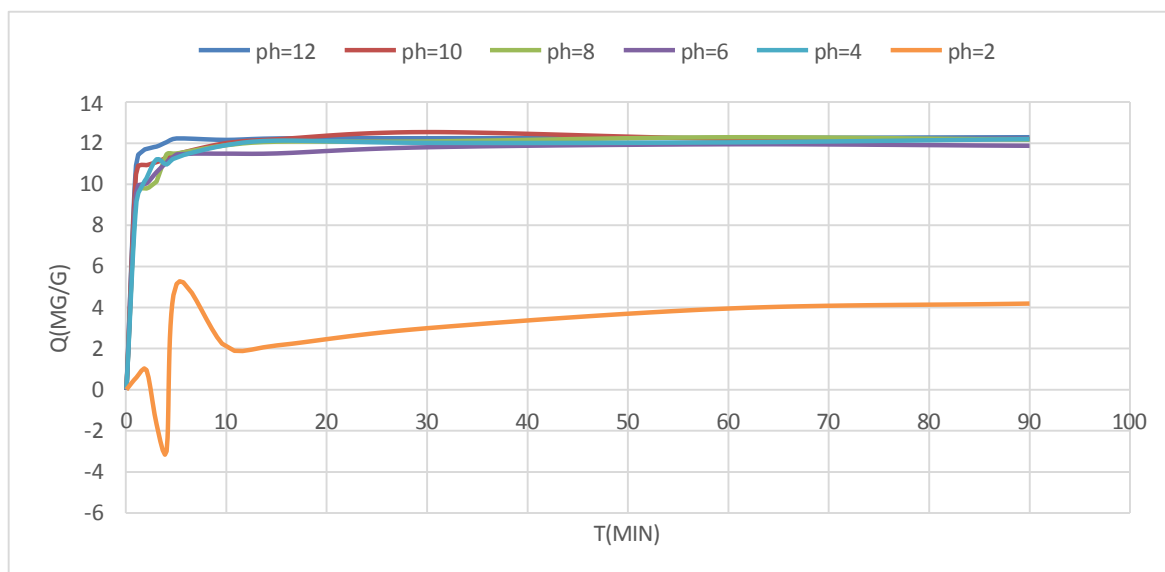
Tableau 3.12. Constantes de modèles des isothermes d'adsorption du cristal violet

Modèle	Facteur de régression R^2	Constantes cinétiques	
Modèle de freundlich	0.9594	n	Kf
		1.765536	5.2085
Modèle de Temkin	0.7457	Bt	Kt
		8.8115	1.2775

D'après les résultats représentés sur le tableau ci-dessous on peut conclure que la rétention du CV sur le SEGOFI est mieux représentée par le modèle de freundlich.

2.5 Effet de pH

Le pH joue un grand rôle dans les phénomènes de sorption, ce facteur peut changer la charge du colorant en solution ainsi que celle de la surface du adsorbant, c'est pour cela qu'il est important d'examiner son effet. Dans notre expérience, le pH a été varié de 2 jusqu'à 12 c'est à dire d'un pH fortement acide à un pH fortement basique. Le pH est ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique (0.1 N) et de la soude (0.1 N). Les résultats obtenus sont représenté sur la figure ci-dessous:

**Figure 3.29.Effet du pH sur la rétention du CV par le SEGOFI**

Condition : $C=0(\text{min})=50\text{mg/l}$, $T(t=0\text{min})=23^\circ\text{C}$

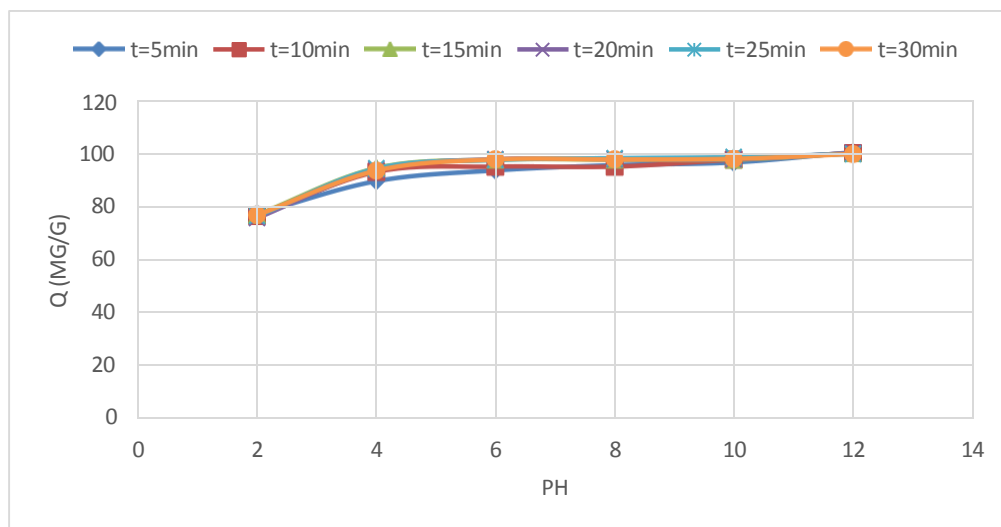


Figure 3.30. l'effet du pH sur la capacité maximale de rétention du CV

D'après les deux figures, on constate qu'à pH extrêmement basique $\text{pH}=12$ la capacité de l'adsorption est élevée elle est de $12,29 \text{ mg/g}$ après 90 minutes de contact. Cette capacité diminue au fur et à mesure que le pH diminue ou elle atteint son minimale avec une valeur de $4,19 \text{ mg/g}$ a $\text{pH}=2$. Il est à noter que la capacité maximale a été observé a pH naturel $\text{pH}= 5.8$ avec une valeur de:

