

**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 :**

**Traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisant  
un support poreux à base de graines de figues de barbarie**

**Présenté par :**

- ❖ Ikram Khaoula DAMENE
- ❖ Samra MOUSSA

**Encadrante :** Dr. A. Belayachi

**Président :** Dr. A. HARRANE

**Examinatrice :** Dr. N. DRICI

Université de Mostaganem

Université de Mostaganem

Université de Mostaganem

**Année universitaire : 2020 /2021**

## *Remerciements*

On remercie Dieu tout puissant de nous avoir donné la foi, le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail et qui a mis dans notre chemin les bonnes personnes.

Nos remerciements spéciaux vont à Dr. Amel BELAYACHI notre encadrante pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans mon travail.

Nous remercions également tous les membres du laboratoire avec qui on a eu le plaisir de travailler.

Enfin, on adresse nos remerciements à tous nos amis et collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

## DEDICACE

*A mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, symbole de tendresse.*

*A mon père et ma mère pour leurs amours et leurs sacrifices. Ils m'ont encouragé et soutenu tout au long de ce travail, j'espère que je vous rendrai fières d'avantage.*

*A mes sœurs et mon frère.*

*A mon binôme.*

*A mes proches et toute ma famille.*

*A mes amis.*

**KHAOULA**

*J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail à :*

*Mon père et Ma mère, en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation, qui m'ont toujours aidé et guidé vers le chemin de la réussite.*

*A mes sœurs, Zahia, Zahra avec qui j'ai partagé toute ma vie, et j'espère que dieu nous gardera toujours ensemble. A mes frères Rachid, Kadda, Ibrahim.*

*A ma nièce Khawla et son fils Muhamed Abdalilah et Muhamed, mon neveu.*

*A toute ma famille, en particulier mes cousines Khaira, Kenza, Louiza.*

*A mes amies.*

**SAMRA**



## **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.

Le Rouge de Nylosane (2RBL) est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Le procédé appliqué dans cette étude pour le traitement des solutions synthétiques dans l'eau pure de colorant Rouge de Nylosane, le procédé de fixation : Adsorption a permis d'atteindre des taux d'élimination supérieur à 98%.

Mots clés : Rouge de Nylosane, adsorption, biosorbant, graines de figues de barbarie.

## **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.

Nylosane Red (2-RBL) is a synthetic dye widely used in textile industries in Algeria and mainly in SOITEX in Tlemcen. It is often released into the ecosystem with concentrations exceeding the standards required by the legislation.

The process followed in this study dealing with the treatment of synthetic solutions in pure water Nylosane Red dye, a method of fixation: Adsorption has allowed to achieve removal rates; higher than 98%.

Keywords: Nylosan Red, adsorption, biosorbent, prickly pear seeds.

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Principe du phénomène de l'adsorption.	<b>04</b>
<b>Figure I.2</b> : Charbon actif en poudre.	<b>05</b>
<b>Figure I.3</b> : Charbon actif granulé.	<b>06</b>
<b>Figure I.4</b> : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	<b>07</b>
<b>Figure I.5</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.	<b>12</b>
<b>Figure I.6</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.	<b>13</b>
<b>Figure I.7</b> : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.	<b>14</b>
<b>Figure I.8</b> : Modèle d'adsorption en monocouche.	<b>15</b>
<b>Figure I.9</b> : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.	<b>16</b>
<b>Figure I.10</b> : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.	<b>17</b>
<b>Figure II.1</b> : Le figuier de Barbarie. A- la plante, b- les cladodes, c- les fleurs, d- les fruits, e- les graines, f- la poudre des graines.	<b>26</b>
<b>Figure II.2</b> : Photographie d'une coupe transversale de la graine de la Figue de barbarie.	<b>27</b>
<b>Figure II.3</b> : Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB).	<b>28</b>
<b>Figure III.1</b> : Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.	<b>33</b>
<b>Figure III.2</b> : Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.	<b>34</b>
<b>Figure III.3</b> : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.	<b>35</b>
<b>Figure III.4</b> : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.	<b>36</b>
<b>Figure III.5</b> : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH.	<b>37</b>
<b>Figure III.6</b> : Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.	<b>38</b>
<b>Figure III.7</b> : Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane.	<b>39</b>
<b>Figure III.8</b> : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.	<b>40</b>

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau II.1</b> : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.	<b>20</b>
<b>Tableau II.2</b> : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.	<b>21</b>
<b>Tableau II.3</b> : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.	<b>23</b>
<b>Tableau II.4</b> : Composition chimique des graines de la figue de barbarie.	<b>28</b>
<b>Tableau II.5</b> : Composition en minéraux de la graine de la figue de barbarie.	<b>29</b>
<b>Tableau II.6</b> : Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%).	<b>30</b>
<b>Tableau III.1</b> : Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.	<b>32</b>
<b>Tableau III.2</b> : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN.	<b>40</b>

---

## Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des figures

Liste des tables

Introduction générale 01

### Chapitre I : Adsorption

I.1. Définition 03

I.2. Principe 03

I.3. Adsorption sur charbon actif 04

I.3.1. Différentes formes de charbon actif 04

I.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP) 05

I.3.1.2. Charbon actif granulé (CAG) 05

I.4. Différents types d'adsorption 06

I.4.1. Adsorption chimique 06

I.4.2. Adsorption physique 07

I.5. Facteurs influençant l'adsorption 08

I.5.1. Concentration 08

I.5.2. Vitesse d'adsorption 08

I.5.3. Nature de l'adsorbant. 08

I.5.4. La nature de l'adsorbat 09

I.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption 09

I.7. Cinétique d'adsorption 11



I.7.1. Modèles cinétiques	11
I.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	12
I.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	13
I.7.1.3. Diffusion intraparticule	14
I.8. Modèles d'isothermes d'adsorption	14
I.8.1. Modèle de Langmuir	14
I.8.2. Modèle de Freundlich	16

## **Chapitre II : Biosorbants**

II.1. Introduction	18
II.2. Définition de la biosorption	18
II.3. Définition et origines des biosorbants	18
II.4. Classification des biosorbants	19
II.4.1. Biosorbant d'origine aquatique	19
II.4.2. Biosorbant d'origine agro-industrielle	19
II.5. Propriétés des biosorbants	19
II.5.1. Propriétés physiques	19
II.5.1.1. La structure poreuse	19
II.5.1.2. Surface spécifique	19
II.5.2. Propriétés chimiques	20
II.5.2.1. Composition élémentaire	20
II.5.2.2. Chimie de surface	21
II.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants	21
II.5.2.3.1. Le tanin	21
II.5.2.3.2. La lignine	22
II.5.2.3.3. La cellulose	22
II.5.2.3.4. L'hémicellulose	22
II.5.2.4. Le point de charge nulle (pHpzc)	23

