

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ - BOUIRA

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

Laboratoire Matériaux et Développement Durable MDD

Département de Chimie



Thèse de Doctorat

Présentée par

KEBAILI Maya

Filière : Chimie

Option : Chimie des Matériaux et de l'environnement

VALORISATION DES DECHETS VERTS ET DE BIOMASSES EN TRAITEMENT DES EAUX

Devant le jury:

Le 28 / 02 /2019

BENABBAS Abderrahim	Pr.	Président :	U. de Bouira
GANNA-KEBOUCHE Salima	Pr.	Examinatrice	U. de Boumerdes
MOUNI Lotfi	Pr.	Examineur	U. de Bouira
DJAIDJA Abdelhamid	Pr.	Examineur	U. de Bouira
LOUNICI Hakim	Pr.	Directeur de thèse	U. de Bouira
DJELLALI Souad	MCA	Co-Directrice de thèse	U. de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

En second lieu, je remercie Monsieur *LOUNICI Hakim*, Professeur à l'Université de Akli Mohand Oulhadj Bouira, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions, qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour ces nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis ravie d'avoir travaillé sous sa direction car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de quatre ans d'élaboration de cette thèse, Merci de m'avoir montré les clés du succès, vous êtes le professeur qui a réussi à m'inspirer et à me donner l'envie d'apprendre.

Me *DJELLALI Souad*, Maitres de Conférences (A) à la faculté des Sciences et Technologie de l'Université de Bordj Bou Arreridj, ma co-directrice de thèse, m'a non seulement initiée à la filière de chimie et des polymères lorsque j'étais une de ses élèves, mais elle m'a aussi prodigué de nombreux conseils au cours de mon troisième cycle universitaire dont cette thèse est l'accomplissement, c'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire. J'ai été extrêmement contente d'avoir pu profiter de sa grande culture scientifique, qu'elle en soit remerciée et je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance.

Monsieur *BENABBES Abderrahim* Professeur à l'Université de Bouira, Président du jury de cette thèse d'avoir accepté de me consacrer de son temps en examinant le manuscrit, j'en suis honorée et je lui exprime toute ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur *DJAIDJA Abdelahamid* Professeur à l'Université de Bouira qui m'a fait l'honneur de juger ce travail, ainsi pour son aide et ses conseils précieux tout au long de ces quatre années de doctorat.

Monsieur *MOUNI Lotfi* Professeur à l'Université de Bouira, je vous remercie de

m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail de thèse, j'ai également été honorée de votre participation à mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier Me *GANA KEBOUCHE Salima* Professeur à l'Université de Boumerdes pour l'honneur qu'elle m'a fait d'être parmi le jury de thèse et pour sa participation scientifique en jugeant ce travail ainsi, que pour le temps qu'elle a consacré à ma recherche.

Un remerciement très particulier pour madame le chef de département des sciences de la matière à l'université de Bordj Bou Arreridj Me *FERKOUS Hanna* pour son aide si précieuse en me donnant l'autorisation d'accéder au laboratoire du département ce qui m'a facilité beaucoup le travail et qui m'a permis de réaliser une grande partie de cette thèse.

Je remercie toutes les doctorantes et chères amies de l'Université de Bouira et de Bordj Bou Arreridj : *Manelle, Meriem, Amina, Zayneb, Ahlem, Bachira* pour la bonne ambiance de travail mais également pour les nombreux bons moments passés ensemble. Entre autre *Mhamed, Youcef, Anis, Bilal, Alia, Samira, Imane et Amani*.

Sans oublier de remercier tous les ingénieurs de laboratoire qui m'on facilité le travail en mettant à ma disposition tout le matériels et produits nécessaires : *Mrs Fouad, Khalil, Abdelouahab, Slimane, Issam* ainsi que *Mmes Sabrina et Soumia*.

Un Merci spécial pour Monsieur *BENATIR DJALAL Eddine* le chef de service Gestion du personnel du groupe N'GAOUS CONSERVES SPA pour son accueil et assistance pendant mon stage au sein de la société ainsi que tout le personnel de l'unité de production du jus d'oranges.

En dernier lieu, mes deux chères amies de l'administration *Aziza et Djihad*, Merci infiniment pour toute l'aide et soutiens que vous m'avez donnés.

DÉDICACES

Ce travail est dédié à mon très cher papa, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère qu'il apprécie cette thèse comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.

Puisse Dieu, le tout Puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

*À mon petit amour, cadeau de Dieu, mon adorable bébé « **Wahb** », tu as apporté à ma vie le bonheur et la joie, Raby yahafdek Inchalafi.*

*À mon cher mari « **Zine** », Merci pour tout ce que tu as fait pour moi.*

Je dédie cette thèse aux êtres les plus chers dans ma vie :

*À ma très chère **Maman** qui m'a permis de mener à bien mes études, la plus belle marque de reconnaissance que je puisse lui offrir est ma réussite, tu es ma raison de vivre merci pour ton soutien et tes encouragements sans toi, je ne serai pas arrivée.*

*À mon grand frère **Manaf**, mon bras droit, si toutes les femmes au monde auraient un frère comme toi ça sera la vie parfaite que Dieu te protège Merci et
Merci ,Frère.*

*À **Mouttalib** notre champion en lutte, tes médailles d'Or m'ont donné la force
d'atteindre mon but, tu es mon exemple parfait de réussite.*

*À mon grand petit bout de chou **Mamoune** qui a toujours été à mes côtés quand
j'avais besoin de lui.*

*Mon amie depuis toujours, ma sœur « **Marwa** », Merci d'être là pour moi, merci de
partager avec moi mes pleurs, mes sauts d'humeur, mes joies, à toi et à ton petit
chouchou « **Racil** », à toi et à ton sage mari « **Adel** » qui m'a toujours aidé dans mes
plus pires moments, Prends soin d'eux et que Dieu veille sur vous.*

*Ma petite sœur bien aimée et aussi gâtée « **Mayar** », quand je te vois je vois un
cœur d'ange qui bat en toi, un visage d'ange avec tes sourires doux et tendres, tu
seras toujours ma petite sœur que j'adore tout simplement.*

Maya

Sommaire

INTRODUCTION	1
RÉFÉRENCE	3
CHAPITRE I	5
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1 Généralités sur la biomasse	5
I.2 Paroi végétal	6
I.2.1 La cellulose.....	6
I.2.2 La hémicellulose.....	8
I.2.3 La lignine.....	8
I.2.4 La pectine	9
I.3 Les substances pectiques	10
I.3.1 Historique	10
I.3.2 Localisation	11
I.3.3 Structure	11
I.3.4 Source	12
I.3.4.1 Etude statistique de la production des oranges dans le monde et en Algérie	13
I.3.5 Applications de la pectine	14
I.3.6 Extraction de la pectine	15
I.4 Les conditionneurs naturels des boues.....	19
I.5 L'adsorption	22
I.5.1 Les supports biologiques comme adsorbant.....	22
I.5.2 Généralités sur le colorant basique le bleu de méthylène BM	26
I.5.3 Généralités sur le colorant acide Indigo Carmin IC	27
RÉFÉRENCE	28

CHAPITRE II.....	39
MATERIEL ET METHODES.....	39
II.1 INTRODUCTION.....	39
II.1.1Présentation et localisation de N'GAOUS Conserves.....	39
II.2 PRESENTATION DE LA STATION D'EPURATION DE BOUIRA.....	39
II.2.1 Fonctionnement de la station.....	40
II.2.1.1 Prétraitement.....	40
II.2.1.2 Traitement biologique.....	42
II.2.1.3 Le traitement tertiaire.....	42
II.2.1.4 Traitement des boues d'épuration.....	43
II.3 MATERIEL.....	44
II.3.1 Verreries et appareillage.....	44
II.3.2 Réactifs utilisés.....	44
II.4 CARACTERISATION DE LA BENTONITE.....	45
II.5 METHODES D'ANALYSES ET CELLULE DE FILTRATION SOUS PRESSION	
.....	34
II.5.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR).....	34
II.5.2 Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Visible).....	34
II.5.3 Diffraction des Rayons X (DRX).....	35
II.5.4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	35
II.5.5 Cellule de filtration sous pression.....	35
II.6 PREPARATION DE LA PECTINE.....	37
II.6.1 Provenance et préparation de la matière première.....	37
II.6.2 Blanchiment et lavage.....	38
II.6.3 Protocole d'extraction de la pectine.....	39
II.7 PARAMETRES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PECTINE	
EXTRAITE.....	41
II.7.1 Le rendement.....	42
II.7.2 Le taux d'humidité.....	42