$$q_m = 14.37 \text{ mg/g.}$$

Lors de la caractérisation du support nous avons trouvé que le pH_{pzc} prends plusieurs valeurs ce qui avance le changement de la charge de surface du biomatériau suivant le pH du milieu. Aussi la méthode de Boehm a avancé l'absence des fonctions acides à la surface du SEGOFI.

En se basant sur la rétention électrostatique, et a pH basique la surface du biosorbant est charge négativement alors que le cristal violet est chargé positivement ce qui favorise leur attraction en augmentant le taux de capacité de biosorption. Mais l'implication d'autres processus dans la rétention est fortement considérable. Un suivi du potentiel Zeta au cours de la biosorption aurait fourni plus d'informations pour compréhension des phénomènes mis en jeu.

2.6 Effet de la température :

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption du cristal violet par le SEGOFI a été étudié pour une gamme de température comprises entre 10 et 40°C . les résultats obtenus sont illustres par la figure suivante :

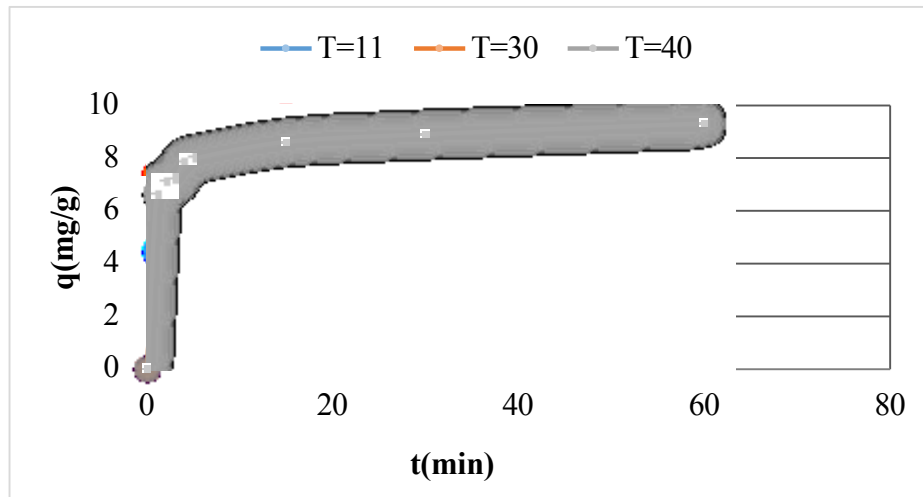


Figure 3.31. Effet de la température sur l'adsorption de CV par le SEGOFI Conditions : $C_0 = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 5.8$, $\text{pH} = 5.8$

D'après cette figure nous remarquons facilement que l'augmentation de la température favorise la rétention du cristal violet sur le SEGOFI. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique, et dont chaque augmentation de la température favorise son déroulement. Afin d'avoir une idée plus claire sur la nature du phénomène, une étude thermodynamique s'est avérée nécessaire et importante.

2..6.1 Etude thermodynamique

L'étude de l'effet de la température permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que ΔH , ΔS , et ΔG relatifs au processus de sorption du CV sur le SEGOFI. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption pour les systèmes (solide - liquide). Le point commun pour l'ensemble de ces dernières est le calcul du changement de l'énergie libre standard du système d'adsorption à l'équilibre ΔG , qui nous renseigne sur la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption.

Dans tous les cas, elle est calculée par la relation de Van'tHoff.

$$\ln K_{ad} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (23)$$

On peut déterminer les paramètres thermodynamiques par le calcul de la constante de distribution d'adsorption K_{ad} :

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e} \quad (24)$$

La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par :

$$\Delta G = -RT \ln (K_{ad}) \quad (25)$$

Où

ΔG : variation de l'énergie libre standard (J.mol⁻¹)

ΔH : variation de l'enthalpie standard (J.mol⁻¹)

ΔS : variation de l'entropie standard (J.mol⁻¹.K⁻¹)

ΔG : variation d'énergie libre (kJ.mol⁻¹)

R : constante universelle des gaz (8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹)

T ; La température absolue (K)