II.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants	24
II.6.1. La capacité d'adsorption	24
II.6.2. La cinétique d'adsorption	24
II.7. Biosorbants non modifiés	24
II.8. Le figuier de barbarie	25
II.8.1. Origine	25
II.8.2. Appellations du figuier de Barbarie	25
II.8.3. Description	25
II.8.4. Composition chimique de la figue de barbarie	27
II.8.5. La graine de la figue de barbarie	27
II.8.5.1. Description morphologique	27
II.8.5.1.1. L'endosperme	28
II.8.5.1.2. Le péricarpe	28
II.8.5.2. Composition chimique des graines de la figue de barbarie	28
II.8.5.2.1. Sucre	29
II.8.5.2.2. Acides aminés et minéraux	29
II.8.5.2.3. Fibres	30
II.8.5.2.4. Lipides et les protéines	30
II.8.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes	30

### **Chapitre III : Expérimentation**

III.1. Introduction	31
III.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)	31
III.3. Matériels et méthodes d'analyse	33
III.3.1. Mesure de pH	33
III.3.2. Mesure de l'absorbance	33
III.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption	33
III.4.1. Procédures opératoires	33

III.4.2. Résultats et discussion	34
III.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	34
III.4.2.2. Détermination du temps d'équilibre	34
III.4.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant	35
III.4.2.4. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane	36
III.4.2.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane	37
III.4.2.6. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane	38
III.4.2.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	38
<b>Conclusion générale</b>	<b>41</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	<b>42</b>

La pollution de l'environnement par les produits chimiques d'origine industrielle est un sujet d'actualité, celle des eaux est placée au sommet des préoccupations de l'homme à cause de la quantité et la diversité des contaminants rejetés. L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains que pour les animaux, les plantes et les micro-organismes.

La pollution des eaux qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées industrielles sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant.

La dépollution de l'eau contaminée devienne une priorité absolue pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles tout en économisant cette dernière.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide [1].

L'adsorption est généralement considérée comme une méthode efficace pour baisser la concentration des colorants dissous dans un effluent [2].

Notre étude a porté sur l'élimination d'un colorant rouge de nylosane (N-2RBL) par l'adsorption en utilisant un support poreux à base de graines de figues de barbarie.

L'objectif de ce travail est de démontrer l'efficacité du procédé « Adsorption » ainsi que le biosorbant choisi et d'optimiser les paramètres influençant ce procédé. En vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant des industries de textiles, l'étude a porté sur l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique par le biosorbant à base de graines de figues de barbarie.

Ce manuscrit se compose de 3 chapitres :

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

Dans le second chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les biosorbants.

Le troisième et dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation.

## I.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [3]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

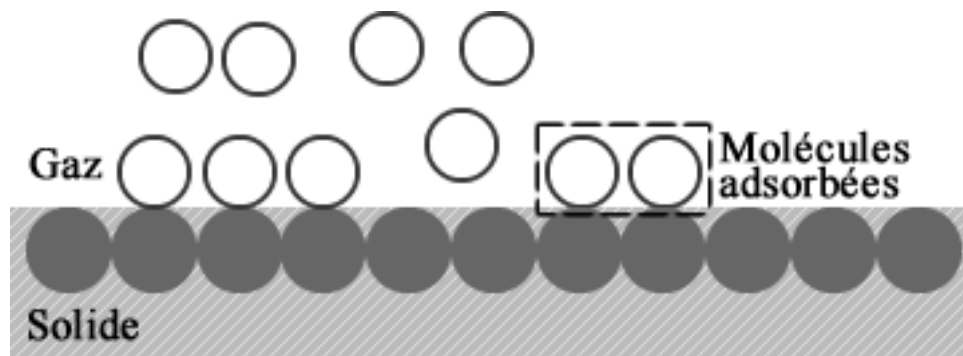
## I.2. Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [4].

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [5]. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme « Surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO\dots$ ).



**Figure I.1.** Principe du phénomène de l'adsorption.

### **I.3. Adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique [4].

#### **I.3.1. Différentes formes de charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

### **I.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Par exemple, la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



*Figure I.2. Charbon actif en poudre.*

### **I.3.1.2. Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée, il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [4]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.





**Figure I.3.** Charbon actif granulé.

#### **I.4. Différents types d'adsorption**

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instaurant. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

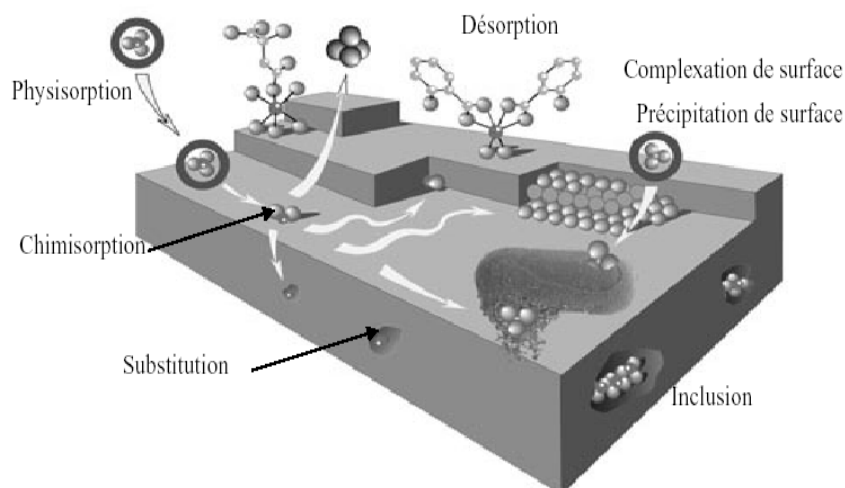
- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

##### **I.4.1. Adsorption chimique**

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On

a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure (I.4)), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [4].

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.



**Figure I.4.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [7].

### I.4.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible [8], elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide par

contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

## **I.5. Facteurs influençant l'adsorption**

### **I.5.1. Concentration**

Pour de faibles concentrations de produit a dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

### **I.5.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

### **I.5.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [8, 9].

#### I.5.4. La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

#### I.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

**Coefficient de distribution :** Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [10 ,11] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (I.1)$$

- $K_d$  : coefficient de distribution (L/g).

- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

- $V$  : volume de l'adsorbat (ml).

**-m** : masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (I.2)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (I.3)$$

**-\Delta H**: Enthalpie (KJ/mole).

**-\Delta S** : Entropie (KJ/mole).

**-\Delta G** : Energie libre (KJ/mole).

**-R** : constante des gaz parfaits (J/mole. K).

**-T** : température (K).

Le tracé de la droite  $Ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 50$  KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

## I.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [12,13].

### I.7.1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [14,15]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### I.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [16] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.4)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t, on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (I.5)$$

-**k** : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (*heure*<sup>-1</sup>).

