



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE

Option : Chimie Appliquée

THEME :

**PREPARATION ET CARACTERISATION
D'UN SUPPORT POREUX A BASE DE
GRAINES DE FIGUES DE BARBARIE**

Présenté par :

- ❖ Debbi Asma
- ❖ Lendj Zahia

Encadrante : Dr. A. Belayachi

Université de Mostaganem

Président : Pr. A. Belhakem

Université de Mostaganem

Examinatrice : Dr. S. Bourahla

Université de Mostaganem

Année universitaire : 2020 /2021

REMERCIEMENTS

*Nous remercions **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame **BELAYACHI Amel** qui nous a encadré et orienté, nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous remercions également Madame **BOURAHLA Sarah** pour son aide et ses conseils.*

Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de L'UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons à remercier nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail
que je dédie :*

*À la personne qui m'a toujours servie de modèle dans la vie, en
témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que je lui porte
et j'espère que par ce travail je pourrai l'honorer : mon Père*

*À l'autre personne importante de ma vie dont l'affection, l'amour et
les conseils m'ont toujours aidée qui a sacrifié sa vie pour mon
éducation : ma Mère.*

*Merci « Papa et Maman » de m'avoir soutenue dans les moments les
plus durs, pour votre patience illimitée.*

À mes très chères sœurs : « Amel », « Hafssa » et « marwa ».

*À mes très chers frères : « Boumediene », « Bahaa Eddine », mon
beau-frère « Mourad ».*

À mon fiancé Khaled et sa famille

À mes anges : Mouadh et Maram.

*À mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que leurs
familles.*

À ma chère amie et binôme Zahia et sa famille.

À mes professeurs et enseignants de tout mon cursus.

*À mes chères amies : « Badra », « Zahia », « Samra »,
« Soumia », « Houda », « Krima ».*

Debbi Asma

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail ;

*À ma très chère Mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui
n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*À mon très cher Père, pour ses encouragements, son soutien, surtout
pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le
déroulement de mes études.*

À ma chère sœur Halima et son mari.

Que le bon dieu vous protège.

À mes chers frères : « Ahmed » « El hadj » « Abd Kader »

Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

*À mes grands-parents qui ont comblé mon cœur de tendresse et ma
vie de joie.*

À mes anges : « kheira », « Ranim » et « Mohamed ».

*À mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que leurs
familles.*

*À ma sœur et binôme Debbi Asma, qui a contribué à la réalisation de
ce modeste travail.*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du moyen,
du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Une spéciale dédicace à mes amies proches : Soumia, Badra, Samra,
Zahia.*

*À tous mes amis de promotion de 2^{ème} année master chimie
appliquée et toute personne qui occupe une place dans mon cœur.*

Lendj Zahia

Résumé

Ces dernières années, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus stricte. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches environnementales ont connu un développement remarquable.

La préparation et la caractérisation du biosorbant à base de graines de figues de barbarie, qui nous ont été fournies par l'exploitation familiale « BENDIMERED » (www.lz-opuntia.com), dans la wilaya de Tlemcen (Ouest Algérien) a permis de connaître la structure de ce matériau, qui présente une microporosité plus importante que sa mésoporosité et d'identifier ses groupements fonctionnels.

Mots clés : Caractérisation, biosorbant , graines de figues de barbarie, IR.

Abstract

In recent years, the regulation of water quality has become increasingly strict. This is due to a growing social concern on the preservation of the environment. For this purpose, the environmental research has undergone remarkable development.

The preparation and characterization of the biosorbent based on prickly pear seeds, which were provided to us by the family farm "BENDIMERED" (www.lz-opuntia.com), in the wilaya of Tlemcen (West Algeria) allowed to know the structure of this material, which has a greater microporosity than its mesoporosity, and to identify its functional groups.

Keywords: Characterization, biosorbent, prickly pear seeds, IR.

Liste des Figures

Figure I.1 : Le figuier de Barbarie. a- la plante, b- les cladodes, c- les fleurs, d- les fruits, e- les graines, f- la poudre des graines.	10
Figure I.2 : Photographie d'une coupe transversale de la graine de la Figue de barbarie.	11
Figure I.3 : Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB).	12
Figure II.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	16
Figure II.2 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.	18
Figure II.3 : Spectre IR du charbon actif en poudre.	21
Figure III.1. Exploitation familiale « BENDIMERED ».	23
Figure III.2. Les graines de figues de Barbarie avant et après broyage et tamisage.	24
Figure III.3. Protocole de préparation du biosorbant.	25
Figure III.4. Spectre infra rouge pour les graines de figues de barbarie.	26
Figure III.5. Représentation du pH _{pcz} pour les graines de figues de barbarie.	30

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.	05
Tableau I.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.	06
Tableau I.3 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.	07
Tableau I.4 : Composition chimique des graines de la figue de barbarie.	12
Tableau I.5 : Composition en minéraux de la graine de la figue de barbarie.	13
Tableau I.6 : Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%).	13
Tableau II.1. Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs.	16
Tableau III.1 : Les valeurs des indices d'iodes, indices de bleu de méthylène et les pH _{pcz} pour les différents biosorbants.	31

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.	01
Chapitre I : Biosorbants	
I.1.Introduction.	03
I.2.Définition de la biosorption.	03
I.3. Définition et origines des biosorbants.	03
I.4.Classification des biosorbants.	04
I.4.1. Biosorbant d'origine aquatique.	04
I.4.2. Biosorbant d'origine agro-industrielle.	04
I.5. Propriétés des biosorbants.	04
I.5.1. Propriétés physiques.	04
I.5.1.1. La structure poreuse.	04
I.5.1.2. Surface spécifique.	04
I.5.2. Propriétés chimiques.	05
I.5.2.1. Composition élémentaire.	05
I.5.2.2. Chimie de surface.	06
I.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants.	06
I.5.2.3.1. Le tanin.	06
I.5.2.3.2. La lignine.	07
I.5.2.3.3. La cellulose.	07
I.5.2.3.4. L'hémicellulose.	07
I.5.2.4. Le point de charge nulle (pH_{pzc}).	08
I.6.Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants.	08
I.6.1. La capacité d'adsorption.	08
I.6.2. La cinétique d'adsorption.	08
I.7.Biosorbants non modifiés.	09
I.8.Le figuier de barbarie.	09