K_{ad} : la constante de distribution d'adsorption

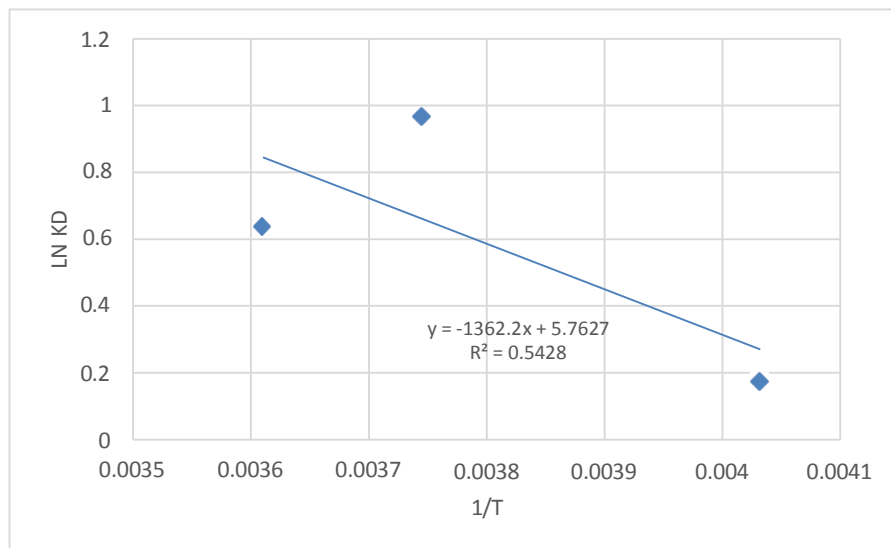


Figure 3.32. Etude thermodynamique de la biosorption du CV par le SEGOFI

Tableau 3.13.Les paramètres thermodynamiques du CV

T(K)	$\Delta G(\text{Kj/mol})$	$\Delta H(\text{Kj/mol})$	$\Delta S(\text{j/mol})$
284	-0,407358659	11.325	47.91
303	-2,43271064		
313	-1,660368128		

D'après les résultats représentés ci-dessous on peut dire que :

- L'adsorption est de nature spontanée car les valeurs de $\Delta G < 0$ sont négatives.
- La valeur positive de l'enthalpie à différentes températures ($\Delta H > 0$) indique que la biosorption du CV par le SEGOFI est endothermique. La température élevée contribue à stimulation de l'activité du biosorbant et l'augmentation de l'énergie cinétique de l'adsorbat, conduisant à un rendement plus élevé.
- La valeur positive de l'enthalpie $\Delta S > 0$ indique que le processus est irréversible avec augmentation d'un désordre à l'interface solide-liquide

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail est centré sur valorisation du résidu généré de l'extraction des graine d'opuntia Ficus Indica (SEGOFI) autant que biosorbant pour l'élimination du cristal violet (CV) afin de répondre à une perspective de procédé zéro déchets. L'objectif de notre projet se porte sur l'évaluation des activités de l'huile extraite, la caractérisation du résidu généré, et la biosorption du cristal violet présent dans des solutions aqueuses synthétiques et qui est pris comme polluant modèle ainsi que l'influence de plusieurs paramètres à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, la masse adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale et la température.

L'huile extraite a démontré une activité antioxydante élevée équivalente à l'inhibition de 50% à une concentration de 2,5 mg/ml.

Les résultats de l'élimination du cristal violet par sorption sur le SEGOFI a aboutie aux constatations suivantes :

- La masse de 0.2g semble la valeur optimale pour la concentration étudiée (50mg/g) avec une capacité de biosorption $q_m = 14.60 \text{ mg/g}$. ou l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact avec un rendement important de 95.98%.

- La cinétique de rétention du cristal violet sur le SEGOFI est bien décrite par le modèle du pseudo deuxième ordre avec $R^2 = 0.9998$. Cette cinétique peut être contrôlée par une diffusion intra particulaire ($R^2 = 1$).

- L'augmentation de la concentration initiale de la solution du colorant entraine avec elle une augmentation de la capacité de sorption du cristal violet sur le SEGOFI.

- La rétention du CV sur le SEGOFI est mieux représentée par le modèle de Freundlich avec un $R^2 = 0.9594$.

- La biosorption est élevée a pH neutre a basique, elle est de $q_m = 14.37 \text{ mg/g}$ a pH naturel pH= 5.8.

- L'augmentation de la température favorise la rétention du cristal violet sur le SEGOFI.

- L'étude thermodynamique aux paramètres thermodynamique a montré que l'adsorption est de nature spontanée car les valeurs d' $\Delta G < 0$ sont négatives, la valeur positive de l'enthalpie à différentes températures ($\Delta H > 0$) indique que la biosorption du CV par le SEGOFI est endothermique. La température élevée contribue à stimulation de l'activité du biosorbant et l'augmentation de l'énergie cinétique de l'adsorbat, conduisant à