II.7.3 Taux de cendres.....	42
II.7.3 Le degré d'estérification (DE).....	42
II.7.4 Pourcentage methoxy	43
II.8 UTILISATION DE LA PECTINE DANS L'ELIMINATION DE LA TURBIDITE D'UNE EAU DE SYNTHESE	43
II.8.1 Préparation de l'eau de synthèse et de la solution de pectine	43
II.8.2 Effet de pH initial.....	44
II.8.3 Effet de la dose	44
II.9 UTILISATION DE LA PECTINE DANS LE CONDITIONNEMENT ET LA DESHYDRATATION DES BOUES DE STEP DE BOUIRA	44
II.9.1 Echantillonnage des boues utilisées	45
II.9.1.1 Caractérisation de la boue.....	45
II.9.2 Préparation des flocculant.....	46
II.9.3 Mode opératoire de la cellule	47
II.9.4 Traitement des résultats.....	47
II.9.4.1 Détermination de la résistance spécifique à la filtration RSF ou α	47
II.9.4.2 Détermination du coefficient de compressibilité S.....	48
II.10 RECUPERATION ET PREPARATION DE L'ADSORBANT ET CARACTERISATION.....	49
II.10.1 Préparation	49
II.10.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier	49
II.10.3 Le pH d'équilibre	50
II.10.4 Le point de charge nulle	50
II.11 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE BM ET DE L'INDIGO CARMINE IC	50
II.11.1 Préparation des solutions et test d'adsorption	51
II.11.2 Effet du pH.....	52
II.11.3 Effet de la concentration et du temps de contact.....	52
II.11.4 Effet de la dose de l'adsorbant	53
II.12 ISOTHERME ET CINETIQUE D'ADSORPTION	53
II.12.1 Modélisation des isothermes	53

II.12.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	55
II.13 LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES	56
RÉFÉRENCES	57
CHAPITRE III	60
RESULTATS ET DISCUSSION.....	60
III.1 CARACTERISATION DES PRODUITS VALORISES	60
III.1.1 Les huiles essentielles d'oranges	60
III.1.1.1 Rendement et paramètres organoleptiques.....	60
III.1.1.2 Indice de réfraction.....	61
III.1.2 La pectine extraite.....	61
III.1.2.1 Aspect et paramètres physico chimique	61
III.1.2.2Analyse par spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier.....	62
III.1.2.3Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire RMN.....	64
III.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	65
III.1.3 Caractérisations de l'adsorbant (DT).....	66
III.1.3.1Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier	66
III.1.3.2 Le pH d'équilibre et point de charge zéro.....	67
III.2 ELIMINATION DE LA TURBIDITE PAR LA PECTINE	68
III.2.1 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité.....	68
III.2.2 Effet de la dose de pectine	69
III.3APPLICATION DE LA PECTINE DANS LE CONDITIONNEMENT ET LA DESHYDRATATION DES BOUES DE STEP DE BOUIRA	70
III.3.1 Caractérisation de la boue de STEP de Bouira et Aspect des gâteaux obtenus.....	70
III.3.2 Influence de la dose du flocculant sur le volume du filtrat.....	67
III.3.3 Effet de la dose sur la Résistance Spécifique a la Filtration RSF.....	69
III.3.4 Effet de la dose sur la siccité	71
III.3.5 Effet de la pression sur la RSF et détermination du coefficient de compressibilité (S)	72

III.4.ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE(BM) ET DE L'INDIGO CARMIN (IC)	73
III.4.1 Caractéristiques des deux colorants BM et IC	73
III.4.2 Effet du pH sur l'adsorption	76
III.4.3 Effet de la concentration	78
III.4.4 Effet de la dose d'adsorbant.....	79
III.4.5 Isothermes d'adsorption.....	81
III.4.6 Modélisation des isothermes.....	83
III.4.7 Modélisation de la cinétique	87
III.4.8 Effet de la température et calcul des paramètres thermodynamiques.....	91
 RÉFÉRENCES	94
 CONCLUSION.....	113

Liste des abréviations

BM :bleu de methylene

IC:Indigo carmine

DT : Déchet traité

RSF : Résistance Spécifiques à la filtration

Sc : siccité

S : coefficient de compressibilité

KL (L.mg⁻¹) : Constante de Langmuir

k1 (mn⁻¹) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

K2 (g.min.mg⁻¹) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre

Kf (L.g⁻¹) et **n** : Constantes de Freundlich.

ΔH⁰ (J.mol⁻¹): Enthalpie standard

ΔG⁰(J.mol⁻¹):Energie libre standard

ΔS⁰ (J.mol⁻¹.K⁻¹) : Entropie standard

pH_{zpc}:pH isoélectrique

q_{max}(mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption maximale

q_t(mg.g⁻¹):Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t

q_e(mg.g⁻¹):Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre

q_{ex}(mg.g⁻¹):Quantité d'adsorption maximale à l'équilibre

bTet AT : Constantes d'isotherme de Temkin

R (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) : Constante des gaz parfaits

T (K) : Température absolue

λ (nm) :Longueur d'onde d'absorption maximale

R² : Coefficient de corrélation

STEP : station d'épuration des eaux usées.

Liste des figures

CHAPITRE I :

Figure I. 1 : Paroi cellulaire végétale[20].	6
Figure I. 2 : Chaîne moléculaire de cellulose[22].	7
Figure I. 3 : Schéma de la formation de ponts hydrogène entre les chaînes de cellulose, inter et intramoléculaires.	7
Figure I. 4 : Sucre constituant les hémicelluloses.	8
Figure I. 5 : Unité de base des monolignols dans la lignine : (H): alcool polycomarylique / p-hydroxyphényle; (G): alcool de conifère / guaiacyle; (S): alcool sinapylique / syringyl.	9
Figure I. 6: Structure de l'homogalacturonane (polymère linéaire d'acide α - (1,4) -D-galacturonique avec méthyl-estérifié en C-6 et acétyl-estérifié aux positions O-2 et / ou O-3.) [17].	12
Figure I. 7 : Illustration de (a) une particule poreuse et (b) le mécanisme d'hydrolyse de la pectine et le transport de la pectine à la surface des particules [83].	16
Figure I. 8 : Hydrolyse de la pectine et procédé β -élimination[87]	17

CHAPITRE II :

Figure II. 1 : Image satellitaire de la station de Bouira.	40
Figure II. 2 : Schéma représentent le fonctionnement de la STEP de Bouira.	41
Figure II. 3 : La zone de prétraitement.	42
Figure II. 4 : Bassin aérobic (traitement biologique).	42
Figure II. 5 : Les chicanes de désinfection (traitement tertiaire).	43
Figure II. 6 : Stabilisation aérobic des boues.	43
Figure II. 7 : Lits de séchages.	44
Figure II. 8 : Schéma de la cellule de filtration sous pression	36
Figure II. 9 : Cellule de filtration sous pression.	37
Figure II. 10 : Etape d'extraction de déchet d'orange.	38
Figure II. 11 : Montage d'hydrodistillation	39
Figure II. 12 : Séparation liquide-liquide des huiles	39
Figure II. 13: Protocole d'extraction de la pectine	41
Figure II. 14 : Graphe expérimental t/V en fonction de V .	48
Figure II. 15 : Variation de la RSF en fonction de la pression appliquée	49
Figure II. 16: Adsorbant DT récupéré	49

CHAPITRE III:

Figure III. 1 : L'huile essentielle d'orange.	60
Figure III. 2 : Pectine extraite (a) gel forme (b) pectine en poudre	62
Figure III. 3: Analyse par spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier FTIR de la pectine.....	64
Figure III. 4 : Spectre RMN de la pectine extraite.....	65
Figure III. 5: Diffractogramme de la pectine extraite DRX	65
Figure III. 6 : Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier FTIR de l'adsorbant DT	67
Figure III. 7 : point de charge nulle du matériau DT.....	68
Figure III. 8: Effet du pH sur les taux d'élimination de la turbidité.....	69
Figure III. 9: Effet de la dose sur l'élimination de la turbidité à pH=3	70
Figure III. 10 : Photos des gâteaux récupérés après filtration sous pression.....	67
Figure III. 11 : Evolution du volume de filtrat en fonction du temps pour différentes doses (kg/tonne MS) de flocculants.	68
Figure III. 12 : Effet de la dose sur la RSF (pression 0.5 bar).....	70
Figure III. 13 : Effet de la dose sur la siccité des gâteaux (pression 0.5 bar).....	72
Figure III. 14 : Effet de la pression sur la RSF.....	73
Figure III. 15 : Structure chimique de (a) bleu de méthylène (b) indigo carmin.....	74
Figure III. 16 : Spectres d'adsorption du bleu de méthylène et de l'indigo carmin	75
Figure III. 17: L'effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène et l'indigo carmin avec DT: $C_{0BM}= 10 \text{ mg/l}$, $C_{0IC} =30 \text{ mg/l}$, $V_{agitation}= 250\text{tr/min}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$, $r=1 \text{ g/l}$	77
Figure III. 18 : L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM et IC par DT : $\text{pH}_{BM}=6.5$, $\text{pH}_{IC}=3.4$, $V_{agitation}=250\text{tr/min}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$, $r= 1 \text{ g/l}$	79
Figure III. 19 : L'effet de la masse de l'adsorbant DT sur l'élimination de BM et IC: $C_{0BM}=50\text{mg/l}$, $C_{0IC}=100\text{mg/l}$, $\text{pH}_{BM}=6.5$, $\text{pH}_{IC}=3.4$, $V_{agitation}=250\text{tr/min}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$	80
Figure III. 20 : Type d'isotherme d'adsorption du BM et IC	82
Figure III. 21 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Langmuir.	84
Figure III. 22: Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Freundlich.....	85
Figure III. 23 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Temkin.....	86