I.8.1. Origine.	09
I.8.2. Appellations du figuier de Barbarie.	09
I.8.3. Description.	09
I.8.4. Composition chimique de la figue de barbarie.	11
I.8.5. La graine de la figue de barbarie.	11
I.8.5.1. Description morphologique.	11
I.8.5.1.1. L'endosperme.	12
I.8.5.1.2. Le péricarpe.	12
I.8.5.2. Composition chimique des graines de la figue de barbarie.	12
I.8.5.2.1. Sucre.	13
I.8.5.2.2. Acides aminés et minéraux.	13
I.8.5.2.3. Fibres.	13
I.8.5.2.4. Lipides et les protéines.	14
I.8.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes..	14
Chapitre II: Caractérisation du biosorbant	
II.1. Introduction.	15
II.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation.	15
II.2.1. Détermination de la surface spécifique.	15
II.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller.	17
II.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).	19
II.2.3.1. Définition.	19
II.2.3.2. Protocole expérimental.	19
II.2.4. Indice d'iode.	19
II.2.5. Indice de bleu de méthylène.	19
II.2.6. Indice du phénol.	20
II.2.7. Analyse FTIR.	20
II.2.7.1. La spectrométrie infrarouge.	20
II.2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge.	21
II.2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge.	21
II.2.8. Microscope Electronique à Balayage (MEB).	22
Chapitre III. Expérimentation	
III.1. Introduction.	23
III.2. Matériels et méthodes d'analyse.	24

III.2.1. Mesure de pH.	24
III.2.2. Mesure de l'absorbance.	24
III.3. Préparation du support adsorbant.	24
III.4. Caractérisations du biosorbant.	25
III.4.1. Analyse FTIR.	25
III.4.1.1. Préparation des échantillons.	26
III.4.1.2. Spectromètre utilisé.	26
III.4.1.3. Identification du Spectres IR.	26
III.4.2. Indice d'iode.	27
III.4.2.1. Définition.	27
III.4.2.2. Méthode iodométrique.	27
III.4.2.3. Préparation des solutions.	28
III.4.2.4. Détermination de l'indice d'iode.	28
III.4.3. Indice de Bleu de Méthylène.	29
III.4.3.1. Définition.	29
III.4.3.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.	29
III.4.4. Détermination de pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).	30
III.5. Etude comparative.	31
Conclusion générale	32
Références bibliographiques	33

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société. Elle a motivé des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution et encouragé le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Le monde consomme des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel, l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement doit être exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants pour les pays industrialisés et les pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

Beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques et les industries de colorants consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leurs effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommageront considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités [2].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant ou biosorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante [3]. Dans cette optique, l'utilisation d'un déchet d'origine naturelle en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son abondance en quantité importante souvent non valorisée.

La préparation de biosorbant à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation, à partir d'un sous-produit de figes barbarie, d'un matériau adsorbant, qui peut être utilisé dans le traitement des eaux usées et dans l'élimination des polluants de toutes sorte.

Ce manuscrit se compose de 3 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les données bibliographiques sur les biosorbants.

Dans le second chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les différentes méthodes de caractérisation des matériaux.

Le troisième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation avec une étude comparative entre les performances du biosorbant préparé (dans ce travail) à partir des graines de figes de barbarie et d'autres biosorbants.

I.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption avec des espèces naturelles constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18^{ème} siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer.

Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique [4].

I.2. Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, par exemple, les dérivés de déchets agricoles [5].

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [6].

I.3. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix...ex [7,8].

I.4. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

I.4.1. Biosorbant d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [8]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car elle élimine les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [8].

I.4.2. Biosorbant d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-poly phénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [8]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle [8].

I.5. Propriétés des biosorbants

I.5.1. Propriétés physiques

I.5.1.1. La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement [9]. Le tableau (I.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [10].

I.5.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer,

Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N_2) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K [9].

Tableau I.1. Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	V_t pore (cm^3/g)	ρ (kg/m^3)
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-
Fibre de noix de coco	1.186×10^{25}	3.9	0.62
Peau des tiges du tournesol	1.6-3.9	-	-
Ecorce de pin	22-25	-	-
Écorce de cyprès	11-18	-	-
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	-
Noyau d'olive	0.187	-	1.25
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038
Écorce de bois dur	25-32	-	-
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-

I.5.2. Propriétés chimiques

I.5.2.1. Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau (I.2). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation.

Tableau I.2. Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants

Biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46,1± 0.04	6,1± 0,04	/	1,2± 0,02 [11]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [12]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[13]
Charbon actif	97.05	/	1.48	1.625
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	[14]

I.5.2.2. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [15].

I.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno-cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes.

I.5.2.3.1. Le tanin

Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

I.5.2.3.2. La lignine

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants.

I.5.2.3.3. La cellulose

La cellulose est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes.

La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [16].

I.5.2.3.4. L'hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux.

Tableau I.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants [17].

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Coque d'arachide	45,3	8.1	32.8
Coque de noisette	38.6	11.2	28.6
Enveloppe de riz	13.0	7.2	43.0
Coque de coton	48.7	18.5	22.3
Epi de maïs	38.4	40.7	9.1
Coque de soja	67.6	13.7	4.9
Coque d'amande	40.5	19.7	27.2
Coque de noix noire	54.0	14.4	28.5
Pulpe de betterave	22-24	-	2.0
Fibre de noix de coco	64.0	-	22.0

I.5.2.4. Le point de charge nulle (pH_{pzc})

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{pzc} (point de charge protonique nette nulle).

Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pzc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pzc} , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pzc} , elle est négative (alcalinité).

I.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

I.6.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact.

Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

I.6.2. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée par un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire.