CONCLUSION GENERALE

un rendement plus élevé. la valeur positive de l'enthalpie $\Delta S > 0$ indique que le processus est irréversible avec augmentation d'un désordre à l'interface solide-liquide.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Dasari, S.R., V.V.J.J.o.R. Goud, and S. Energy, *Effect of pre-treatment on solvents extraction and physico-chemical properties of castor seed oil*. 2014. **6**(6).
- [2]. Orwa, C.J.h.w.w.o.s.t.t.a., *Agroforestry Database: a tree reference and selection guide, version 4.0*. 2009.
- [3]. Mulas, M., G.J.S. Mulas, and M.-T.P.E.A.P.U.d.é.d. SASSAR, *Potentialités d'utilisation stratégique des plantes des genres Atriplex et Opuntia dans la lutte contre la désertification*. 2004. **112**.
- [4]. Nerd, A. and Y.J.S.H. Mizrahi, *Effect of nitrogen fertilization and organ removal on rebudding in Opuntia ficus-indica (L.) Miller*. 1994. **59**(2): p. 115-122.
- [5]. Felker, P., et al., *Comparison of Opuntia ficus indica varieties of Mexican and Argentine origin for fruit yield and quality in Argentina*. 2005. **60**(3): p. 405-422.
- [6]. Kabas, O., A. Ozmerzi, and I.J.J.o.f.E. Akinici, *Physical properties of cactus pear (Opuntia ficus india L.) grown wild in Turkey*. 2006. **73**(2): p. 198-202.
- [7]. Saleem, M., et al., *Secondary metabolites from Opuntia ficus-indica var. saboten*. 2006. **67**(13): p. 1390-1394.
- [8]. Snyman, H.J.J.o.A.E., *A greenhouse study on root dynamics of cactus pears, Opuntia ficus-indica and O. robusta*. 2006. **65**(4): p. 529-542.
- [9]. Benarfa, R., O. Akrouf, and B. Chorfi, *Appréciation de l'effet PGPR des rhizobactéries de figuier de Barbarie (Opuntia ficus-indica)*. 2020, Université laarbi tebessi tebessa.
- [10]. Inglese, P., *Ecologie, Culture Et utilisations du Figuier De Barbarie*. 2018, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).

- [11]. FAIZA, B., B. ABDERRAHMENE, and B. NABIHA. *EFFET DES EXTRAITS DU FIGUIER DE BARBARIE (OPTUNTIA FICUS-INDICA) SUR LE DÉVELOPPEMENT DES LAPINS ORYCTOLAGUS CUNICULUS*. in *VIIème congrès International de l'association Tunisienne de Biotechnologie et Valorisation des Bio-Ressources (AT-BVBR) organise son congrès international qui se déroulera du 20 au 23 Mars 2019 à l'hôtel Thabraca-Tabarka, TUNISIE*. 2019.
- [12]. Aknouche, S. and A. Ariche, *Bioactivités de biomolécules extraites à partir de biomasse de coproduits agricoles: propolis, cladodes du figuier de barbarie (Opuntia ficus indica) et grignons d'olives*. 2018, Université Mouloud Mammeri.
- [13]. Msaddak, L., *Propriétés techno-fonctionnelles et substances bioactives de deux ingrédients alimentaires: cladodes du figuier de barbarie et feuilles de vigne*. 2018, Thèse de Doctorat, Université de Gabès Tunis. p56.
- [14]. Espinosa, A., et al., *Quelques propriétés et essais préliminaires de conservation des fruits et du jus de figue de barbarie (Opuntia ficus indica)*. 1973. **28**(4): p. 285-289.
- [15]. Belmiloud, M., *Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles des graines de figue de barbarie*. 2013, UMMTO.
- [16]. KPLE, M., et al., *Etude des voies de valorisation des déchets Ménagers au Bénin*. 2015, EPAC/UAC.
- [17]. Neffar, S., *Etude de l'effet de l'âge des plantations de figuier de Barbarie (Opuntia ficus indica L. Miller) sur la variation des ressources naturelles (sol et végétation) des steppes algériennes de l'Est. Cas de Souk-ahras et Tébessa*. 2012, Annaba.
- [18]. Boutakiout, A., *Etude physico-chimique, biochimique et stabilité d'un nouveau produit: jus de cladode du figuier de Barbarie marocain (Opuntia ficus-indica et Opuntia megacantha)*. 2015, Angers.

- [19]. Habibi, Y., *Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les polysaccharides pariétaux: caractérisation et modification chimique*. 2004, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [20]. Mussatto, S.I. and J.A. Teixeira, *Lignocellulose as raw material in fermentation processes*. 2010.
- [21]. Feugang, J.M., et al., *Nutritional and medicinal use of Cactus pear (Opuntia spp.) cladodes and fruits*. 2006. **11**(1): p. 2574-2589.
- [22]. Jana, S.J.J.o.E.R. and Studies, *Nutraceutical and functional properties of cactus pear (Opuntia spp.) and its utilization for food applications*. 2012. **3**(2): p. 60-66.
- [23]. Abid, A., et al., *Valorisation d'un nouveau bio floculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension*. 2009. **12**(2): p. 321–330-321–330.
- [24]. Trachtenberg, S. and A.M.J.P. Mayer, *Composition and properties of Opuntia ficus-indica mucilage*. 1981. **20**(12): p. 2665-2668.
- [25]. Welegerima, G., A. Zemene, and Y.J.J.M.P.S. Tilahun, *Phytochemical composition and antibacterial activity of Opuntia ficus-indica cladodes extracts*. 2018. **6**: p. 243-246.
- [26]. Nesrine, D., *Valorisation du fruit de la figue de barbarie (Opuntia ficus indica L.) de deux zones, une zone humide (Ait Yahya Moussa, Tizi Ouzou) et une zone semi-aride (Mdoukal Batna) par la fabrication de vinaigre*.
- [27]. Rai, A., *Effet du stress salin sur les bactéries du sol: rôle d'extraits dérivés de Enteromorpha intestinalis, Ulva lactuca et Opuntia ficus-indica sur la relation bactérie-plante sous stress salin*. 2017, Université Ferhat Abbas.
- [28]. BENATTIA, F.K., *Analyse et applications des extraits de pépins de figes de barbarie*. 2017, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