Figure III.24 : Modélisation cinétique pseudo premier ordre	89
Figure III. 25 : Modélisation cinétique pseudo deuxième ordre.....	90
Figure III. 26 : Effet de température sur la quantité adsorbé des colorant BM 100 mg/l pH=6.5, IC 100mg/l pH=3.4.....	92

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau I. 1 : Teneur en substances pectiques de quelques végétaux [50].....	12
Tableau I. 2 : Statistique de la production d'orange mondiale et en Méditerranée pour l'année 2016[57]	13
Tableau I. 3 : Evolution de la culture des oranges (Kilo Tonnes) dans le monde (2008-2016) [57]	13

CHAPITRE II :

Tableau II. 1: Composition chimique de la bentonite en équivalent oxydes [159]	34
Tableau II. 2 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH	52
Tableau II. 3 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact.....	52

CHAPITRE III :

Tableau III. 1: Paramètres organoleptiques de l'huile essentielle extraite.....	60
Tableau III. 2: Caractérisation de la pectine	62
Tableau III. 3 : Caractérisations de la boue brute de STEP de Bouira	66
Tableau III. 4 : coefficient de compressibilité des gâteaux	73
Tableau III. 5 : Caractéristiques physico-chimiques de BM et IC	75
Tableau III. 6 : Valeurs optimales des différents paramètres	81
Tableau III. 7 : Modélisation des isothermes	83
Tableau III. 8 : étude comparative avec différents adsorbant dans l'élimination du BM et IC	87
Tableau III. 9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT..	91
Tableau III. 10: Paramètres thermodynamiques	93

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

La protection des sources d'eaux de la pollution ainsi que l'exploitation accomplie des déchets par la valorisation en sous-produits qui répond aux développements technologique, environnemental ainsi qu'économique non négligeable, représentent les intérêts majeurs visés par l'état ces dernières années à cause des problèmes que confronte le monde tels que le réchauffement de la planète, l'épuisement des ressources combustibles fossiles et l'augmentation de leurs prix[1]. Néanmoins, la valorisation des déchets permet d'alléger l'impact écologique et de proposer de nouvelles opportunités assurant un développement économique durable dans de nombreux secteurs.

En Algérie, la culture des oranges est l'une des principales activités agro-économique impliquant un grand potentiel de biomasse exprimé en déchets rejetés Ces derniers sont principalement fournis par les unités de transformation des jus qui étant l'un des plus gros contributeurs de déchets de biomasses en Algérie. Malheureusement aucune valorisation industrielle n'est actuellement disponible de ces déchets d'oranges constitués des écorces et de moelles. La seule et unique utilisation de ces déchets est comme aliments pour bétails mais qui reste comme même limitée à cause des maladies que peut provoquer la consommation de ce produit (mycotoxicose, parakératose du rumen)[2] .

Les écorces d'oranges sont riches en plusieurs composés tels que les huiles essentielles [3-5], l'acide citrique [6], les composés phénoliques et les flavonoïdes [7-9]. Les conditions de disponibilité et d'abondance et de renouvelabilité ainsi que la faible valeur marchande de ce déchet nous a incité à chercher à le valoriser en matières premières pouvant servir pour différents domaines tels que : l'alimentaire, le biomédical et le cosmétique.

La pectine, une fibre alimentaire qui fait l'un des objets de cette étude, figure parmi les polymères naturels biodégradables les plus abondants au monde à cause de sa présence dans différentes sources végétales tels que les pommes et les citrons [10, 11], et particulièrement les oranges vu le rendement élevé obtenu à partir de ces dernières[12]. C'est une chaîne complexe constituée principalement d'acide galacturonique, en plus d'autres sucres neutres dans les chaînes latérales [13]. Son utilisation dans les aliments, est principalement associée à ses propriétés épaississantes et gélifiantes. L'extraction de la pectine est effectuée en solubilisant les chaînes de polymères dans des solvants faiblement acides dans des conditions spéciales de température et de temps qui influencent le rendement et les caractéristiques du produit final obtenu[14].

L'objectif principal de ce travail de thèse est de valoriser les déchets d'oranges (écorces et moelles) récupérés de l'usine des jus de N'GAOUS. Les objectifs spécifiques de ce travail sont :

- L'exploitation intégrale du déchet récupéré (huile essentielle, pectine, bio-adsorbant).
- L'extraction d'un biopolymère « la pectine » non toxique, biodégradable.
- L'emploi de la pectine extraite comme un coagulant naturel pour l'élimination de la turbidité et le conditionnement de la boue en utilisant une cellule de filtration des boues par pression conçue au laboratoire. Le but est de substituer les coagulants synthétiques supposés avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine et l'environnement.
- La récupération du résidu après extraction de la pectine et l'élaboration d'un nouveau matériau adsorbant ayant une efficacité comparable à celle du charbon actif et plus attrayant sur le plan économique vu sa disponibilité et son coût de préparation. Ce résidu a été utilisé dans l'élimination de deux types de colorants le premier cationique c'est le bleu de méthylène (BM) le deuxième de nature anionique l'Indigo carmine (IC).

Le manuscrit est subdivisé en trois parties, la première partie est consacrée à une synthèse bibliographique relative aux différents thèmes de cette étude. Nous entamerons par mettre l'accent sur l'importance de la biomasse et la composition de la paroi végétale en particulier les substances pectiques (structures, sources et les principales applications) et nous donnerons un aperçu sur l'application des coagulants naturels et les supports biologiques dans le conditionnement des boues et l'adsorption des polluants. Des généralités sur les colorants utilisés dans cette étude le bleu de méthylène et l'indigo carmin seront également arborées.

La deuxième partie de ce manuscrit porte sur la méthodologie expérimentale adoptée. Les techniques expérimentales d'extraction et d'analyse des produits récupérés ainsi que les protocoles suivis lors des tests de coagulation de l'eau de synthèse à base de bentonite, de conditionnement des boues de STEP de Bouira et l'adsorption des deux colorants le Bleu de Methylene BM et l'Indigo carmin IC ont été décrits dans cette seconde partie de la thèse.

La troisième partie regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations ; certains résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication scientifique. En fin, l'ensemble de ce travail est clôturé par une conclusion générale avec des perspectives de recherche envisageables.

Référence

- [1] Q. Perrier, C. Guivarch, O. Boucher, «Zéro émissions nettes»: Signification et implications, *la Météorologie*, 103 (2018) 26-30.
- [2] H.A. Duoss-Jennings, T.B. Schmidt, T.R. Callaway, J.A. Carroll, J.M. Martin, S.A. Shields-Menard, P.R. Broadway, J.R. Donaldson, Effect of citrus byproducts on survival of O157: H7 and non-O157 *Escherichia coli* serogroups within in vitro bovine ruminal microbial fermentations, *International journal of microbiology*, (2013).
- [3] A. Farhat, A.-S. Fabiano-Tixier, M. El Maataoui, J.-F. Maingonnat, M. Romdhane, F. Chemat, Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract's global yield and mechanism, *Food Chemistry*, 125 (2011) 255-261.
- [4] M. Boukroufa, C. Boutekedjiret, L. Petigny, N. Rakotomanomana, F. Chemat, Bio-refinery of orange peels waste: a new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin, *Ultrasonics Sonochemistry*, 24 (2015) 72-79.
- [5] S. Pandharipande, H. Makode, Separation of oil and pectin from orange peel and study of effect of pH of extracting medium on the yield of pectin, *Journal of Engineering Research and Studies*, 3 (2012) 06-09.
- [6] B. Rivas, A. Torrado, P. Torre, A. Converti, J.M. Domínguez, Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 2380-2387.
- [7] S. Lagha-Benamrouche, K. Madani, Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria: peels and leaves, *Industrial Crops and Products*, 50 (2013) 723-730.
- [8] X.-M. Chen, A.R. Tait, D.D. Kitts, Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities, *Food chemistry*, 218 (2017) 15-21.
- [9] Y.-C. Wang, Y.-C. Chuang, H.-W. Hsu, The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan, *Food chemistry*, 106 (2008) 277-284.
- [10] A. Wikiera, M. Mika, A. Starzyńska-Janiszewska, B. Stodolak, Development of complete hydrolysis of pectins from apple pomace, *Food chemistry*, 172 (2015) 675-680.
- [11] X. Wang, Q. Chen, X. Lü, Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water, *Food Hydrocolloids*, 38 (2014) 129-137.
- [12] A.K. Tiwari, S.N. Saha, V.P. Yadav, U.K. Upadhyay, D. Katiyar, T. Mishra, Extraction

and Characterization of Pectin from Orange Peels, *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 13 (2017) 39-47.

[13] D. Mohnen, Pectin structure and biosynthesis, *Current opinion in plant biology*, 11 (2008) 266-277.

[14] L.R. Adetunji, A. Adekunle, V. Orsat, V. Raghavan, Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review, *Food Hydrocolloids*, 62 (2017) 239-250.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur la biomasse

Le recours à des sous-produits biodégradables à partir de la valorisation des déchets demeure indispensable pour continuer à satisfaire les besoins de l'humanité tout en préservant l'environnement. En raison de l'importance de son gisement, la filière biomasse est une voie prometteuse.