I.7. Biosorbants non modifiés

Les bioadsorbants non traités permettent de piéger les polluants organiques ou inorganiques sans aucune transformation préalable. Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible et l'absence de rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon.

La capacité d'adsorption élevée de certains biomatériaux a été attribuée à la présence de chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

I.8. Le figuier de barbarie

I.8.1. Origine

Le figuier de barbarie est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique et le sud des Etats unis, qui a été introduite en Europe et en Afrique du Nord vers le 16^{ème} siècle par les expéditeurs [18].

I.8.2. Appellations du figuier de Barbarie

Le Nopal c'est le nom mexicain de la plante, vient du nom Nochtli en nahuatl, langue classique des Aztèques. Opuntia, son appellation savante, vient du latin Opuntius, d'Oponthe [19].

I.8.3. Description

Le figuier de barbarie est une plante arborescente qui peut atteindre de 3 à 5 mètres de haut. Son organisation en cladodes, couramment appelés « raquettes », est particulière.

Les cladodes sont des tiges modifiées de forme aplatie, de 30 à 40 cm de long, qui remplacent les feuilles dans leur fonction photosynthétique et dont la surface est parsemée d'alvéoles (figure I.1).

L'appareil racinaire est superficiel, se concentre dans les 30 premiers centimètres du sol, mais en revanche très étendu.

Les fleurs sont à ovaire infère, avec de grandes corolles latérales jaunes, orange ou rouges. Un cladode fertile peut porter jusqu'à une trentaine de fleurs. Ce nombre varie selon la position du cladode sur la plante et les facteurs physiologiques (figure I.1).

Ces fleurs donnent naissance aux fruits ; une grosse baie (100 à 150g) ovale ou allongée et charnue, avec une pulpe juteuse, en générale contenant de nombreuses graines (polysémique).

La couleur et la forme du fruit sont variables selon les variétés : jaune, rouge, blanche.

Chapitre I. Biosorbants

Les graines sont dures, indigestes, mais riches en vitamines. On en obtient, après préparation, une huile très recherchée et une farine nourrissante [20].



Figure I.1. Le figuier de Barbarie.a- la plante, b- les cladodes, c- les fleurs, d- les fruits,

e- les graines, f- la poudre des graines [21]

I.8.4. Composition chimique de la figue de barbarie

Il est à signaler que les différentes parties d'*Opuntia ficus-indica* : Cladode, fruit et fleurs contiennent essentiellement une grande quantité d'eau et sont riches en minéraux tels que le calcium, magnésium, potassium, phosphore et cuivre. Elles sont également une excellente source de protéines, y compris les acides aminés essentiels, en particulier la proline et la sérine [22,23].

Les fibres du Nopal, comme la plupart des fibres végétales de qualité, régularisent le transit intestinal. Elles préviennent l'organisme de la constipation. Les vitamines A, B1, B2, B3 et C, présentes naturellement dans le Nopal, ses sels minéraux (sodium, potassium, fer...) et ses fibres (sous forme de lignine, de cellulose, d'hémicellulose, de pectine, de mucilages et de gommés) contribuent avec les acides aminés présents, à désintoxiquer l'organisme en général et plus particulièrement le foie [24].

I.8.5. La graine de la figue de barbarie

I.8.5.1. Description morphologique

Les graines de figue de barbarie sont caractérisées par leur dureté et leur formes plates, plus au moins réniformes ou lenticulaires. Le pourcentage et le nombre de graines par fruit varie en fonction de plusieurs facteurs dont la variété, la physiologie et l'environnement de culture [25]. L'étude morphologique de la graine réalisée par microscopie optique et à transmission, permet de voir que les tissus sont organisés en deux parties distinctes (figure I.2) : une enveloppe (péricarpe) et un (endosperme).

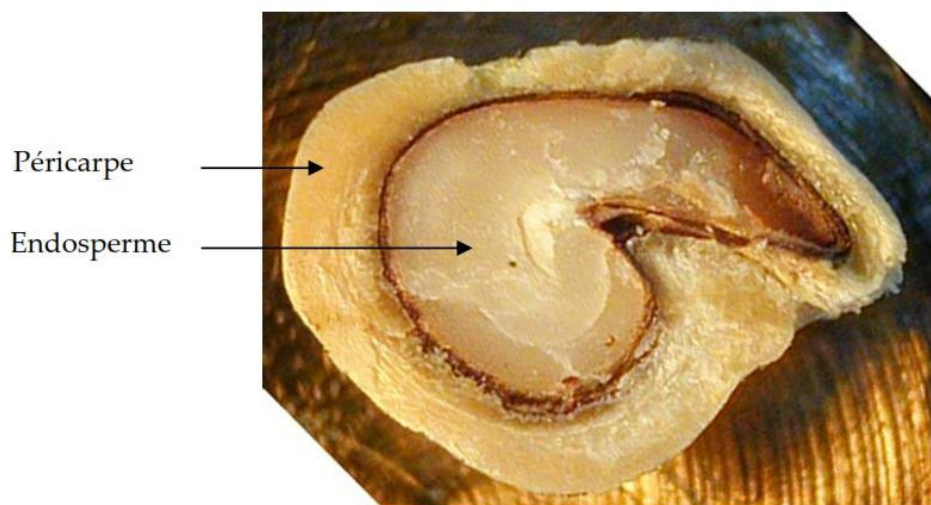


Figure I.2. Photographie d'une coupe transversale de la graine de la Figue de barbarie [25].

I.8.5.1.1.L'endosperme

Il représente 5 à 10% du poids total des graines de figuier de barbarie. Il est constitué de cellules de parenchyme de réserve à paroi très fine renfermant de nombreux leucoplastes qui forment de petits grains d'amidon (figure I.3-a). S'intercale une couche de gluten (couche à aleurone) entre les tissus riches en amidon donnant au noyau un aspect visqueux. L'ensemble de ces cellules est couvert d'une paroi cellulaire épaisse en forme de tuile inversée (figure I.3-b).