- [29]. Arba, M. *Le cactus Opuntia, une espèce fruitière et fourragère pour une agriculture durable au Maroc*. in *Actes du Symposium International AGDUMED- durabilité des systèmes de culture en zone méditerranéenne et gestion des ressources en eau et en sol*. 2009. Cana Print Rabat.
- [30]. Arba, M., et al., *Valorisation du figuier de barbarie en élevage*. 2000. **68**: p. 1-4.
- [31]. CARPINTEYRO, U.S. and L. Torres, *Use of response surface methodology in the optimization of coagulation-flocculation of wastewaters employing biopolymers*. 2013.
- [32]. Louaer, M. and A. Zermane, *Etude de l'extraction des huiles végétales des noyaux de dattes et graines de sésame par Co2 supercritique*. 2019, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
- [33]. Poirot, R., *Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de solute à partir de matière végétale*. 2007.
- [34]. Kartika, I.A., *Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol: expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol*. 2005.
- [35]. Magimel, A., *Etude du fractionnement de graines entières oléo-protéagineuses pour l'obtention de fractions multifonctionnelles de type" émulsions actives" dans le domaine de la formulation cosmétique*. 2016.
- [36]. Benali, B. and A. Djaber, *Production du biodiesel à partir d'une plante spontanée*. 2015, Université Ahmed Draia-ADRAR.
- [37]. Jablaoui, C., *La texturation par détente instantannée [sic] contrôlée DIC dans le développements [sic] de nouvelles opérations d'extraction d'huiles des graines oleagineuses*. 2018, Université de La Rochelle; Université de Carthage (Tunisie).
- [38]. Chekroun, N., *Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales: Huile Afia*. 2014.

- [39]. SBAI, R., A. TAYEBI, and S. Mana, *Etude d'extraction et caractérisation physico-chimique d'une huile des grains d'arachides (Etude comparative entre deux variétés d'El-oued et de Timimoune)*. 2022, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR.
- [40]. Placet, V., *Conception et exploitation d'un dispositif expérimental innovant pour la caractérisation du comportement viscoélastique et de la dégradation thermique du bois dans des conditions sévères*. 2006, Université Henri Poincaré-Nancy I.
- [41]. Boukhatem, M.N., A. Ferhat, and A.J.U. Kameli, *Méthodes d'extraction et de distillation des huiles essentielles: revue de littérature*. 2019. **3**(4): p. 1653-1659.
- [42]. Endrias, A., *Bio-raffinage de plantes aromatiques et médicinales appliqué à l'Hibiscus sabdariffa L. et à l'Artemisia annua*. 2006.
- [43]. BENSEGHIER, K. and O. KHAMED, *Huiles Alimentaire de graines Pinus pinea Extraction et Caractérisation physique-chimique*. 2014, UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- [44]. FERDJALLAH, I. and N. BEN SANIA, *Optimisation et évaluation de quelques techniques d'extraction de curcumine à partir des matières différentes*. 2021, جامعة غرداية.
- [45]. Flipo, F., *La numérisation du monde. Un désastre écologique*. 2021.
- [46]. Penchev, P.I., *Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions*. 2010, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Académie bulgare des
- [47]. Mukherjee, P.K.J.Q.C., E.o.H. Drugs, and T.N. Elsevier: Amsterdam, *Extraction and other downstream procedures for evaluation of herbal drugs*. 2019: p. 195-236.

- [48]. Rahal, N.B., *Extraction, identification et caractérisation des molécules bioactives de la graine et de l'huile de Silybum marianum. Étude de leurs activités antioxydante et antitumorale*. 2012, Université de Lorraine.
- [49]. Aminot, A. and R. Kérouel, *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines: méthodes en flux continu*. 2007: Editions Quae.
- [50]. Selles, C., *Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen: Anacyclus pyrethrum L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H₂SO₄ 0.5 M*. 2012.
- [51]. Lavrinenko, Y., et al., *Elemental Composition of Infusions of Herbs (Tisanes) of North Ossetia (the Caucasus)*. 2021. **11**(9): p. 841.
- [52]. Barthès, B.J.E.e.G.d.S., *Organisation de la couverture pédologique et rendements d'une culture mécanisée de manioc sur Terres Hautes en Guyane*. 1994. **1**: p. 39-49.
- [53]. Kouame-Sina, S., *Contribution à la gestion des risques de contamination microbienne et diversité génotypique des espèces du genre bifidobacterium isolées de la chaine de production du lait local à Abidjan*. 2013, Universite Nangui-Abrogoua.
- [54]. Benzeggouta, N., *Evaluation des effets biologiques des extraits aqueux de plantes médicinales seules et combinées*. 2017.
- [55]. Boumerdas, M. and Z. Guenadez, *La viabilité socio-économique des cultures constructives locales dans la production de l'habitat en Algérie*. 2014.
- [56]. Belkis, G., N.J.J.o.A.R.i.S. Abdelkader, and Technology, *Extraction des déchets dangereux dans des déblais de forage pour la protection de l'environnement*. 2017. **4**: p. 433.
- [57]. Singh, J.J.E.t.f.m. and a. plants, *Maceration, percolation and infusion techniques for the extraction of medicinal and aromatic plants*. 2008. **67**: p. 32-35.