La biomasse, c'est ce qui provient des êtres vivants (préfixe bio) et qui se rencontre en masse, c'est-à-dire quantité importante. Les textes officiels offrent une définition précise et large ainsi la biomasse est définie comme : « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers ». La définition mentionne bien les trois sources principales de la biomasse : produits du forêts, produits de l'agriculture, déchets [15], donc, elle existe sous différentes formes naturelles (bois, algues, etc.) ou résulte d'activités agricoles et industrielles (cultures énergétiques, sous-produits des industries alimentaires) ou d'élevages (lisiers, fumiers).

L'exploitation de la biomasse permet de diversifier les sources de matière première, de dynamiser l'économie locale. Les filières de valorisation de la biomasse permettent de produire directement des produits utilisables à des fins alimentaires, médicales, énergétiques ou chimiques. Différentes technologies de transformation de biomasses sont actuellement en plein essor et atteignent des degrés de maturité différents en termes de recherche et de développement.

Les déchets des industries agro-alimentaires ajoutent 45 million de tonnes de déchets, ce qui représente un potentiel important de biomasse, les fruits et légumes représentent un total de 2.56 MT dont 1.42 MT de déchets de récolte, 720 kT issues de la transformation et 425 kT retirées de commercialisation [16], donc ces déchets sont considérés comme des produits nobles puisque il représente une source très importante de matières premières telles que les huiles essentielles, les pectines, l'alcool. La suite de ce chapitre sera principalement axée sur une étude bibliographique sur les substances pectiques ainsi que l'adsorption qui vont faire les objets de notre travail de thèse.

I.2 Paroi végétal

Les parois cellulaires végétales représentent la ressource renouvelable la plus abondante sur cette planète. Elles sont riches en biopolymères complexes et simples, ce qui a ouvert la voie au développement de vastes applications dans différents domaines technologiques [17].

La paroi cellulaire de la plante est composée de polysaccharides et de protéines. De plus, certaines cellules ont des parois imprégnées de lignine. Dans tous les cas, les polysaccharides constituent la majeure partie de la paroi.

Les polysaccharides de la paroi sont souvent classés en cellulose, hémicelluloses et pectine et ces trois types sont représentés dans presque toutes les parois cellulaires dans des proportions variables[18]. La pectine est le troisième groupe de polysaccharides, caractérisé par une extractabilité relativement élevée en utilisant des acides ou des chélateurs et une teneur élevée en acide galacturonique (GalA). Ensemble, les hémicelluloses et les pectines constituent la matrice dans laquelle sont incorporées les microfibrilles de cellulose (figure I.1). Les interactions entre les différents polysaccharides garantissent les propriétés fortes, mais dynamiques et flexibles de la paroi cellulaire[19].

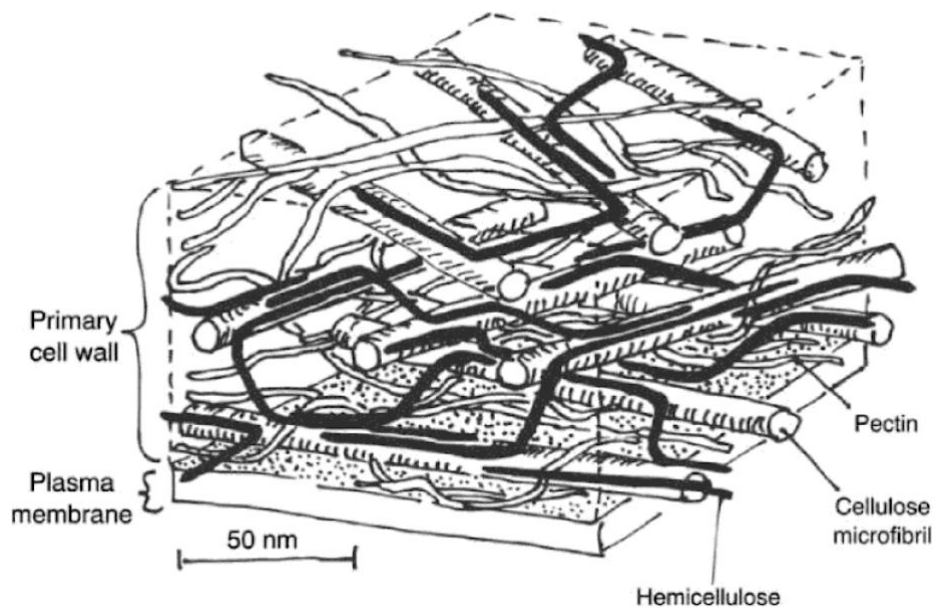


Figure I. 1 : Paroi cellulaire végétale[20].

I.2.1 La cellulose

La cellulose est un polymère naturel linéaire dont le motif répétitif est formé de deux molécules de glucose étherifiées par la β -1,4- glycosides (Figure I.2). Cette unité répétitive, appelée cellobiose, contient six groupes hydroxyles. Ceux-ci établissent des interactions de type liaison hydrogène par voie intra et intermoléculaire, comme schématisé à

la figure I.3. la cellulose a deux liaisons hydrogènes intramoléculaires entre $-OH$ de C3 et l'oxygène de C5 et une entre $-OH$ de C6 et $-OH$ de C2 (figure I. 3, ligne orange) et possède également une liaison H entre les OH de C6 et l'oxygène attaché à C3 d'une chaîne voisine (figure I. 3, ligne rouge). En raison de ces liaisons hydrogène, la cellulose a fortement tendance à former des cristaux qui la rendent totalement insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques [21, 22].

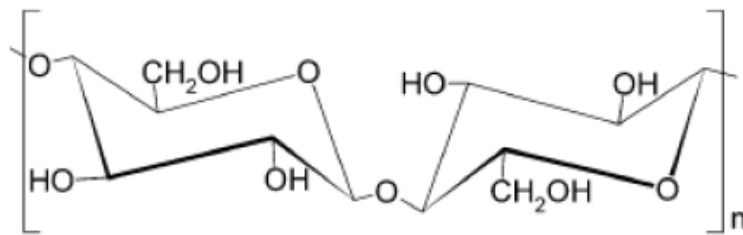


Figure I. 2 : Chaîne moléculaire de cellulose[22].

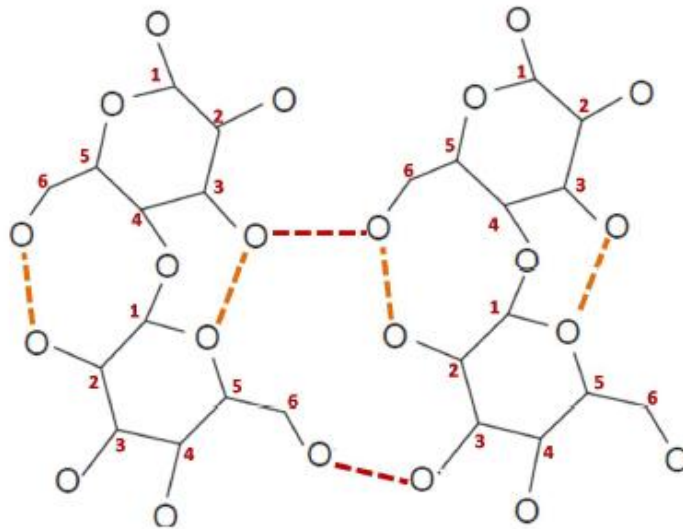


Figure I. 3 : Schéma de la formation de ponts hydrogène entre les chaînes de cellulose, inter et intramoléculaires.

La cellulose est composée de régions cristallines hautement ordonnées et de régions amorphes désordonnées. Le degré de cristallinité de la cellulose et son poids moléculaire varient selon son origine et son traitement. La cellulose résiste mieux aux bases fortes, mais dans les acides, elle est facilement hydrolysée en sucres solubles dans l'eau [23].

I.2.2 La hémicellulose

L'hémicellulose est le deuxième polysaccharide amorphe le plus abondant que l'on puisse trouver dans les parois cellulaires primaires et secondaires. Ils représentent un grand groupe d'hétéropolymères qui diffèrent les uns des autres par leurs squelettes de sucre et leurs branches.

Il contient principalement des sucres D-pentose avec une petite quantité de sucres L. Outre le glucose, la composition de l'hémicellulose peut comprendre la xylose, le mannose, l'arabinose et le galactose [24]. Le sucre de xylose est la principale hémicellulose dans la plupart des feuillus, bien que le mannose puisse aussi être le sucre abondant dans les résineux. La conversion de l'hémicellulose en produits à valeur ajoutée tels que l'éthanol, le xylitol et le 2,3-butanediol ont récemment été étudiés [25].