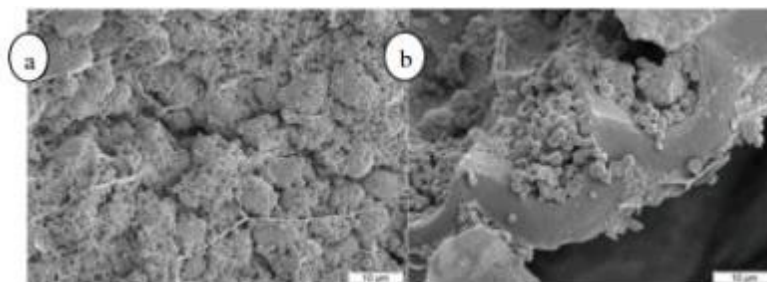


Figure I.3. Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB) [26].

I.8.5.1.2.Le péricarpe

Le péricarpe de la graine de figue de barbarie représente le reste du poids du grain total 90 à 95%. On peut remarquer deux types de cellules : en majorité des cellules longues très compactes en forme de fibres fusiformes et quelques vaisseaux spiralés.

I.8.5.2. Composition chimique des graines de la figue de barbarie

La teneur des différents constituants des graines de la figue de barbarie est représentée dans le tableau (I.4).

Tableau I.4. Composition chimique des graines de la figue de barbarie [25].

Constituants	Teneur	Constituants	Teneur
Eau	5-6 %	Lignine	18 %
Huile	7-8.5 %	Protéines	11-12%
Minéraux (cendres)	1.3 %	Cellulose	30 %

L'analyse préliminaire des graines de figue de barbarie montre qu'elle est lignifiée (présence de beaucoup de lignine) et renferme une quantité considérable des protéines et des huiles.

I.8.5.2.1. Sucre

La graine de figue de barbarie contient une quantité importante de Polysaccharides en majorité du glucose et de la xylose constituant de la cellulose et des hémicelluloses.

I.8.5.2.2. Acides aminés et minéraux

Les protéines de la graine sont riches en acides aminés soufrés, d'où l'odeur dont la quantité de méthionine et de cystine représente près de deux fois la quantité recommandée par la FAO/OMS. La graine est, aussi, riche en minéraux, avec des quantités relativement importantes, notamment le potassium (275 mg/100 g), le calcium (258 mg/100 g) et le magnésium (208 mg/100 g) [25]. Le tableau (I.5) résume la composition des graines en minéraux.

Tableau I.5. Composition en minéraux de la graine de la figue de barbarie [25].

Les minéraux	Teneur (mg/100g)	Les minéraux	Teneur (mg/100g)
Ca	258	Fe	12.1
Mg	208	Cu	0.83
Na	0.83	Zn	4.16
K	275	Mn	0.83
P	110	Mb	0.33

I.8.5.2.3. Fibres

La graine constitue la principale source de fibres dans la figue de barbarie comme. Les deux types de fibres qui caractérisent la graine sont les fibres solubles comprenant les : mucilage, pectine et hémicellulose et les fibres insolubles composées, principalement, de cellulose [25].

Tableau I.6. Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%) [25].

Fibre	Teneur (%)
Hémicellulose	9.95
Cellulose	83.2
Pectine	6.69
Lignine	0.19

I.8.5.2.4. Lipides et les protéines

La partie du fruit la plus riche en protéines est la graine. Cependant, on s'est surtout focalisé sur l'huile contenue dans ces graines depuis qu'on a montré que cette huile est riche en acides gras insaturés et stérols. Ces principaux acides gras sont l'acide palmitique, stéarique, oléique mais surtout avec une teneur plus importante en acide linoléique (70%). Le β -sitostérol et le campestérol sont les constituants les plus importants de la fraction des stérols représentant 90% des stérols totaux [25].

I.8.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes

Le tocophérol (vitamine E) et le β -carotène sont retrouvés dans la fraction lipidique de la graine de la figue de barbarie. L'isomorphe γ -tocophérol homologue de la vitamine E est le principal composant de l'huile de la graine représentant 80% du contenu total en vitamine E ; le α -tocophérol est le second avec 14 à 16% [25].

II.1. Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du biosorbant peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [27]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du biosorbant, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

II.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation

II.2.1. Détermination de la surface spécifique

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [28].

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.1).

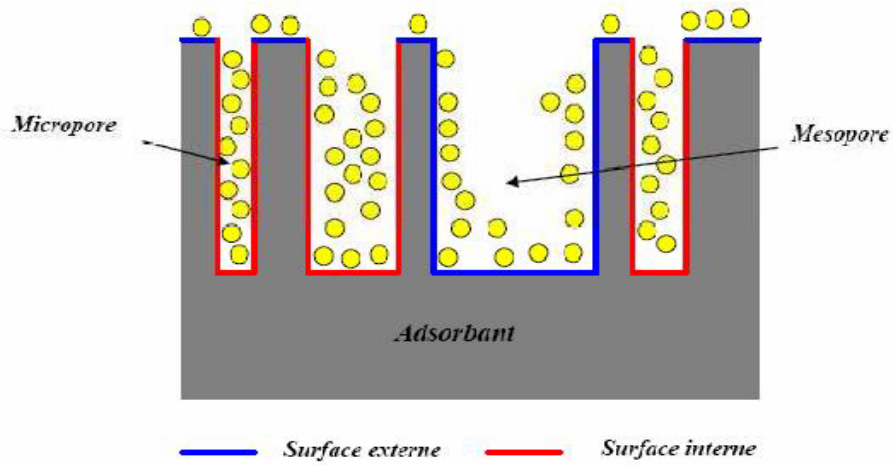


Figure II.1. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Tableau II.1. Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs.