-**t** : Temps de contact (*heure*).

-**q<sub>e</sub>** : Capacité d'adsorption (*mg / g*) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

- **q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée (*mg / g*) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1 / 2.303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$ .

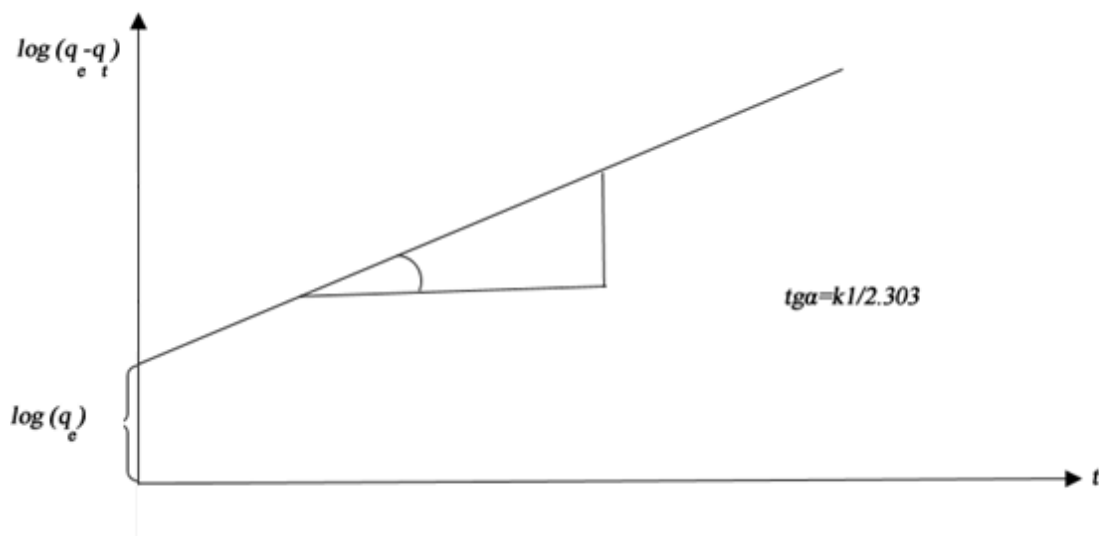


Figure I.5. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

### I.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [17, 18] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (I.6)$$

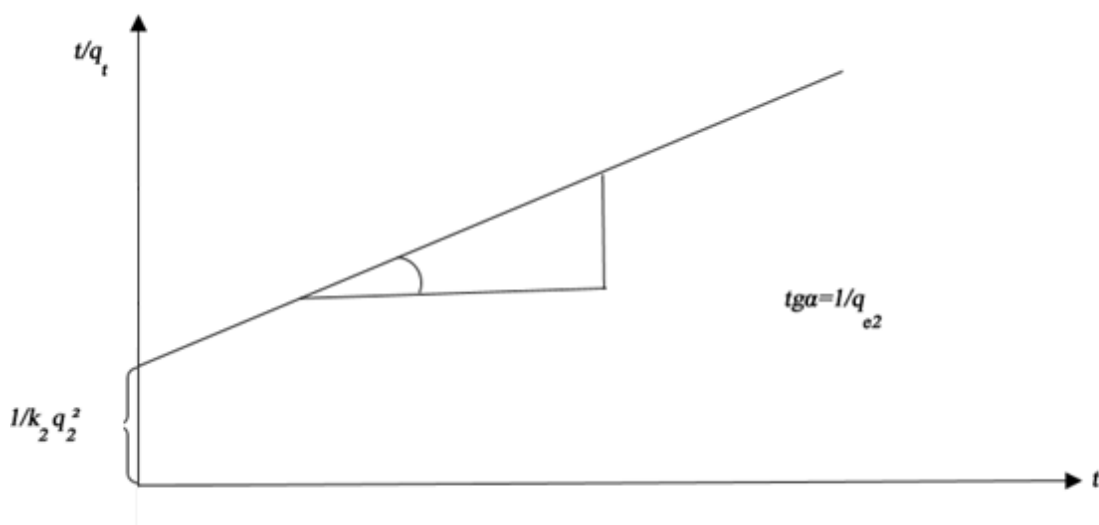
L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (I.7)$$

- k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.
- q<sub>e2</sub>** : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g).
- q<sub>t</sub>** : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t.
- h** : qui correspond à k<sub>2</sub>q<sub>e2</sub><sup>2</sup>, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de t/q<sub>t</sub> en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à 1/q<sub>e2</sub> et d'ordonnée à l'origine égale à 1/k<sub>2</sub>q<sub>e2</sub><sup>2</sup>. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K<sub>2</sub> et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q<sub>e2</sub>).

$k_2$  et  $q_{e2}$  sont déduits de la droite  $\frac{t}{q_t} = f(t)$



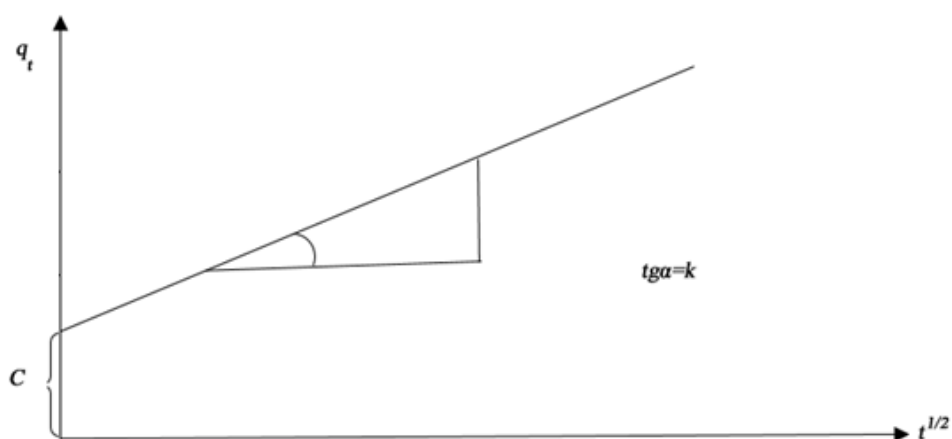
**Figure I.6.** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

### I.7.1.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [19] :

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \tag{I.8}$$

$k_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )



**Figure I.7.** Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.



## I.8. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

### I.8.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (I.9)$$

- $C_{eq}$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

- $q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

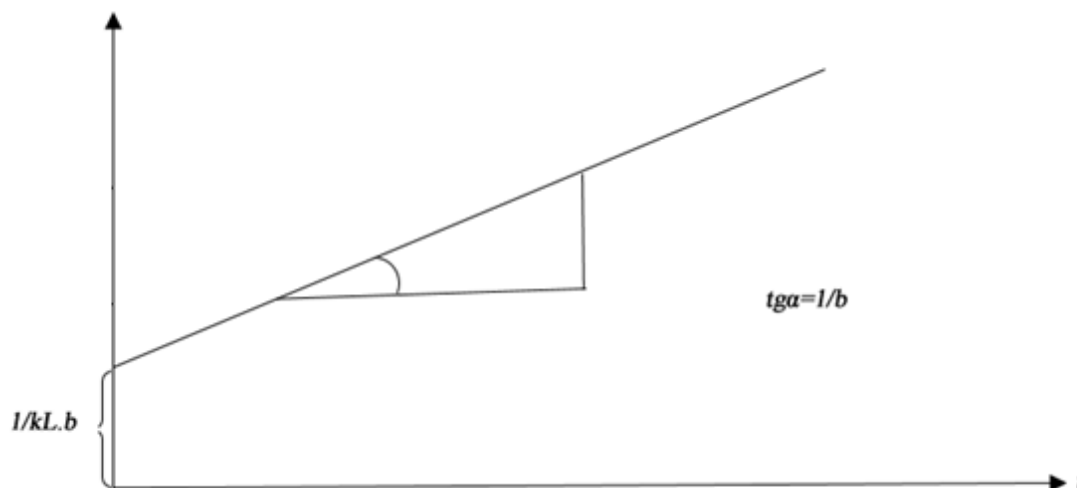
- $K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (l/mg).

- $b$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).



Figure I.8. Modèle d'adsorption en monocouche [20].

La représentation graphique de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$  est donc une droite d'ordonnée à l'origine  $1/k_L b$ , et de coefficient angulaire  $1/b$ .  $b$  est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $K_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.



**Figure I.9.** Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

### I.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.10).

La constante  $K_f$  est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [21]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_{eq}$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .  $K_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (I.10)$$

- $q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.
- $K_F$  : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.
- $n$  : constantes  $n$ , a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_{eq})$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(k_F)$ .

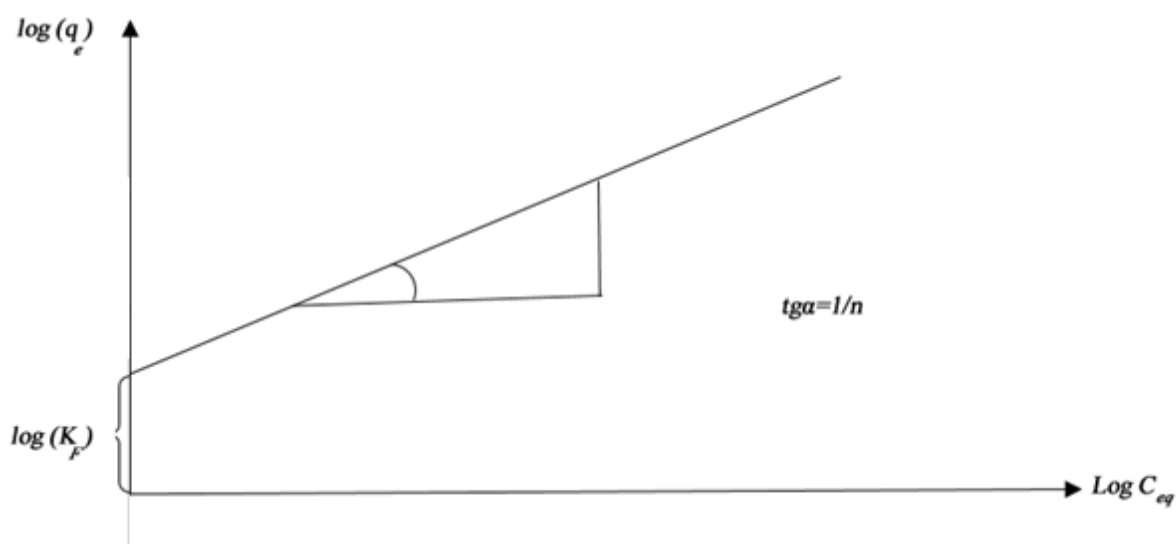


Figure I.10. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

## II.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<sup>ème</sup> 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 [22].

## II.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 [23].

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 [24].

## II.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 [25,26].

## **II.4. Classification des biosorbants**

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

### **II.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 [26]. 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 [26].

### **II.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 [26]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle [26].

## **II.5. Propriétés des biosorbants**

### **II.5.1. Propriétés physiques**

#### **II.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 [27]. Le tableau (II.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 [28].

#### **II.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<sub>2</sub>) 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 [27].

**Tableau II.1.** Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Matériau	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t pore</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-
Fibre de noix de coco	1.186x 10 <sup>25</sup>	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	-

## II.5.2. Propriétés chimiques

### II.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 (II.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 II.2.** Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants

Biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchets de maïs	46,1± 0.04	6,1± 0,04	/	1,2± 0,02 [29]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [30]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[31]
Charbon actif	97.05	/	1.48	1.625
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	[32]

### II.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 [33].

### II.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.

#### II.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.

#### **II.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.

#### **II.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 [34].

#### **II.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 II.3.** Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants [35].

<b>Biosorbant</b>	<b>Cellulose (%)</b>	<b>Hémicellulose (%)</b>	<b>Lignine (%)</b>
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

#### **II.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).

## **II.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.

### **II.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.

### **II.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.

## **II.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  $CO_2$  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.

## **II.8. Le figuier de barbarie**

### **II.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<sup>ème</sup> siècle par les expéditeurs [36].

### **II.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 [37].

### **II.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 II.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 II.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.

Les graines sont dures, indigestes, mais riches en vitamines. On en obtient, après préparation, une huile très recherchée et une farine nourrissante [38].