- [58]. Gupta, M.P., et al., *Compendium of medicinal and aromatic plants: The Americas*. 2003. 2: p. 397.
- [59]. Telmani, K. and E.R. Leghouchi, *Évaluation du risque de contamination de la zone humide d'El-Kennar par les pesticides: analyse des pesticides dans le sol et l'eau par CG/MS*. 2012.
- [60]. BEN SEDDIK, K.Z. and M.O. BEN SEDDIK, *L'effet de méthode d'extraction sur la production d'huiles essentielles à partir de citrus aurantium (région de Ghardaïa)*. 2021.
- [61]. SEEDS, C. and N.A.B. IBRAHIM, *MICROWAVE-ASSISTED SOLVENT EXTRACTION OF CASTOR OIL FROM*. 2017.
- [62]. BOUDRAA, H., *Optimisation des conditions d'extraction des substances bioactives par microondes et ultrasons en utilisant les plans d'expérience*. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.
- [63]. Harrag, I., et al., *Etude comparative des procédés d'extraction Application aux rhizomes de ginseng; graines de lin et feuilles d'armoise*. 2018.
- [64]. Bousbia, N., *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires*. 2011, Université d'Avignon.
- [65]. Tiona, N., A. Zaid, and O. Larkeche, *Etude comparative des procédés d'extraction de l'huile de graines d'anis (pimpinella anisum)*. 2020.
- [66]. Ziemons, E., *Etude en temps réel du processus d'extraction de la tagitinine C en fonction des caractéristiques physico-chimiques du CO₂ supercritique à l'aide de fibres optiques couplant un spectrophotomètre IRTF à un extracteur à fluide supercritique*. 2006.
- [67]. Martin, A., *Conception d'un dispositif microfluidique résistant à la pression pour la caractérisation de l'hydrodynamique de mélanges en conditions proches du domaine supercritique: étude du binaire partiellement miscible CO₂-Ethanol*. 2016, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.

- [68]. Gillet, C., *Composites allégés à renforts fibreux*. 2018.
- [69]. Melquiot, P., *1.001 mots et abréviations de l'Environnement et du Développement Durable*. 2003: Librairie Environnement.
- [70]. Burnouf, T.J.T.C.e.B., *Fractionnement plasmatique international: état des lieux Plasma fractionation in the world: Current status*. 2007. **14**: p. 41-50.
- [71]. Aydi, A., *Valorisation de quelques plantes médicinales [médicinales] issues de la flore tunisienne: extraction par CO2 supercritique*. 2014, Université de Lorraine; Institut National des Sciences Appliquées et de
- [72]. Bezaze, H. and A.H. Meniai, *Modélisation thermodynamique des équilibres de phases à haute pression*. 2012, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
- [73]. Zermane, A. and A. Menai, *Etude de l'extraction supercritique*.
- [74]. Benhabiles, O., *Extraction supercritique des huiles essentielles détermination expérimentale et modélisation*. 2009, Alger.
- [75]. Colditz, G.A., *Encyclopedia of cancer and society*. 2007: Sage Publications.
- [76]. Philander, S.G., *Encyclopedia of global warming and climate change: AE*. Vol. 1. 2008: Sage.
- [77]. Chris, P., *A dictionary of environment and conservation*. 2007: Oxford University Press.
- [78]. Fawell, J. and M.J.J.B.m.b. Nieuwenhuijsen, *Contaminants in drinking water: Environmental pollution and health*. 2003. **68**(1): p. 199-208.
- [79]. MEHDA, S., *Evaluation du risque de la contamination physico-chimique et biologique des eaux souterraines par les polluants d'origine agricole dans la région d'El Oued*. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.

- [80]. Hamzaoui, S., *ADSORPTION DE LA TYROSINE EN PRÉSENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS*.
- [81]. Asslouj, J.E., et al., *Impact des activités anthropiques sur la qualité des eaux souterraines de la communauté Mzamza (Chaouia, Maroc)*. 2007. **20**(3): p. 309-321.
- [82]. Oumaima, S., *Étude de l'impact de type de substrat sur la qualité des eaux usées épurées par filtre planté*.
- [83]. Menche, N., *Biologie anatomie physiologie*. 2023: Elsevier Health Sciences.
- [84]. Tansaout, A., *Etude de la réalisation d'une station d'épuration pour la Commune Ait Chafaa wilaya de Tizi-Ouzou*. 2021, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [85]. Gana, O.K. and A. Draoui, *Étude de l'efficacité du procédé de phytoépuration appliqué au niveau de la STEP de Mraguen (Wilaya d'Adrar)*. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [86]. Hocini, A.A., *Conception d'une unité de traitement des eaux usées industrielles d'une conserverie de thon (Tuna Star) w. Béjaia la commune d'oued Ghir*. 2022.
- [87]. Bassompierre, C., *Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers: de la conception d'un pilote à la validation de modèles*. 2007, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.
- [88]. Houri, R., S. Mogdad, and M. Kebaili, *Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants*. 2020.
- [89]. MADAOUI, R.R., O.Z. GHENNAM, and H. BENCHEKOR, *Elimination d'un colorant par un biomatériau*. 2023.
- [90]. ZAJLOU, D., D. DERDOUR, and A. HARROUZ, *Traitement physico-chimique des eaux acides (soufre et l'ammoniac) traité dans l'unité de craquage catalytique à la raffinerie SBAA*. 2017, Université Ahmed Draia-ADRAR.