	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètre (Å)	Inférieur à 20	20-500	Supérieur à 500
Volume poreux (m ³ /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface spécifique (m ² /g)	100-1000	10-100	0.5-2

II.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_J constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{II.2})$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au-dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C-1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

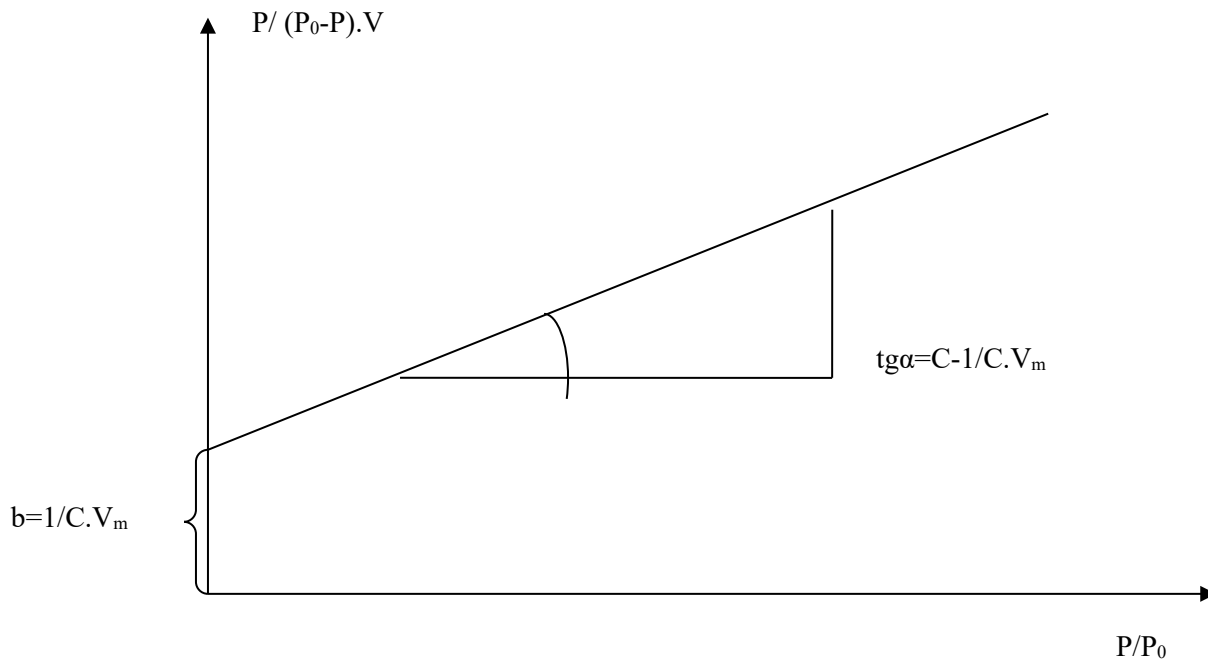


Figure II.2. Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (\text{II.4})$$

Où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (\text{II.5})$$

Où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 Peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (\text{II.6})$$

Où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

II.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

II.2.3.1. Définition

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du biosorbant. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

II.2.3.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré, une masse de 0.15 g de biosorbant est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du biosorbant.

II.2.4. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de biosorbant lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des biosorbants ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des biosorbants par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores.

II.2.5. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de biosorbant lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [29]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du

bleu de méthylène est 130 \AA^2 [30]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260 mg/g [30].

II.2.6. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de biosorbant lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L . Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la macroporosité du biosorbant.

II.2.7. Analyse FTIR

II.2.7.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [31]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

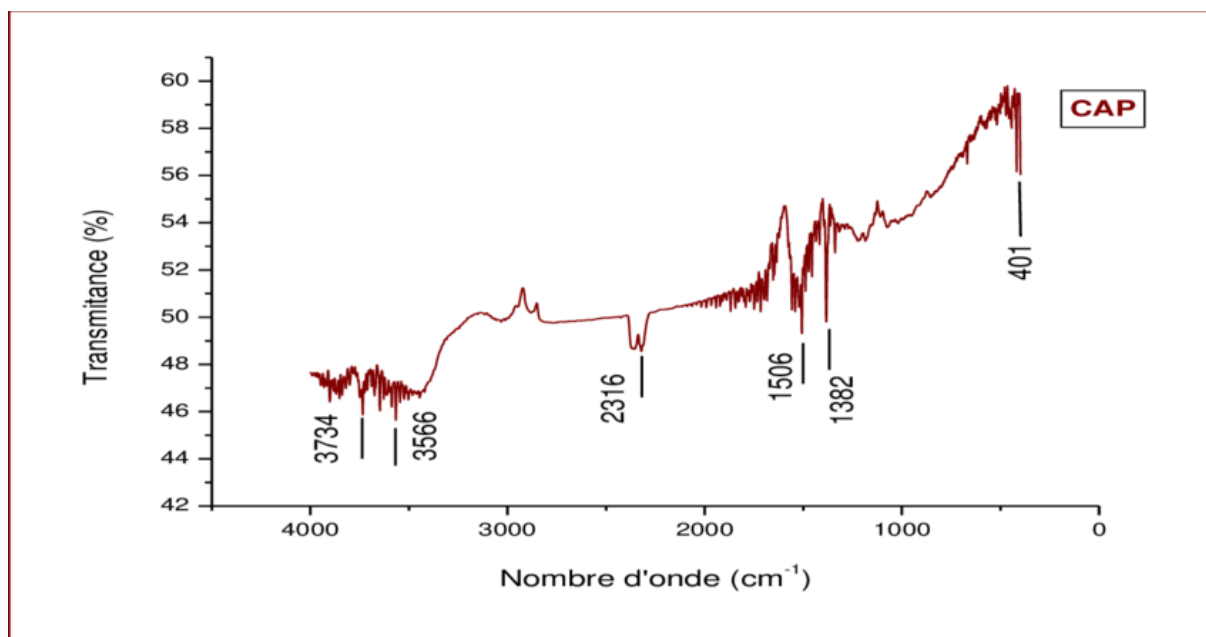


Figure II.3. Spectre IR du charbon actif en poudre.

II.2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3}m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

II.2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [31].

II.2.8. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB)(ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique « sputtering » sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [31].