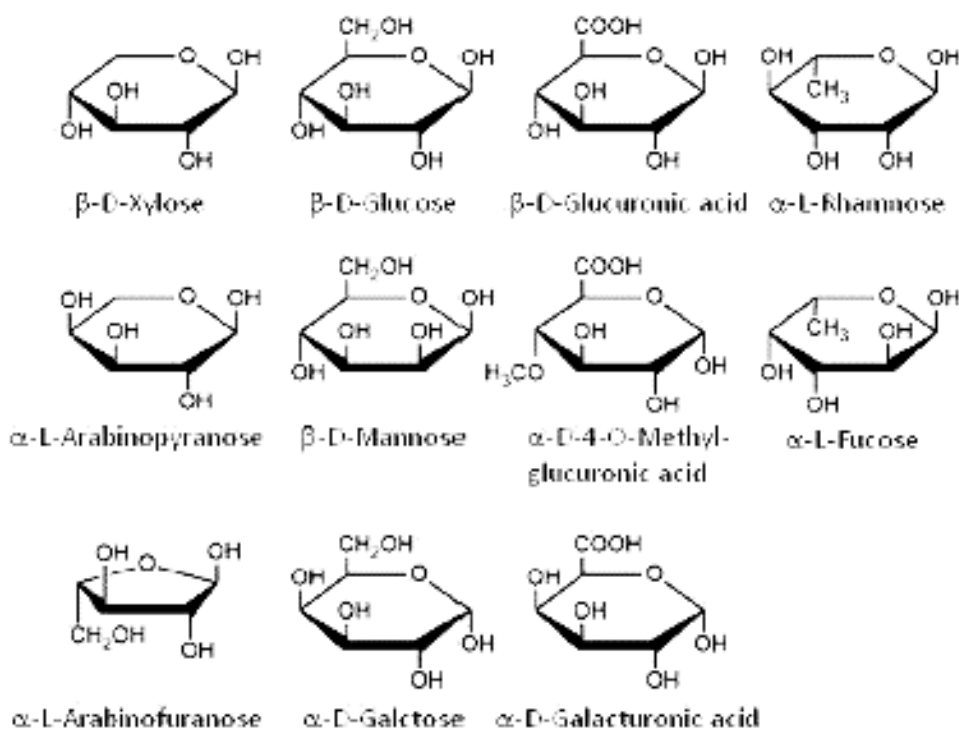


Figure I. 4 : Sucre constituant les hémicelluloses.

I.2.3 La lignine

Le mot lignine est dérivé d'un mot latin pour bois (lignum), c'est un grand constituant dans la structure de la paroi cellulaire de toutes les plantes. La lignine est une aromatique naturelle macromolécule amorphe, un liant qui retient les fibres lignocellulosiques pour assurer la rigidité de toutes les plantes vasculaires. La structure polyphénolique de la lignine est connue pour son rôle de résistance des dégradations chimiques et biologiques de la

biomasse ligneuse. Cela est peut-être dû à la nature hydrophobe et insoluble de la lignine dans un système aqueux qui empêche le plein accès aux produits chimiques et aux organismes. Généralement, il est constitué de trois unités principales C6-C3 (phénylpropanoïde); l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique, qui forme une structure randomisée dans un réseau 3D à l'intérieur de la paroi cellulaire [26-28].

Contrairement à la plupart des polymères naturels constitués d'une seule liaison intermonomérique, la lignine est un polymère ramifié constitué de nombreuses liaisons carbone-carbone et éther[29]. La structure de la lignine due à sa composition monolignol peut être différente selon son origine. Selon Dence et Lin [30] pour la lignine de résineux (également appelée guaiacyl lignine), la structure est dérivée de alcool / guaiacyl (G) avec une petite trace d'alcool sinapylique / syringyl (S). À son tour, la lignine de feuillus (également appelée guaiacyl-syringyl lignine) se compose de différents rapports de unités dérivées d'alcools de conifère et de sinapyle. De même, la lignine d'herbe est également classée comme la lignine de guaiacyl-syringyl, cependant, il contient en plus de petites quantités de p-coumarylalcool / p-hydroxyphényle (H) (figure I.5).

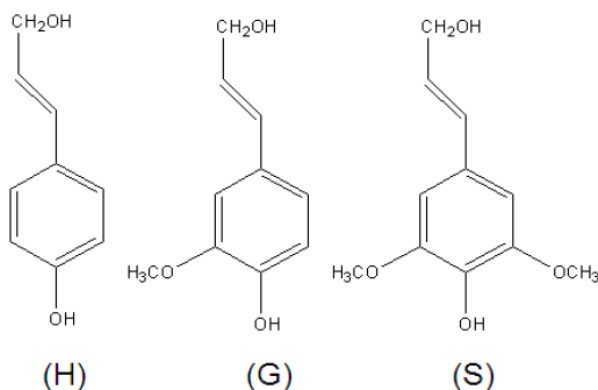


Figure I. 5 :Unité de base des monolignols dans la lignine : (H): alcool polycomarylique / p-hydroxyphényle; (G): alcool de conifère / guaiacyle; (S): alcool sinapylique / syringyl.

I.2.4 La pectine

La pectine est largement présente dans de nombreuses plantes terrestres et se trouve dans les lamelles moyennes et les parois cellulaires primaires où elle aide à lier les cellules. Elle est également associée à d'autres substances chimiques composantes de la membrane cellulaire telle que la cellulose, l'hémicellulose ou la lignine par des liaisons chimiques ou physiques.

Dans notre travail, une attention particulière est accordée à ce polysaccharide végétal la pectine, donc la définition, la structure et les propriétés physicochimiques ainsi que les applications de ce biopolymère seront exposées succinctement dans la suite de ce chapitre

I.3 Les substances pectiques

Probablement, la macromolécule la plus complexe dans la nature et l'un des composants majeurs de la paroi cellulaire [31], la pectine se réfère à une famille d'oligosaccharides et de polysaccharides, avec des caractéristiques communes, pourtant extrêmement divers dans leur structure fine. Le squelette pectique est principalement un homopolymère de l'acide galacturonique lié en 1-4 avec des groupes carboxyle méthyle estérifiés à divers degrés [31-34].

La pectine doit contenir au moins 65% d'acide galacturonique, selon la FAO et l'UE [34]. Selon le Codex des produits chimiques alimentaires, les pectines sont constituées principalement d'acides galacturoniques estérifiés partiellement méthylés et de leurs sels de sodium, de potassium, de calcium ou d'ammonium. Ces substances peuvent se trouver sous la forme de poudre blanche, jaune claire, grisâtre ou légèrement obscurcie. Dissous dans l'eau, ils forment une dispersion colloïdale et opalescente, pratiquement insoluble dans l'alcool [35].

I.3.1 Historique

Comme la pectine est étroitement corrélée avec la fabrication des gelées, on considère que les premières citations sur le sujet datent de 1750, dans un article sur la préparation des gelées des pommes [36]. La découverte de la pectine comme composé chimique a été faite par Vauquelin en 1790. Braconnot, en l'année 1824 [37], a été le premier à le caractériser comme un composé des fruits responsables de la formation du gel et suggérer le nom de pectine, du grec ce qui signifie épais [37]. La présence de substances pectiques dont la solubilité et la facilité d'extraction sont différentes est connue depuis 1848, lorsque Frey a signalé l'existence d'un précurseur pectique insoluble dans l'eau, appelé par la suite protopectine par Tschirch [38].

Lors de l'étude de la turbidité du jus, Kelhofer a conclu en 1908 que le sédiment observé dans les poires fermentées comprenait un complexe de protéines, de pectines et de composés phénoliques oxydés. Jusqu'aux années 1930, la pectine était considérée comme une petite structure cyclique. Smolenski, en 1923 [39], a été le premier à être d'accord avec cette hypothèse et à suggérer que la pectine était un polymère complexe, comparable à la structure

de l'amidon, mais a indiqué que la comparaison avec la cellulose est plus logique avec l'analyse par rayons X

Selon Meyer et Mark [40], les acides pectiniques ont de 1 à 4 groupes d'esters méthyliques [41] et la formule de base a été établie par Schneider et Bock en 1937. À ce moment, la difficulté d'établir des études comparatives sur la composition, le type et la distribution des composés pectiques dans les plantes a été discutée, en raison des différentes méthodes d'extraction et d'analyse utilisées [42].

I.3.2 Localisation

La paroi cellulaire, un compartiment dynamique de végétaux, peut être divisée en deux couches dites primaires et secondaires. Les substances pectiques sont une grande famille des éléments structuraux des parois cellulaires primaires et des régions intercellulaires des plantes supérieures où elles fonctionnent comme agents d'hydratation et matières de cimentage du réseau cellulosique.

Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire. Elles sont généralement produites pendant les étapes initiales de la croissance des cellules primaires et constituent d'environ un tiers des substances sèches des parois de la cellule. La concentration la plus élevée des pectines dans la paroi des cellules est trouvée dans la lamelle moyenne, avec une diminution progressive de la paroi primaire des cellules vers la membrane plasmique.[43, 44].

I.3.3 Structure

La pectine est un polysaccharide hétérogène soluble anionique contenant des chaînes linéaires de résidus d'acide α - (1 \rightarrow 4) -D-galacturonique et de 1,2-D-rhamnose avec des chaînes latérales de D-galactose et de D-arabinose[45], Beaucoup de groupes carboxyles sont estérifiés avec du méthanol pour former des groupes méthoxy; ceux-ci déterminent la capacité de gélification de la pectine utilisée dans la confiture, la marmelade, la gelée et la conservation de la production[46].

La fonction carboxylique en position O-6 peut être estérifiée par le méthanol, ou suite à une réaction chimique, par des groupements amides. Les fonctions hydroxyde secondaires (en position O-2 et O-3) peuvent être estérifiées par l'acide acétique (figureI.6)[47].