- [91]. KHALI, S. and N. SEBAA, *Contribution à l'étude de l'efficacité du traitement des eaux usées de la station d'épuration de Ouargla (STEP Saïd Otba)*. UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- [92]. Sassanelli, C., et al., *Circular economy performance assessment methods: A systematic literature review*. 2019. **229**: p. 440-453.
- [93]. ZEN, S., *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie*. 2015.
- [94]. Zamouche, M. and M. Bencheikh Lehocine, *Etude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants*. 2016, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
- [95]. Derafa, G., *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques*. 2018.
- [96]. Soumia, B., *Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60)*.
- [97]. Bellir, K. and M. Bencheikh Lehocine, *Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales*. 2013, Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés
- [98]. Imen, Z., *Adsorption d'un colorant basique Bleu de méthylène Sur un charbon actif en poudre*.
- [99]. Ouakouak, A., *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux*. 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [100]. AGGOUN, M., *Mise en Valeur des Peaux De Banane*.
- [101]. Abdelbaki, R. and L. Duclaux, *Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*. 2017.

- [102]. Belaid, O., *UTILISATION D'UN CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTES LOCALES DANS L'EPURATION DES EAUX USEES URBAINES. INFLUENCE DE LA VARIETE DE DATTES*. 2017.
- [103]. mes amis Housseem, A. and M. Oussama, *Je dédie ce modeste travail à: A la mémoire de ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur A ma chère belle mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée*. 2014.
- [104]. HARROUCHE, A., *Elimination des phosphates sur un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes*.
- [105]. Chaheb, N., *L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt*. 2016.

Abstract

The objective of this study is to achieve a green process with double zero waste gains. The first product of this process is a vegetable oil extracted from prickly pear seeds which has multiple uses, particularly in its raw state or after formulation (cream, gel, etc.). The second product is an adsorbent based on waste from this same extraction, which will be the support for an innovative filter for various uses. The extracted oil clearly showed its antioxidant power, hence its anti-aging property. The by-product of the extraction was used as an adsorbent for a dye, crystal violet, taken as a model in this study. The latter was carried out under the effect of certain parameters such as: contact time, pH, mass of the adsorbent, temperature and initial concentration. The characterization included the determination of the surface functions by the Boehm method where it showed the acidic character confirmed by the zero charge pH which is equal to: $pH_{pzc}=2.6$, $pH_{pzc}=4.81$, $pH_{pzc}=7.2$ and $pH_{pzc}=8.5$. Also the analysis of the iodine indices and methylene blue showed its capacity against micro, meso and macro pollutants with values of $I_d = 951.75 \text{ mg/g}$ and $q_{MB} = 0.33 \text{ mg/g}$ respectively. The phenol index test is inapplicable to SEGOFI because it itself releases phenol. The adsorption results showed that the kinetics are second order, controlled by intraparticle diffusion. Also the thermodynamic study has advanced that the retention of spontaneous nature ($\Delta G^\circ < 0$), endothermic ($\Delta H^\circ > 0$) and the positive value of enthalpy ($\Delta S^\circ > 0$), indicates that the process is irreversible with increase of a disorder at the solid-liquid interface.

Finally the sorption of crystal violet on the by-product of the extraction of seeds of *Opuntia Ficus Indica* (SEGOFI) at room temperature, with a mass of 0.2g, at a natural pH of $pH = 5.8$, and for an initial concentration of 50 mg/g gave a maximum biosorption capacity $q_m = 14.60 \text{ mg/g}$, or equilibrium is reached after 60 minutes of contact with a yield of 95.98%.

In conclusion, SEGOFI highlights its effectiveness as an adsorbent material.