-a-



-b-



-c-



-d-



-e-



-f-

**Figure II.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 [39]

#### II.8.4. Composition chimique de la figue de barbarie

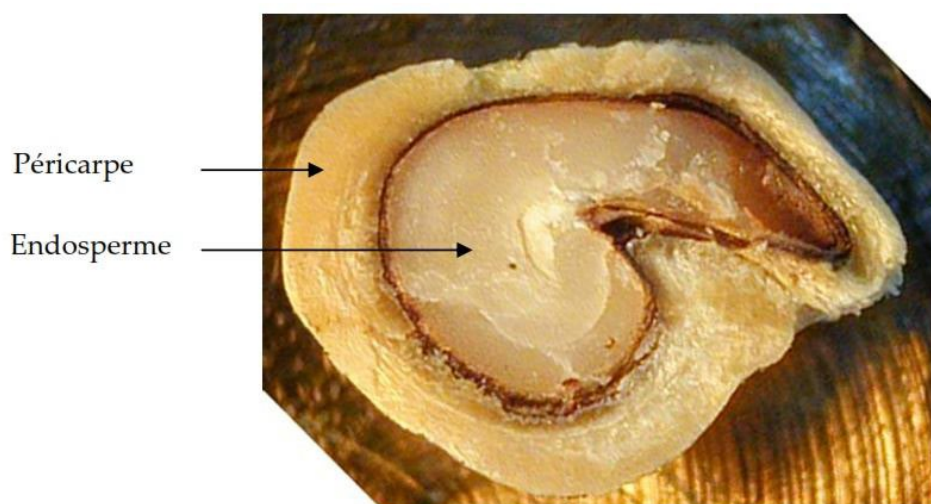
Il est à signaler que les différentes parties d'*Opuntia ficus-indica* : Cladode, fruit et fleurs contiennent essentiellement une grande quantité d'eau et sont riches en minéraux tels que le calcium, magnésium, potassium, phosphore et cuivre. Elles sont également une excellente source de protéines, y compris les acides aminés essentiels, en particulier la proline et la sérine [40,41].

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 [42].

#### II.8.5. La graine de la figue de barbarie

##### II.8.5.1. Description morphologique

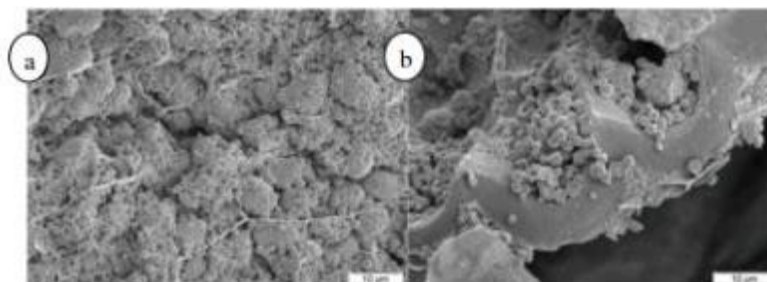
Les graines de figue de barbarie sont caractérisées par leur dureté et leur formes plates, plus au moins réniformes ou lenticulaires. Le pourcentage et le nombre de graines par fruit varie en fonction de plusieurs facteurs dont la variété, la physiologie et l'environnement de culture [43]. L'étude morphologique de la graine réalisée par microscopie optique et à transmission, permet de voir que les tissus sont organisés en deux parties distinctes (figure II.2) : une enveloppe (péricarpe) et un (endosperme).



**Figure II.2.** Photographie d'une coupe transversale de la graine de la Figue de barbarie [43].

### II.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 II.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 II.3-b).



**Figure II.3.** Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB) [44].

### II.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.

### II.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 (II.4).

**Tableau II.4.** Composition chimique des graines de la figue de barbarie [43].

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.

#### II.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.

#### II.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 (II.5) résume la composition des graines en minéraux.

**Tableau II.5.** Composition en minéraux de la graine de la figue de barbarie [43].

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

### II.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 [43].

**Tableau II.6.** Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%) [43].

<b>Fibre</b>	<b>Teneur (%)</b>
<b>Hémicellulose</b>	9.95
<b>Cellulose</b>	83.2
<b>Pectine</b>	6.69
<b>Lignine</b>	0.19

### II.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  $\beta$ -sitostérol et le campesterol sont les constituants les plus importants de la fraction des stérols représentant 90% des stérols totaux [43].

### II.8.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes

Le tocophérol (vitamine E) et le  $\beta$ -carotène sont retrouvés dans la fraction lipidique de la graine de la figue de barbarie. L'isomorphe  $\gamma$ -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  $\alpha$ -tocophérol est le second avec 14 à 16% [43].



### **III.1. Introduction**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau.

Dans ce travail, nous avons choisi de traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par un biosorbant issu des graines de figues de barbarie.

L'objectif de cette étude est de :

- Déterminer les paramètres optimaux qui assurent une meilleure adsorption ;
- Déterminer l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.

### **III.2. Le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL)**

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la  $DL_{50}$  pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la  $CL_{50}$  pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

**Tableau III.1.** Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Na
Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å <sup>03</sup>
Concentration en colorant	35-40%
$\lambda_{\max}$	500 (nm)
pK <sub>a1</sub> , pK <sub>a2</sub>	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)

---

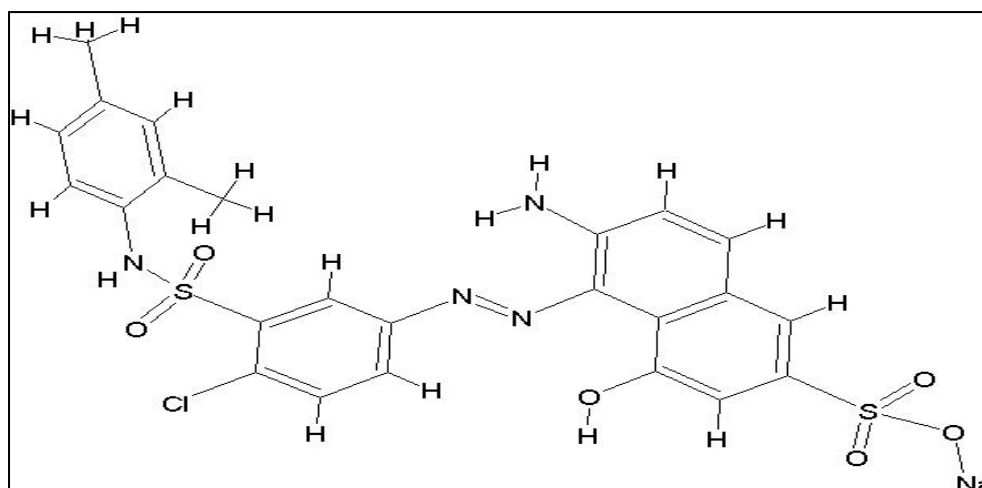


Figure III.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

### III.3. Matériels et méthodes d'analyse

#### III.3.1. 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 HNO<sub>3</sub> ou une solution de NaOH (0.1N).

#### III.3.2. 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.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption