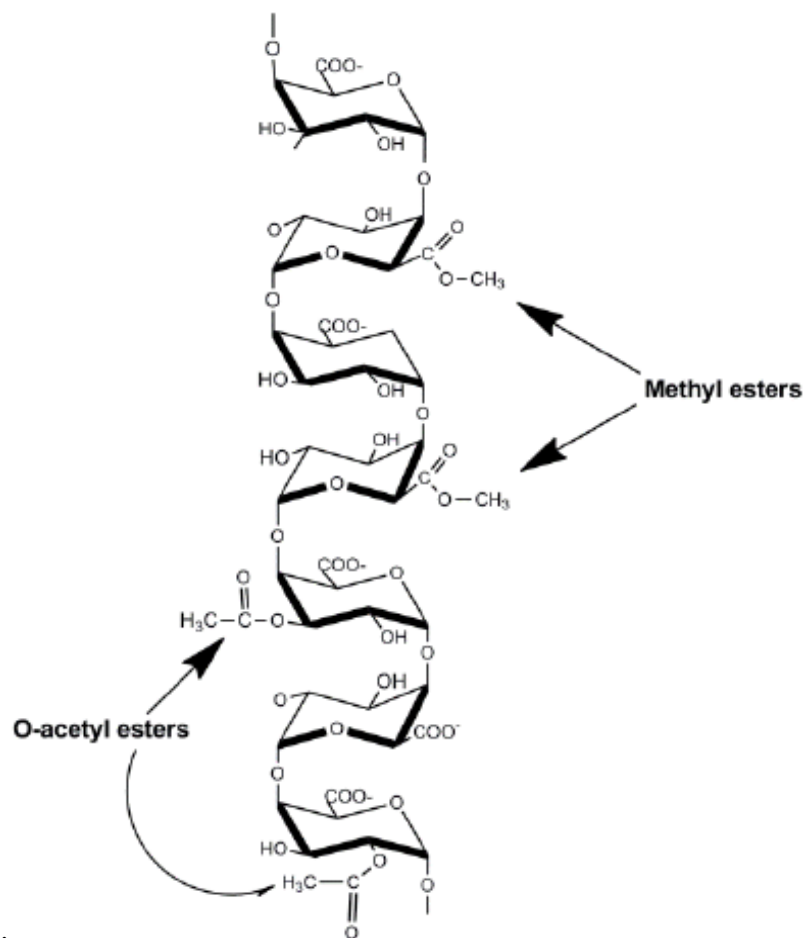


Figure I. 6: Structure de l'homogalacturonane (polymère linéaire d'acide α - (1,4) -D-galacturonique avec méthyl-estérifié en C-6 et acétyl-estérifié aux positions O-2 et / ou O-3.) [17].

Le degré de méthylation (DM) est défini comme le rapport du nombre de carboxylates méthyles sur le nombre total de carboxyles présents dans toute la chaîne pectique. De même, le degré d'acétylation (DAc) est connu comme le pourcentage de résidus galacturosyloxydes estérifiés par un groupement acétyle. Le substituant méthanol joue un rôle majeur dans les propriétés des pectines. On distingue ainsi deux grandes catégories [47] :

*les pectines "hautement méthylées" (HM) ayant un $DM > 50$ %, majoritairement présentes dans la nature [48]

*les pectines "faiblement méthylées" (LM) ayant un $DM < 50$ % obtenues à partir des pectines HM par différentes réactions chimiques [49].

I.3.4 Source

Bien que la pectine se trouve communément dans la plupart des tissus végétaux comme une substance de cimentation dans la lamelle moyenne et comme un épaissement sur la cellule.

Par ailleurs, le nombre de sources pouvant être utilisées pour la fabrication commerciale de pectines est très limité. Du fait que la capacité des pectines à former un gel dépend de la taille moléculaire et du DM, la pectine provenant de différentes sources n'a pas la même capacité de gélification en raison des variations de ces paramètres [50], de nombreuses études étaient intéressées par l'extraction de la pectine de différentes sources végétales comme les pommes, le citron et de la betterave à sucre [51-54] et Cactus Opuntia [55], le tableau I.1, précise la teneur en substances pectiques de quelques végétaux.

Comme constaté au tableau les oranges constituent la source la plus riche en substances pectiques pour cela notre étude était focalisée sur la valorisation de la pectine à partir de déchet d'oranges afin d'avoir des rendements en pectine important.

I.3.4.1 Etude statistique de la production des oranges dans le monde et en Algérie

Le tableau I.2 montre la production mondiale et en Méditerranée des oranges ainsi que la production en Algérie.

La culture de l'oranger est très ancienne, elle se confond avec l'histoire de la Chine d'où il est originaire. Au cours du premier millénaire avant notre ère, l'oranger se propage très vite à l'ensemble des pays du Sud-est asiatique, puis arrive en Méditerranée au VIIe siècle, La culture de l'oranger s'est développée au tour du bassin méditerranéen et au Amérique de sud, aujourd'hui encore, c'est dans ces zones que se situent les principaux pays producteurs d'oranges [56].

Le tableau I.3 regroupe l'évolution de la production mondiale en oranges durant la période allant de 2008 à 2016 pour quelques pays producteurs selon les statistiques de la FAO (2016) [57].

Tableau I. 1 :Teneur en substances pectiques de quelques végétaux [50].

Fruits	Pectines (%)
Pomme (Malus spp.)	0.5-1.6
marc de pommes	1.5 -2.5
Banane (Musa acuminataL.)	0.7-1.2
Pulpe de betterave (Beta vulgaris)	1.0
Carambole (Averrhoa carambola)	0.66
Carotte {Daucus carota	0.2-0.5
Granadilla géante (PassifloraquadrangularisL)	0.4
Goyave (PsidiumguajavaL.)	0.77-0.99
Lychee (litchi chinesis S.)	0.42
Citron pulp (Citrus limon)	2.5-4.0
Mangue (MangiferaindicaL.)	0.26-0.42
Peau d'orange (C. sinesis)	3.5-5.5
Papaye (Carciapapaya)	0.66-1.0
Fruit de la passion (PassifloraedulisS.)	0.5
Croûte de fruit de la passion	2.1-3.0
Pêches (Prunus persica)	0.1-0.9
Ananas (Ananas comosus L.	0.04-0.13
Fraises (Fragariaananassa)	0.6-0.7
Tamarin (Tamarindusindica L.)	1.71
Thimble berry (Rubusrosalfolius)	0.72
Tomate (Lycopersiconesculentum)	0.2-0.6

Tableau I. 2 : Statistique de la production d'orange mondiale et en Méditerranée pour l'année 2016[57]

Pays	Quantité de production (Kilo Tonnes)
Monde	66974.1
Méditerranée	14654.8
Brésil	14350.0
Chine	7000.0
Egypte	3610.4
Italie	1854.9
Turquie	1700.0
Algérie	1025.5
Maroc	925
Grèce	808.1
Argentine	800.0
Portugal	262.8
Tunisie	127.0
Liban	80.2
Japon	20.3

Tableau I. 3 :Evolution de la culture des oranges (Kilo Tonnes) dans le monde (2008-2016) [57]

Pays /Année	Algérie	Brésil	Chine	Egypte	Italie	Maroc	Tunisie
2008	503.0	18538.1	3936.9	2138.4	2166.9	732.4	142.5
2009	626.1	17618.5	4633.4	2372.3	2421.3	715.0	115.5
2010	582.5	18503.1	4890.5	2401.0	2415.0	849.2	137.0
2011	814.7	19811.1	5540.8	2577.7	2208.2	858.6	139.4
2012	802.5	18012.6	5915.6	2786.4	1770.5	916.7	145.0
2013	890.7	17549.5	7000.0	2855.0	1700.8	759.3	130.0
2014	955.2	16928.5	6576.0	3135.9	1668.7	1001.2	121.5
2015	961.4	16716.0	6897.9	3351.3	1668.3	868.0	130.7
2016	1025.5	14350.0	7000.0	3610.4	1854.9	925.0	127.9

Nous remarquons que l'Algérie a connu une augmentation à partir de 503.0 KT en 2008 jusqu'à 1025.5 KT en 2016, ces quantités produites annuellement ainsi que le développement que connaît l'industrie de transformation des fruits en jus causé par la forte demande en boisson sur le marché. D'énormes quantités de déchets d'oranges son générés en parallèle, ceci nous a permis de penser à une valorisation de ce déchet alimentaire très répandu dans notre pays.

I.3.5 Applications de la pectine

Les applications plus traditionnelles des pectines ont été dans le domaine alimentaire. En fait, les pectines ont été toujours un constituant naturel de l'alimentation humaine. Dans le secteur industriel, les polysaccharides pectiques sont utilisés pour favoriser l'augmentation de la viscosité et servent de colloïdes stabilisants et protecteurs dans les aliments et les boissons, avec application dans les confitures.

L'ajout de pectine dans la formulation des confitures a eu un effet significatif sur la texture du produit final. Pour les gelées, d'autres recherches ont été effectuées [58], l'application aussi dans les préparations de fruits pour yaourts, boissons et concentrés de jus de fruits, desserts lactés, produits laitiers gélifiés, confiseries et produits laitiers acidifiés directement ou fermentés.