Keywords :

Prickly pear , Extraction , Vegetable oil , Crystal violet , SEGOFI , Biosorption
 , Process with zero waste gains, dye, adsorption, water pollution, wastewater

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو تحقيق عملية خضراء مع مكاسب مضاعفة من النفايات. المنتج الأول لهذه العملية هو الزيت النباتي المستخرج من بذور التين الشوكي وله استخدامات متعددة خاصة في حالته الخام او بعد تركيبه (كريم، جل، الخ). المنتج الثاني عبارة عن مادة ماصة تعتمد على النفايات الناتجة عن عملية الاستخراج نفسها، والتي ستكون بمثابة دعم لمرشح مبتكر لمختلف الاستخدامات. اظهر الزيت المستخرج بوضوح قوته المضادة للأكسدة، وبالتالي خصائصه المضادة للشيخوخة. تم استخدام المنتج الثانوي للاستخلاص كمادة ممتزة لصبغة البنفسج البلوري، والتي تم اخذها كنموذج في هذه الدراسة. وقد تم تنفيذ الأخير تحت تأثير بعض العوامل مثل: زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، كتلة المادة المازة، درجة الحرارة، التركيز الاولي. وشمل الوصف تحديد وظائف السطح بطريقة بوهم حيث أظهرت الصفة الحمضية المؤكدة بشحنة صفر pH والتي تساوي $pH_{pzc}=4.81$ ، $pH_{pzc}=2.6$ ، $pH_{pzc}=7.2$ ، $pH_{pzc}=8.5$. كما اظهر تحليل المؤشرات اليودية و ازرق الميثيلين قدرته على مقاومة الملوثات الدقيقة والمتوسطة والكبيرة بقيمة $Id = 951.75$ ملجم/جم و $q_{MB} = 0.33$ ملجم/جم على التوالي، ولا ينطبق اختبار مؤشر الفينول على SEGOFI لأنه نفسه يطلق الفينول. اظهرت نتائج الامتزاز ان حركية المادة من الدرجة الثانية، ويتم التحكم فيها عن طريق الانتشار داخل الجسيمات. كما تقدمت الدراسة الديناميكية الحرارية بان الاحتفاظ بالطبيعة التلقائية ($\Delta G < 0$)، الماصة للحرارة ($\Delta H > 0$) والقيمة الإيجابية للمحتوى الحراري ($\Delta S > 0$)، يشير الى ان العملية لا رجعة فيها مع زيادة الاضطراب في المادة الصلبة. واجهة سائلة.

و أخيرا، تم امتصاص البنفسج البلوري على المنتج الثانوي لاستخلاص بذور التين الشوكي SEGOFI في درجة حرارة الغرفة، بكتلة 0.2 جم، عند درجة حموضة طبيعية تبلغ 5.8، و لتركيز اولي 50 ملجم/ل اعطى اقصى قدرة للامتصاص الحيوي $q_m = 14.60$ ملجم/ج، و تم الوصول الى التوازن بعد 60 دقيقة من التلامس مع محصول 95.98% في الختام يسلط SEGOFI الضوء على فعاليته كمادة ماصة.

الكلمات المفتاحية:

بذور التين الشوكي، استخلاص، زيت نباتي، البنفسج البلوري، SEGOFI، الامتزاز الحيوي، عملية خضراء، ملون، امتزاز، تلوث المياه، المياه المستعملة

Résumé

L'objectif de cette étude est de réaliser un procédé vert à double gain Zéro déchet. Le premier produit de ce procédé est une huile végétale extraite des graines de figuiers barbarie à multiple utilisations notamment à l'état brut ou après formulation (crème, gel,...etc.). Le deuxième produit est un adsorbant à base des déchets de cette même extraction, qui va être le support d'un filtre innovant à diverse utilisation. L'huile extraite a montré clairement son pouvoir antioxydant d'où sa propriété anti vieillissement. Le sous-produit de l'extraction a été exploité comme adsorbant d'un colorant, le cristal violet, pris comme modèle dans cette étude. Cette dernière a été menée sous l'effet de certains paramètres tels que : le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration initiale. La caractérisation a inclut la détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm ou elle a montré le caractère acide confirme par le pH zéro charge qui est égale à: $pH_{pzc}=2.6$, $pH_{pzc}=4.81$, $pH_{pzc}=7.2$ et $pH_{pzc}=8.5$. Aussi l'analyse des indices iodique et de bleu de méthylène a montré sa capacité les micros, méso et macro polluants avec des valeurs de $I_d = 951.75$ mg/g et $q_{MB} = 0.33$ mg/g respectivement. Le test de l'indice de phénol est inapplicable à SEGOFI car il libère lui-même du phénol. Les résultats de l'adsorption ont montré que la cinétique est du deuxième ordre, contrôlée par une diffusion intraparticulaire. Aussi l'étude thermodynamique a avancé que la rétention de nature spontanée ($\Delta G < 0$), endothermique ($\Delta H > 0$) et la valeur positive de l'enthalpie ($\Delta S > 0$), indique que le processus est irréversible avec augmentation d'un désordre à l'interface solide-liquide.

Finalement la sorption du cristal violet sur le sous-produit de l'extraction des graines d'Opuntia Ficus Indica (SEGOFI) à une température ambiante, avec une masse de 0.2g, à pH naturel de $pH = 5.8$, et pour une concentration initiale de 50mg/g a donné une capacité maximale de biosorption $q_m = 14.60$ mg/g, ou l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact avec un rendement de 95.98%.

En conclusion, le SEGOFI met en évidence son efficacité comme matériau adsorbant.

Mots clés :

Grains de figuier de barbarie, Extraction, Huiles végétales, Cristal violet, SEGOFI, biosorption, Procédé zéro déchet, colorant, adsorption, pollution d'eau, eaux usées.