III.1. Introduction

Les graines de figues de barbarie, nous ont été fournies par l'exploitation familiale « BENDIMERED » (www.lz-opuntia.com), située au Douar Chleida, dans la wilaya de Tlemcen (Ouest Algérien). Cette exploitation agricole, étendue sur 160ha, assure la production et la promotion des produits dérivés de l'olivier et de la figue de barbarie (*opuntia ficus indica*). Elle est déjà connue pour leur huilerie et par le lancement récent, en 2020, de l'exploitation de l'huile de figue de barbarie, confitures et jus. Nous avons opté pour ce choix, à cause de la qualité des fruits et le respect des mesures écologiques dans cette exploitation éco-durable, héritage que les nouvelles générations veulent faire perdurer.

L'objectif de cette étude est de :

- Préparer un biosorbant à base de graines de figues de barbarie ;
- Caractériser le biosorbant.
- Faire une étude comparative entre les performances du biosorbant préparé à partir des graines de figues de barbarie et d'autres biosorbants.



Figure III.1. Exploitation familiale « BENDIMERED ».

III. Expérimentation

III.2. Matériels et méthodes d'analyse

III.2.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HNO₃ ou une solution de NaOH (0.1N).

III.2.2. Mesure de l'absorbance

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

III.3. Préparation du support adsorbant

Le biosorbant utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les graines de figue de barbarie sont lavées avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau distillée, après elles sont séchées à l'air libre puis dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h, elles sont par la suite broyées et tamisées pour obtenir une taille de particule inférieure à 0,5 mm.



Figure III.2. Les graines de figues de Barbarie avant et après broyage et tamisage.

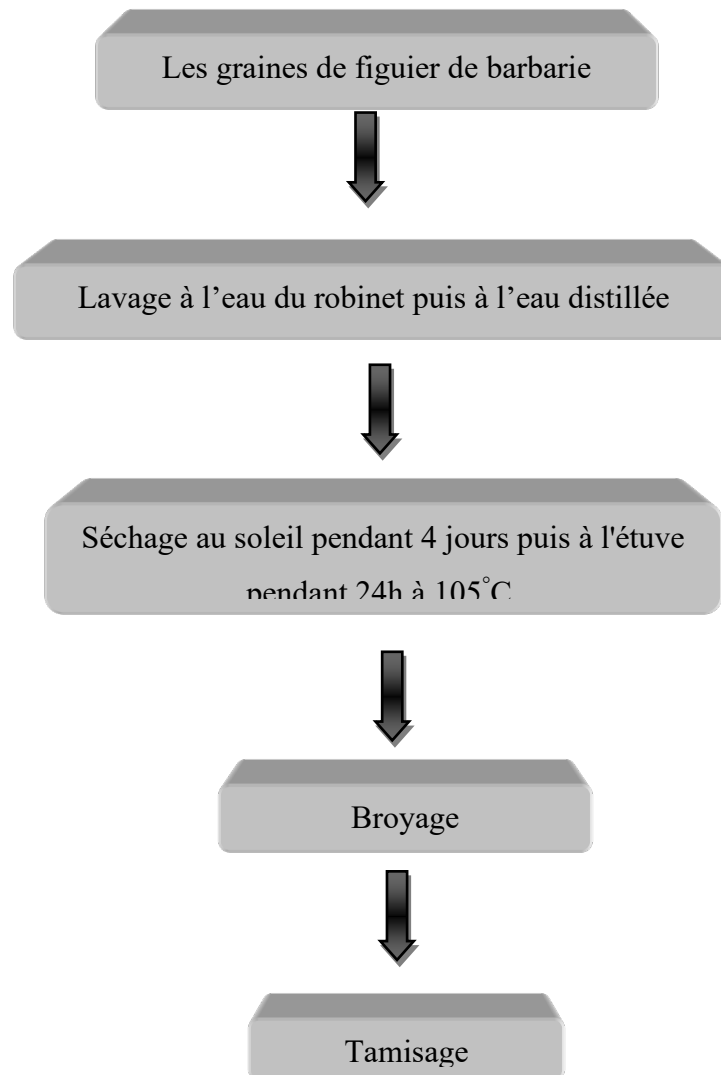


Figure III.3. Protocole de préparation du biosorbant.

III.4. Caractérisations du biosorbant

Avant son application, il est fort souhaitable de caractériser un matériau préparé afin de connaître les groupements fonctionnels à la surface, sa porosité, la surface spécifique...

III.4.1. Analyse FTIR

Pour déterminer les groupements fonctionnels à la surface du biosorbant nous avons choisi l'analyse par infrarouge.

III. Expérimentation

III.4.1.1. Préparation des échantillons

L'adsorbant est mélangé intimement à une quantité de bromure de potassium de 10 à 100 fois plus élevée dans un mortier en Agathe et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente, le bromure de potassium n'induit pas de bandes IR additionnelles.

III.4.1.2. Spectromètre utilisé

Le spectre d'absorption IR en phase solide a été enregistré avec le spectromètre IR Spectroscopy Software (Perkin Elmer). Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 250 cm^{-1} ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels qui nous intéressent.

III.4.1.3. Identification du Spectres IR

La figure (III.4) représente le spectre infrarouge pour le biosorbant étudié.