#### III.4.1. Procédures opératoires

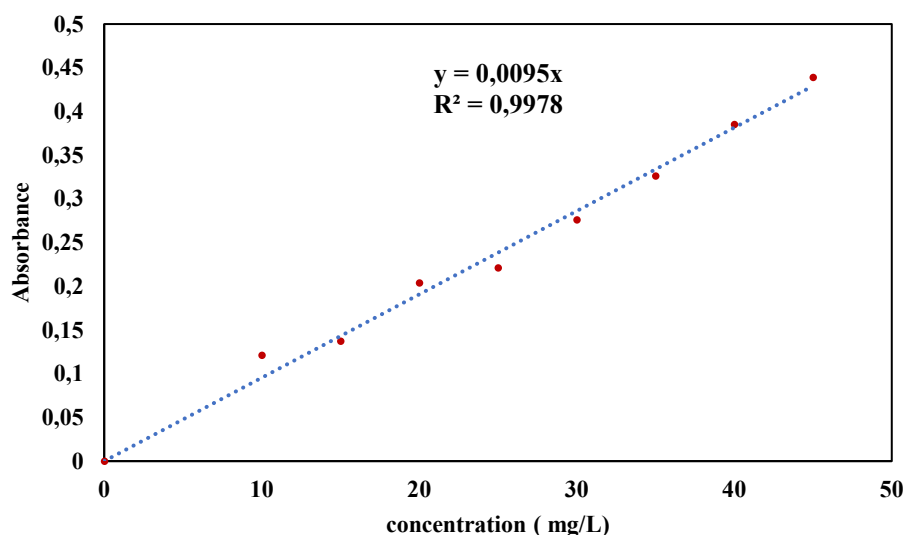
Dans une série de béchers, nous avons introduit des volumes de 25 ml prélevés de la solution de Rouge de Nylosane de concentration de 200 mg/L mélangée avec une quantité de biosorbant à base de graines de figues de barbarie à température ambiante. Le pH est ajusté avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés. Le mélange est agité pendant un temps choisi par l'expérience. La séparation est effectuée par centrifugation pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotomètre.

### III.4.2. Résultats et discussion

#### III.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant RN par spectrophotométrie se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparés pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

Les résultats des absorbances sont représentés sur la figure (III.2).



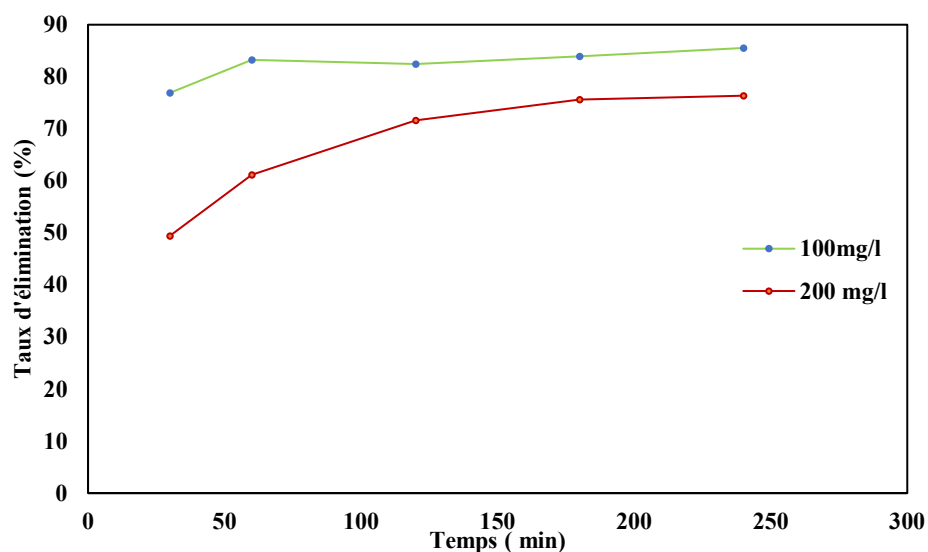
**Figure III.2.** Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

La régression linéaire a donné  $A = 0.0095 C$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.9978$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

#### III.4.2.2. Détermination du temps d'équilibre

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide-solide étudié. Pour cela, des volumes de 25 ml prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le Rouge de Nylosane mélangée avec 0,1 g de biosorbant à base de graines de figes de barbarie à température ambiante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 30 minutes à 4 heures. La séparation est effectuée par centrifugation pendant 15 minutes.

Pour confirmer le temps d'équilibre, on a étudié deux concentrations différentes. Les résultats des deux concentrations sont représentés graphiquement sur la figure (III.3).



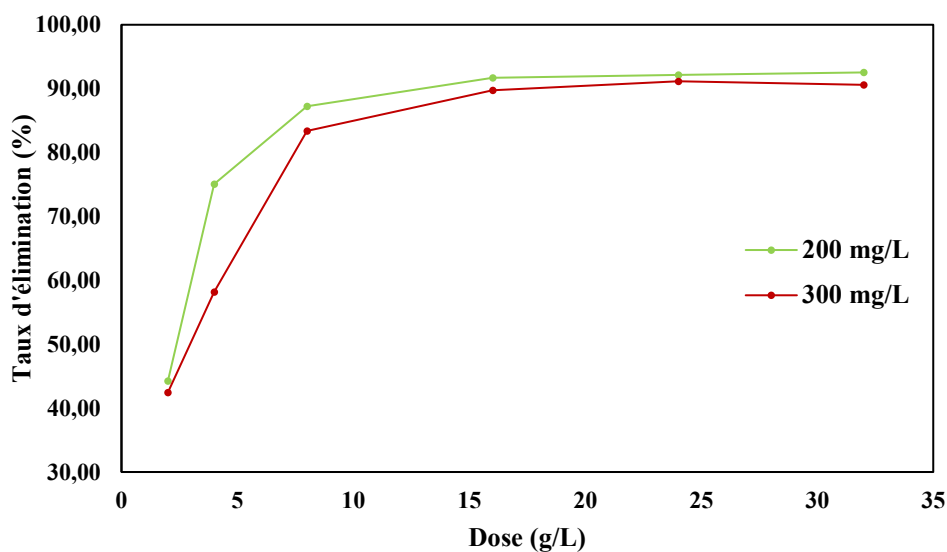
**Figure III.3.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.

Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **2 heures**.

#### III.4.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du biosorbant par unité de solution traitée. Un volume de 25 ml de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 12 g/L pendant un temps déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du Rouge de Nylosane.