Dans le domaine de l'industrie cosmétique, les polysaccharides sont principalement utilisés comme agent de texture [59]. Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et de cheveux. Les gels de pectines peuvent être employés pour préparer des pâtes sans utilisation des agents tensioactifs. Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée dans la fabrication des vernis, des huiles et des crèmes [60]. Elle est aussi utilisée comme un agent épaississant et stabilisant dans les gels pour les cheveux, les lotions [61] et le champoings [62].

Dans le secteur médical l'application de la pectine a connu un progrès remarquable par exemple dans la médecine régénératrice l'étude de l'efficacité du gel pectique extrait à partir de l'Aloès-Vera a été effectué par Gentilini [63] qu'il a obtenu comme résultat que le gel pectique préparé a montré une adhésion cellulaire améliorée par rapport à la pectine commerciale ce qui suggère que les pectines extraites d'A. Vera possède des propriétés intéressantes à exploiter pour la production de gels pour une application en médecine régénérative. Des études ont été menées sur la capacité de la pectine et son rôle Antitumoral dans les cancers [64, 65] par exemple une étude très récente de Conti et al. [66] sur l'évaluation de l'efficacité de la combinaison des rayonnements ionisants (IR) avec la pectine d'agrumes modifiée MCP sur les cellules du cancer de la Prostate PCa ca veut dire l'association de la radiothérapie a la pectine d'agrumes modifiée, les résultats obtenue ont abouties à une découverte que la MCP représente un agent de radiosensibilisation pour améliorer la cytotoxicité des rayonnements ionisants IR donc réduire la dose clinique des rayonnements IR.

Dans le sang, les pectines ont une action immunologique par l'activité de formation des anticorps et une action détoxifiante sur les métaux lourds (plomb). Elles ont par ailleurs, une action antidiabétique et antivomitique. Les pectines protègent les vaisseaux sanguins contre l'athéroxlrose par la diminution d'adsorption intestinale des lipides et du cholestérol[67, 68].

Le caractère polyélectrolyte des pectines est dû à la présence de groupements carboxyliques dans leur squelette [69, 70], et fait d'elles un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux notamment que la coagulation floculation[71-73] et l'adsorption des polluants avec sa tendance à se gélifier en présence d'ions métalliques, Ce matériau est largement utilisé pour capter les ions métalliques, tels que le fer, des eaux usées[74]. Des films à base de pectine amidée peuvent être utilisés pour l'adsorption de colorant cationique [75].

En outre, certaines études ont montré que les microfibrilles de pectine et de cellulose extraites des déchets d'orange étaient combinées pour former des billes composites ayant une capacité d'adsorption améliorée lors de l'élimination des ions multi-métalliques de l'eau tels que Cd (II), Cu (II) et Fe (II)[76].

La pectine possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux et colorants avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la nature du colorant[77-79].

I.3.6 Extraction de la pectine

Dans la paroi végétale, les pectines existent sous des formes liées (en association avec d'autres polymères pariétaux) et sous formes libres. Les pectines libres (ou pectines solubles) proviennent généralement des activités endogènes des enzymes et des agents chimiques de la paroi sur les pectines liées. Une action physique peut aussi provoquer la libération et la solubilisation des pectines initialement liées. Les pectines peuvent par conséquent être extraites des parois végétales par trois différentes méthodes : Chimique, Enzymatique et Physique[80].

Sur le plan commercial, l'extraction chimique de pectine à partir d'écorces d'agrumes et de marc de pomme est réalisée dans de l'eau chaude acidifiée à pH 1–3 [81]. Les conditions d'extraction telles que le temps et la température varient avec les matières premières et le type de pectine désirés, et vont normalement de 50 à 100 ° C pendant 0,5 à 10 h [52, 82]. Ce processus est soigneusement contrôlé pour minimiser l'étendue de l'hydrolyse de l'acide

galacturonique et de l'ester méthylique dans la structure de la pectine. Le principe de base de l'extraction acide est l'hydrolyse acide de la protopectine [83, 84].

Khan [85] a mené des recherches pour l'extraction, la caractérisation ainsi que l'utilisation de la pectine de peau de pamplemousse du cultivar Duncan, l'extraction maximale (22,55%) a été réalisée à partir de peaux de pamplemousse à 120 ° C avec un pH de 1,5, tandis qu'une extraction minimale (0,41%) a été obtenue à une température de 120 ° C avec pH 2.

Principalement, l'extraction de la pectine comporte trois étapes (figure I.7) (i) l'hydrolyse de la protopectine, qui se produit dans la phase solide dans une solution acide; (ii) diffusion interne de la pectine dissoute après hydrolyse dans les pores en phase solide; (iii) diffusion externe de la pectine dissoute à travers la couche limite liquide. Dans ces étapes, une partie de la pectine récupérée se dégrade en composants de faible poids moléculaire, qui sont indésirables dans le processus d'extraction [86].

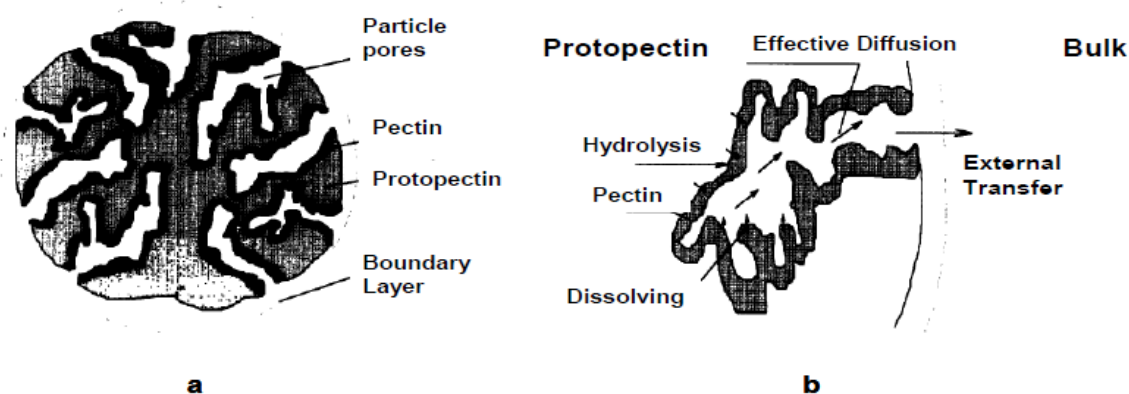


Figure I. 7 :Illustration de (a) une particule poreuse et (b) le mécanisme d'hydrolyse de la pectine et le transport de la pectine à la surface des particules [83]

L'hydrolyse des liaisons glycosidiques de la pectine est plus importante dans les solutions acides fortes, tandis que les liaisons glycosidiques et les esters méthyliques sont hydrolysés à des degrés similaires dans une solution alcaline moyenne. Cette β -élimination par les alcalis se produit principalement avec les unités GalA ayant un groupe carboxyle estérifié, car l'atome d'hydrogène (H) sur C-5 est plus acide que dans les résidus ayant un groupe carboxyle libre [87]. C'est aussi pourquoi la LMP (Low MethoxyPectin) est plus stable que le HMP (High MethoxyPectin) à pH plus élevé.

La figure I.8 montre l'hydrolyse de la pectine et le processus de β -élimination.

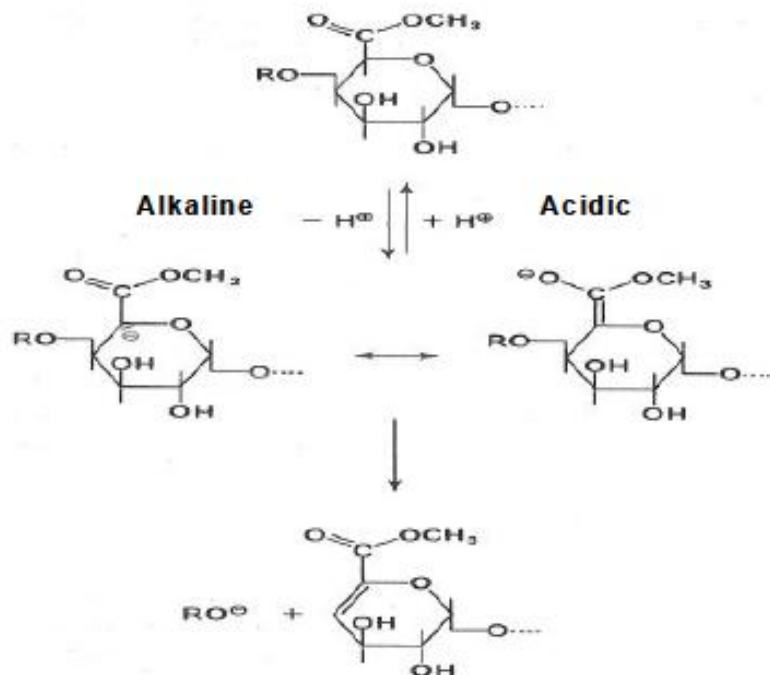


Figure I. 8 :Hydrolyse de la pectine et procédé β -élimination[87]

L'une des méthodes les plus courantes pour extraire la pectine sans dégradation supplémentaire consiste à utiliser des enzymes c'est l'extraction enzymatique. En comparaison avec une solution acide, les enzymes du commerce sont préférées malgré leur coût, car on ne trouve que peu d'effluents dans le filtrat et en raison de la demande des consommateurs pour des produits verts.