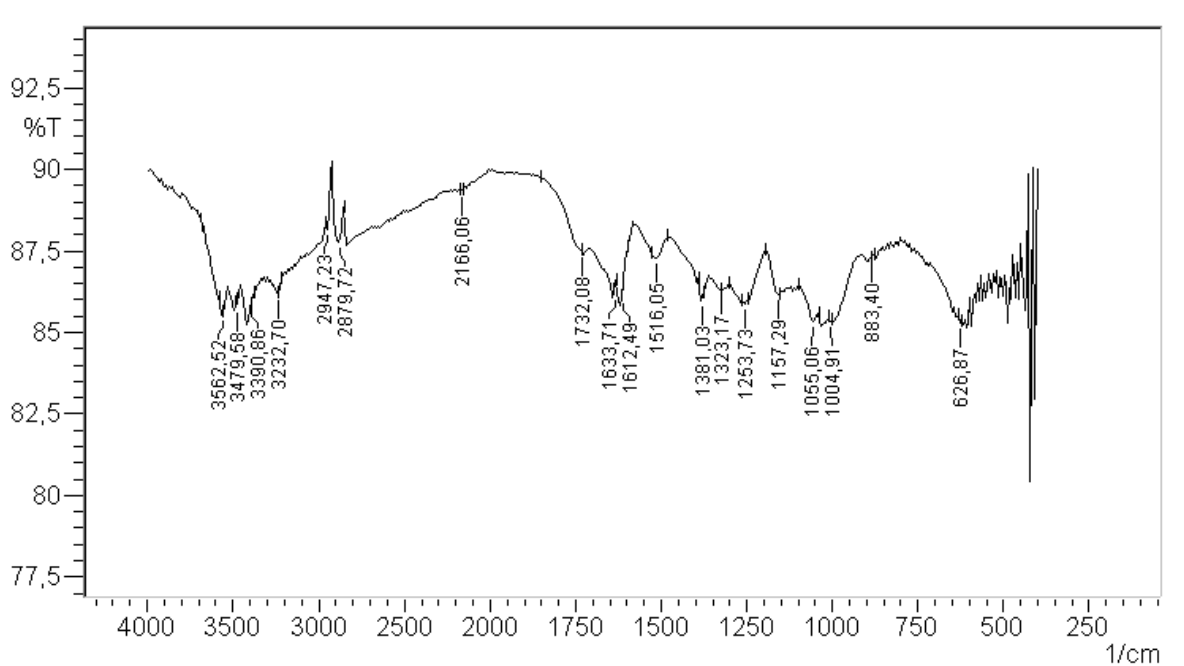


Figure III.4. Spectre infra rouge pour les graines de figues de barbarie.

L'analyse de ce spectre montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant préparé. Les pics observés sont :

III. Expérimentation

1. on peut observer, les absorptions infrarouges spécifiques dans la région 3550 -3230 cm^{-1} , correspondant aux groupes hydroxyles des alcools et/ou phénols.
2. Les bandes autour de 2900-2800 cm^{-1} sont associée aux vibrations d'élongation –CH symétrique et asymétrique du groupement –CH₂.
3. Deux bandes d'intensité faible à 1620 cm^{-1} et 1516 cm^{-1} qui sont attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique.
4. Une bande de faible intensité à 1381 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane.
5. Les bandes autour de 1250-1150 cm^{-1} sont associée aux vibrations d'élongation C-C des alcanes d'une squelette carboné, tertiobutyle.
6. Une bande de moyenne intensité à 626 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de déformation du groupement –CH₂.

III.4.2. Indice d'iode

III.4.2.1. Définition

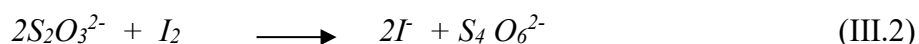
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du biosorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [32].

III.4.2.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



III.4.2.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69

III. Expérimentation

g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

III.4.2.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode du biosorbant, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm^3 de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm^3 de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm^3 du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm^3 , titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm^3 d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{III.3})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{III.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

III. Expérimentation

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{III.5})$$

La valeur de l'indice d'iode du biosorbant étudié, d'après les résultats obtenus, est égal à **375.43 mg/g**. Cela montre que ce matériau à base de graines de figues de barbarie ne présente pas une grande microporosité.

III.4.3. Indice de Bleu de Méthylène

III.4.3.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de biosorbant lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [33]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 Å² [34].

III.4.3.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 ml d'acide acétique fumant dans 900 ml d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 ml d'acide acétique (50%) et diluer à 1L. Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 ml) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 ml de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 ml et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000,6000 et 3000 µg/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620 \text{ nm}$.

Procédure :

Peser 0,1 g de biosorbant, ajouter 25 ml de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à $\lambda=620 \text{ nm}$.

III. Expérimentation

Calculs :

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{III.6})$$

La valeur de l'indice de Bleu de Méthylène du biosorbant étudié obtenue est de **81.95 mg/g**. Ce résultat montre que la microporosité du biosorbant à base de figes de barbarie est plus importante que sa mésoporosité.

III.4.4. Détermination de pH de Point de Charge Zéro (pH_{pzc})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (III.5).

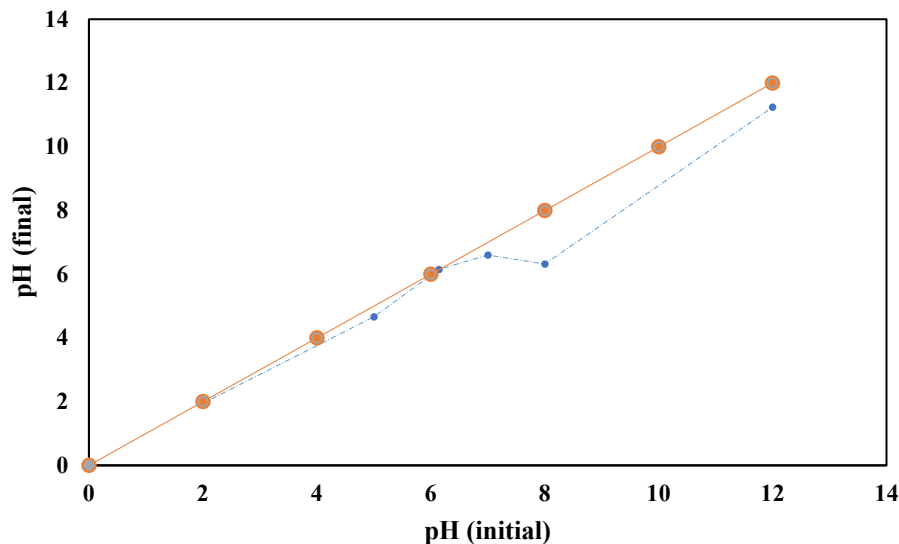


Figure III.5. Représentation du pH_{pzc} pour les graines de figes de barbarie.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pzc} (pH < pH_{pzc}), la surface du biosorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pzc} (pH > pH_{pzc}), la surface du biosorbant étant chargée négativement. D'après les résultats obtenus, la valeur de pH_{pzc} obtenu égale à **6**. Cela indique que le colorant Rouge de Nylosane qui est chargé négativement, à pH du soluté inférieur à pH_{pzc}=6, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption.