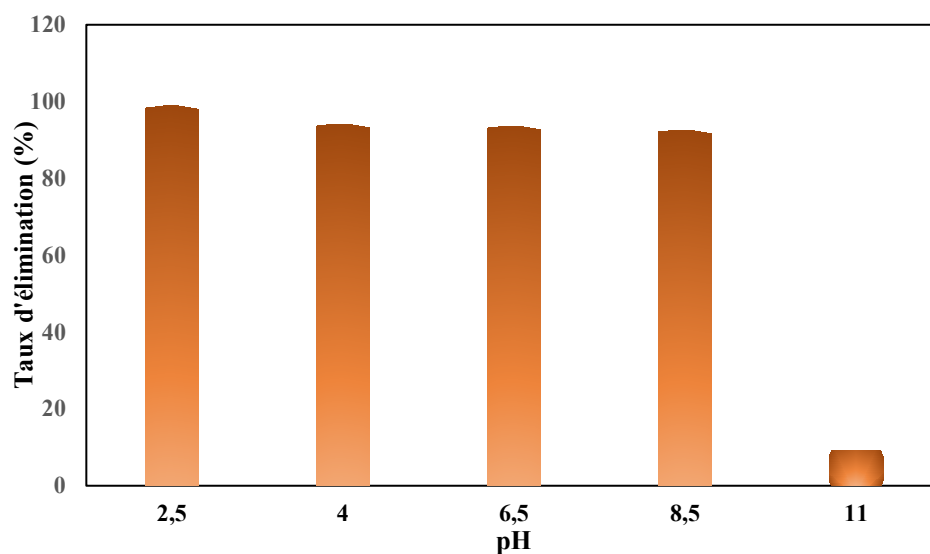
**Figure III.4.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.

La figure (III.4) montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **16 g/L**.

#### III.4.2.4. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

La charge de surface des biosorbants peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Rouge de Nylosane, la gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de la poudre de biosorbant à base de graines de figes de barbarie.

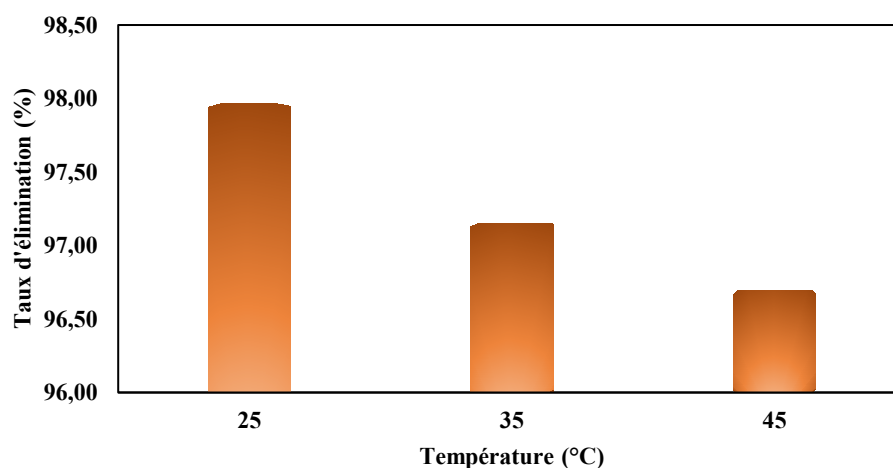


**Figure III.5.** Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH.

La figure (III.5) montre que le meilleur taux d'élimination du Rouge de Nylosane est obtenu à la valeur de pH acide (**pH = 2.5**). Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le  $pH_{pcz}$  du biosorbant à base de graines de figes de barbarie est 6. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du biosorbant est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Rouge de Nylosane. A un pH supérieur au  $pH_{pcz}$ , la surface du biosorbant devient négative donc il y a une répulsion entre les ions  $OH^-$  dans la solution et la charge négative du biosorbant diminuant ainsi l'adsorption.

#### **III.4.2.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane**

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant Rouge de Nylosane, une masse déterminée de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution de 25 ml de Rouge de Nylosane. Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion du biosorbant dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (biosorbant-colorant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 35, et 45 °C, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure (III.6).



**Figure III.6.** Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure (III.6) montre que le taux d'élimination du colorant RN le plus élevé correspond à la température de 25°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption.

### III.4.2.6. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane

#### III.4.2.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_{\text{éq}}$  (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_0 - C_{\text{éq}}) / m \cdot 1000] \cdot V \quad (\text{III.1})$$

**$C_0$**  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

**$C_{\text{éq}}$**  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

**$V$**  : volume d'adsorbat (ml) ;

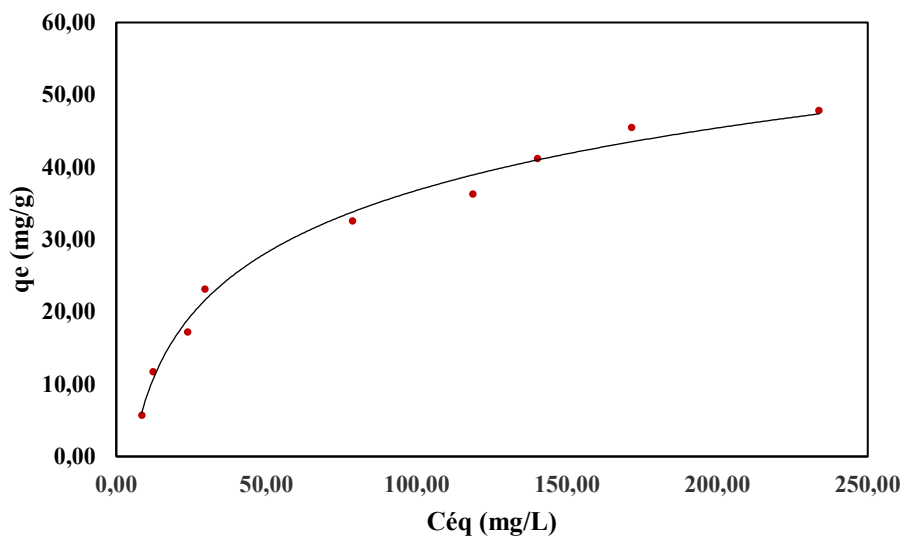
**$m$**  : masse de l'adsorbant (g).

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane, 25ml des solutions de concentrations initiales



allant de 100 à 1000 mg/L ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité  $q_e$  est calculée selon l'équation (III.1).

Les résultats d'adsorption obtenus sont représentés graphiquement sur la figure (III.7).



**Figure III.7.** Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure (III.7) représente l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane par le biosorbant à base de graines de figes de barbarie. L'isotherme d'adsorption présente une allure de type I, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces microporeuses. C'est le phénomène d'édification d'une couche mono moléculaire.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures (III.8) et (III.9), respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes  $K_L$  (L/mg) et  $b$  (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes  $K_F$  et  $n$ .