III. Expérimentation

III.5. Etude comparative

Dans cette dernière partie, on a fait une étude comparative entre les performances du biosorbant préparé à partir des graines de figes de barbarie et d'autres biosorbants. Les valeurs des indices d'iodes, indices de bleu de méthylène et les pHpcz sont regroupées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Les valeurs des indices d'iodes, indices de bleu de méthylène et les pHpcz pour les différents biosorbants.

Biosorbants	Indice d'iode (mg/g)	Indice de bleu de méthylène (mg/g)	pHpcz
Graines de figes de barbarie	375.43	81.95	6
Eucalyptus	446	288	6.37
Prunier	370	251	6.8
Feuilles d'artichaut	263.48	62	3.5

Cette étude montre que le biosorbant à base de graines de figes de barbarie est un bon exemple économique d'utilisation de déchets végétaux pour la protection de l'environnement, vue son abondance dans les exploitations agricoles algériennes.

Conclusion générale

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Ainsi, la recherche de sorbant bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Les résultats de ces études et bien d'autres encore ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

L'objectif fixé par le travail réalisé est de tester la capacité et l'efficacité du biosorbant à base des graines de figes de barbarie, très disponible sur le territoire national, en vue de la dépollution des eaux usées chargées en polluants organique et inorganique.

Dans le but de mieux connaître ce support et de bien cerner sa morphologie, nous avons consacré ce travail à la préparation et à la caractérisation du biosorbant. En effet, les méthodes de caractérisation : indice d'iode, indice de Bleu de Méthylène, infrarouge (IRTF), ainsi que le pH_{Zpc} montrent que :

La microporosité du biosorbant à base de figes de barbarie est plus importante que sa mésoporosité.

La valeur de pH_{Pcz} obtenu égale à 6.

L'analyse par IRTF confirme la présence des groupements fonctionnels alcooliques, groupements alcènes et les groupements amines.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, 2^{ed}. École polytechnique de Montréal, Montréal 1997. 304.
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, A review of recent literature *Prog Polym Sci*, 33 (2008) 399–447.
- [3] A. KARIM, R. BOUGANDOURA. Mémoire Master. La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène). Université de Bouira 2017.
- [4] O. Sofiane, M. abd El Hak. Mémoire de fin d'études «Épuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants» (Marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes).
- [5] S. Kahu, S. Shekhawat, A. Saravanan, and Jugade, R.M. Two fold modified. Chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. *Carbohydr. Poly*, 146(264), (2016).
- [6] X. Liu and L. Zhang. Removal of phosphate anions using the modified chitosan Beads: Adsorption Kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol*, 277(112),(2015).
- [7] Mme khalfaoui amel épouse derbal. Thèse du doctorat en sciences en génie des procédés. « Étude expérimentale de l'élimination de polluants Organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane».
- [8] E. Clervil. Projet de Fin d'Etudes «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».
- [9] M.M. Mortland, S. Shaobai, S.Boyd. *Clays and Clay Minerals*, 34(581), (1986).
- [10] F. Benbrahim, H. Bellil. Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution.
- [11] P. María Elizalde-González, W. Geyer, R.G. Maria. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 89–97 (2006).
- [12] C. Elmyre. Projet de Fin d'Etudes «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux.
- [13] A. Jang, S. Youngwoo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban Runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).

- [14] M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T.K. Sen, B.K. Dutta, Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull, *Journal of Hazardous Materials*(2008).
- [15] K.C. Kang, S.S. Kim, J.W. Choi, S.H. Kwon, Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 14, 131-135 (2007).
- [16] E.J. Robert, S.P. Rowland, Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen containing chemically modified cotton. *Envir. Sci. Technol.*, 7, 552-555. (1973).
- [17] M. Krouit, Thèse de doctorat. « Vers de nouveaux films de photo bactéricides élaboré à partir de cellulose et de porphyrines », Université de limoges, (2006).
- [18] El Kossori et al, 1998 ; Araba et al, 2000 ; El Mannoubi et al, 2008.
- [19] O. Briha. Thèse de doctorat en pharmacie. Potentialité thérapeutiques d'Opuntia ficus-indica au Maroc et Tunisie. Université Mohamed V Rabat. Maroc. 2012, 171 pp.
- [20] Schweizer, 1997 ; Piga, 2004 ; Feugang et al, 2006 ; Reyes-aguero et al, 2006.
- [21] Habibi, 2004 ; Anonyme, 2007.
- [22] Y. Habibi. Thèse de Doctorat. Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de Barbarie, les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modifications chimiques. Université Joseph Fourier. Grenoble I, et Université Cadi Ayyad. Marrakech, 2004, 264 pp.
- [23] A. Nerd A, A. Karadi, Y. Mizhari. Salt tolerance of prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*). *Plant soil*, 1991, 137 : 201-207.
- [24] M. Schweizer. Docteur nopal le médecin du bon dieu. APB Edition, Paris, 1997, 81pp.
- [25] S. Boudjellaba, A. Yassa. Mémoire de fin d'Etude. Activité antioxydante des graines de quelques variétés de figue de barbarie de la région de Bejaia. Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2011/2012.
- [26] M. Drali, L. Ikhlef. Mémoire de fin d'étude. Étude physico-chimique de la pulpe et de l'huile extraite à partir des graines de figue de barbarie, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2016/2017.
- [27] C. Michelle. Magister Ingenieriae. Granular activated carbon management at a water treatment Plant. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [28] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of, University of Bristol, U.K. (1969).
- [29] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of terms commonly used with activated carbon.

- [30] M. Goyal, S. Singh, and R.C. Bansal, *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [31] S. Gendrault Derveaux. These de doctorate biochimie. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. (2004).
- [32] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapors ». Oxford University Press. (1944).
- [33] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [34] M. Goyal, S. Singh, and R.C. Bansal. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).