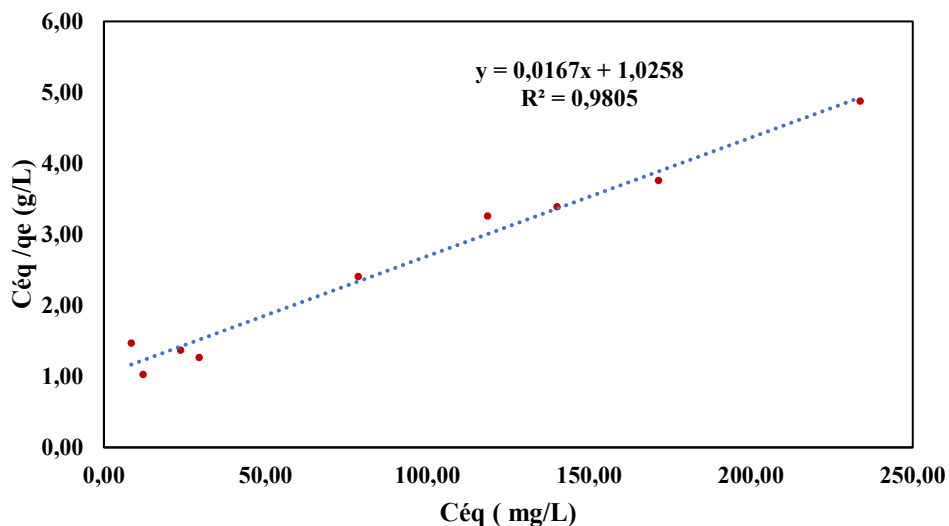


Figure III.8. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.

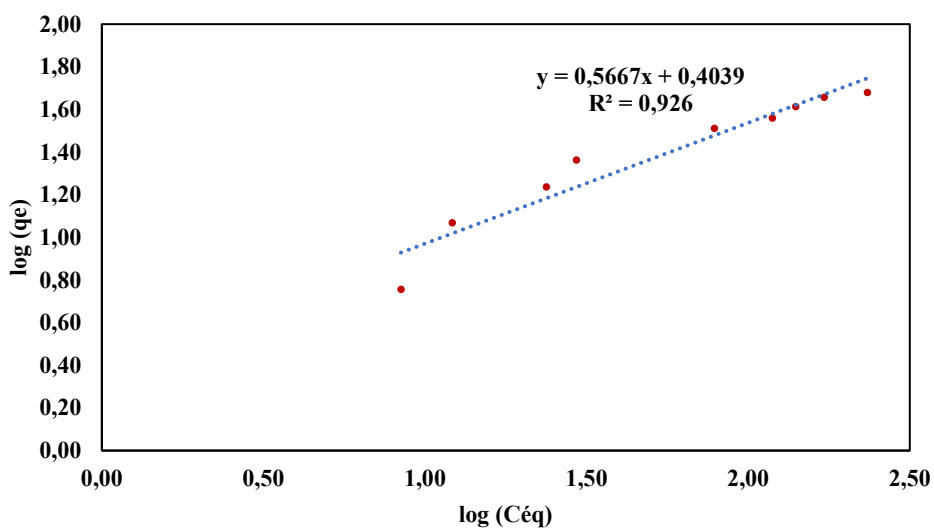


Figure III.9. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane.

Tableau III.2. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN.

<b>Equation de Langmuir</b>	$y = 0,0167x + 1,0258$
<b>b (mg/g)</b>	59,88
<b>K (L/mg)</b>	0.0163
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9805

<b>Equation de Freundlich</b>	$y = 0,5667x + 0,4039$
<b>n</b>	1.76
<b>K</b>	2.53
<b>R<sup>2</sup></b>	0.926

Il est montré sur le tableau (III.2) que cet isotherme obéit au modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation satisfaisant, par contre, le modèle de Freundlich n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du rouge de Nylosane.

Il existe plusieurs techniques pour l'élimination de la pollution des eaux usées chargées en colorants. Les procédés naturels n'ont pas d'effets néfastes sur l'environnement parce qu'ils utilisent la matière naturelle. L'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour enlever les composés organiques en général dans l'eau.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu un seul objectif. C'était le traitement du colorant RN par adsorption sur le biosorbant préparé à base de graines de figues de barbarie. Les résultats sont très satisfaisants. L'efficacité d'élimination du colorant dépend de ces différents paramètres : le temps d'équilibre, la dose de l'adsorbant, pH de la solution et la température. Pour une concentration initiale du colorant de 200 mg/L, plus de 98% de la couleur a été éliminée pour les conditions expérimentales suivantes : 2 heures de temps de traitement, la dose de l'adsorbant de 16 g/L, pH de 2.5 et la température de 25 °C.

L'isotherme d'adsorption présente une allure de type I, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces microporeuses. Il obéit au modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation satisfaisant

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, autres méthodes de caractérisations du biosorbant à base de figues de barbarie et la préparation d'un charbon actif à base de ce matériau.

- [1] ASMA MERZOUG « ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS PAR DES ADSORBANTS NATURELS». Mémoire Master université de Mostaganem ,2016.
- [2] MEGOUMANE, Enock Franck « ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR LE NOYAU D'ABRICOT ACTIVE ». Mémoire Master université de Mostaganem ,2016.
- [3] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [4] BELAYACHI Hanane. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans la solution simple et binaire ». Thèse de Magister, Département de génie de procédés, Faculté des sciences et de la technologie, Algérie ,2009.
- [5] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730.
- [6] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007.
- [7] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. (2002).
- [8] Slejko, F.L.1985. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [9] Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [10] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222
- [11] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [12] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [13] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [14] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.

- [15] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [16] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-124.
- [17] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [18] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [19] Acemioglu, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 371-379.
- [20] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, 2002.
- [21] Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. *Industrial Engineering and Chemistry Research*; 11, 445. (1972).
- [22] O. Sofiane, M. abd El Hak. Mémoire de fin d'études «Epuraton des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants» (Marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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 ».
- [26] 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 ».
- [27] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. Boyd. *Clays and Clay Minerals*, 34(581), (1986).
- [28] F. Benbrahim, H. Bellil. Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution.
- [29] P. María Elizalde-González, W. Geyer, R.G. María. 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).
- [30] 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 ».

- [31] 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).
- [32] 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).
- [34] K.C. Kang, S.S. Kim, J.W. Choi, S.H. Kwon, Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 14, 131-135 (2007).
- [35] 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).
- [36] M. Krouit, Thèse de doctorat. « Vers de nouveaux films de photo bactéricides élaboré à partir de cellulose et de porphyrines », Université de limoges, (2006).
- [37] El Kossori et al, 1998 ; Araba et al, 2000 ; El Mannoubi et al, 2008.
- [38] 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.
- [39] Schweizer, 1997 ; Piga, 2004 ; Feugang et al, 2006 ; Reyes-aguero et al, 2006.
- [40] Habibi, 2004 ; Anonyme, 2007.
- [41] 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.
- [42] A. Nerd A, A. Karadi, Y. Mizhari. Salt tolerance of prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*). *Plant soil*, 1991, 137 : 201-207.
- [43] M. Schweizer. Docteur nopal le médecin du bon dieu. APB Edition, Paris, 1997, 81pp.
- [44] 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.
- [45] 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.