L'une des méthodes enzymatiques les plus prometteuses pour l'extraction de la pectine est basée sur les protopectinases, des enzymes microbiennes capables de solubiliser la pectine à partir de la protopectine. Une enzyme de *Geotri chumkle bahnii* appelé protopectinase-SE (PPase-SE), est très prometteur pour l'extraction de la pectine et la purification des déchets des écorces de fruits [88], en effet, la PPase-SE est la seule enzyme extracellulaire produite par ce champignon, qui facilite son extraction et sa purification.

La recherche a montré le potentiel de PPase-SE pour l'extraction de la pectine à partir des écorces d'agrumes. Rojas et al,[89] ont étudié l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron en utilisant une culture de *G.klebahnii*. Le zeste de citron a été ajouté dans le second état de la culture fongique, après épuisement de la source de carbone, un rendement en pectine de 3,7 g / 100 g de zeste de citron a été obtenu. Zapata et al.[90] ont étudié l'extraction de pectine à partir d'albédo de citron en utilisant un extrait brut lyophilisé et mis en suspension avec PPase-SE, obtenant un rendement important de 5,5 g / 100 g d'écorce

fraîche, équivalent à 28 g / 100 g d'écorce sèche, montrant le fort potentiel de cette enzyme pour l'extraction de la pectine.

La méthode de L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) constitue une alternative intéressante aux méthodes d'extraction conventionnelles et présente de nombreux avantages, tels qu'un temps plus court, moins de solvant, un taux d'extraction plus élevé, de meilleurs produits à moindre coût. La méthode Soxhlet nécessite généralement quelques heures, voire plus de 20 heures, alors que l'extraction assistée par micro-ondes ne nécessite que quelques minutes ou secondes. Comparé à l'extraction par fluide supercritique, l'appareil d'extraction assistée par micro-ondes est plus simple et moins coûteux [91].

Cette technique augmente les caractéristiques capillaires-poreuses et la capacité d'absorption d'eau du matériel végétal. Ces changements permettent d'améliorer le rendement d'extraction de composants ciblés à partir de matériel végétal [92]. Plusieurs chercheurs ont utilisé cette méthode par exemple Maran et al.[93] qui ont appliquée l'extraction assistée par micro-ondes pour l'extraction de la pectine à partir des oranges séchées, comme résultats ils ont obtenu que la quantité de pectine extraite augmente avec l'augmentation de la puissance micro-onde, alors qu'elle diminue à mesure que le temps, le pH et le rapport solide-liquide augmentent avec un rendement maximal en pectine de 19,24%.

Une autre étude de Hosseini et al.[94] qui ont utilisés la même technique pour extraire la pectine de la peau d'orange amère, Les résultats ont montré que les conditions optimales pour le rendement le plus élevé en pectine 29.1% étaient obtenues à un pH de 1.50, une puissance micro-ondes de 700 W et une durée d'irradiation de 3 min. Les valeurs de DE de la pectine variaient de 1.7% à 37.5%, ce qui indique que la pectine obtenue était faible en méthoxyle.

Parmi les techniques d'extraction physique en trouve également L'extraction assistée par ultrasons (EAU),c'est un processus qui utilise l'énergie acoustique et les solvants pour extraire des composés ciblés de diverses matrices végétales. Le mécanisme d'extraction comporte deux types de phénomènes physiques: la diffusion à travers les parois cellulaires et le lavage (rinçage) du contenu des cellules une fois que les parois sont brisées. Bien que l'application des EAU de différents composés de matériel végétal ait été largement publiée [95, 96], peu d'études se sont concentrées sur l'extraction de pectine. Les rendements accrus ainsi qu'une réduction importante du temps d'extraction ont été signalés comme les principaux avantages de l'utilisation des ultrasons [97, 98].

I.4 Les conditionneurs naturels des boues

On appelle *boues d'épuration* les boues qui se forment lors des traitements biologiques des eaux usées dans les stations d'épuration (avant tout dans le bassin de clarification et bassin de décantation[99], donc le traitement des eaux usées effectués au sein d'une STEP produit des boues d'épuration. Ces dernières peuvent être de deux types[100]:

- Les boues primaires qui sont obtenues par simple décantation des eaux usées. Elles sont en général riches en matières minérales (micro-sables, terre...) et contiennent des éléments organiques susceptibles de migrer (matières volatiles).
- Les boues biologiques ou boues secondaires qui résultent d'un traitement biologique des eaux usées. Elles sont constituées essentiellement des corps bactériens et de leurs sécrétions.

Les 165 stations d'épuration en exploitation en Algérie produisent actuellement quelques 250.000 tonnes de boues annuellement avec des prévisions de 400.000 tonnes en 2020, selon les chiffres du ministère des Ressources en eau [101]. Ces boues produites chaque année sont malheureusement contaminées à cause de l'utilisation des polyélectrolytes synthétiques [102], par la suite la mauvaise gestion de celles si peut provoquer la contamination de différents nappes d'eaux qui représentent une véritable source d'approvisionnement en eau potable ce qui peut entraîner des conséquences sanitaires de plus en plus avérées [103].

Le principe de prévention contre ce problème suggère que les coagulants utilisés dans le conditionnement des boues, doivent être chimiquement non toxiques et biodégradables pour permettre la réutilisation et la rentabilisation des boues produites. L'utilisation des coagulants naturels pourrait réserver la santé humaine par l'obtention d'une eau potable de meilleure qualité tout en préservant l'environnement en parallèle.

Récemment, la recherche sur les floculants naturels pour le conditionnement des boues, a eu plus d'attention, en raison de plusieurs avantages qu'ils présentent tels que leurs compatibilité environnementale, leurs disponibilité ainsi que leurs source renouvelable et leurs non toxicité. Dans ce qui suit, un état de l'art sur quelques coagulants naturels utilisés dans le conditionnement des boues est présenté.

Les graines de *Moringa Oleifera* ont été évaluées par Mohammad et al [104] en tant que matériau de conditionnement naturel alternatif lors de la déshydratation; comme conditionneur primaire et comme aide conditionneur avec le polyélectrolyte synthétique Zetag 8140 pour la déshydratation des boues d'épuration. Les boues d'épuration utilisées dans les expériences ont été collectées à partir de la STEP située à Taman Shamelin Perkasa, à Kuala

Lumpur. Les graines de *M. Oleifera* ont été collectées à Serdang, Selangor et conservées à température ambiante pendant 3 jours au maximum, puis les graines de qualité ont été identifiées et utilisées.

Les graines sont préalablement placées dans le four pendant 24 heures à 50 ° C, après le séchage, les graines ont été décortiquées et mélangées avant utilisation. La solution mère a été préparée en utilisant 50 g de *M. Oleifera* en poudre avec 1 L d'eau distillée pour obtenir une solution mère à 5 000 mg/L. La résistance spécifique à la filtration, le potentiel Zêta, le volume des boues décantées ainsi que d'autres paramètres ont été utilisés pour évaluer la performance en tant que conditionneur. Les résultats obtenus ont montrés que l'utilisation de *M. Oleifera* comme aide coagulant avec le polyélectrolyte synthétique présentent un meilleur conditionnement comparé aux résultats obtenus avec la *M. Oleifera* comme conditionneur primaire.

Il a été signalé que les graines de *M. Oleifera* produisent des boues plus compactes [105, 106], réduisant ainsi le volume des boues produites, ces dernières sont biodégradables et peuvent être utilisées comme engrais biologique [106, 107]. Ces recherches ont également révélé que les extraits de graines de *Moringa Oleifera* peuvent être utilisés seuls dans le processus de déshydratation des boues ou peuvent être utilisés avec de l'alun. Leurs résultats ont révélé que le *Moringa Oleifera* présenter un effet de conditionnement comparable à celui de l'alun et celui de la boue conditionnée avec *Moringa Oleifera* et l'alun.

Les conditions de processus d'optimisation utilisant la méthode des surfaces de réponse pour l'utilisation de *Moringa Oleifera* comme conditionneur de boue ont été réalisées dans une étude de Tat et al. [105], leurs résultats ont montré que les conditions optimales du procédé sont obtenues à une vitesse d'agitation de 100 tours/minute, une durée d'agitation de 1 minute et un dosage de *Moringa Oleifera* de 4695 mg / l.

D'autres études ont testé l'efficacité du jus de cactus en tant que coagulant notamment dans l'étude de Betatache et al. [108, 109] et la possibilité de l'utilisation du jus des raquettes de cactus *Opuntia Ficus Indica* dans le conditionnement des boues issue de la station d'épuration urbaine de Beni Messous. Leurs résultats comparés au conditionnement par des polyélectrolytes synthétiques et les conditionneurs inorganiques tels que FeCl_3 et le $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ont révélé que le jus de cactus procure des résistances spécifiques à la filtration faibles et des siccités importantes ce qui le rend potentiellement très efficace pour le conditionnement des boues.

Une autre étude de Hocine et al. [110] qui ont confirmé le pouvoir floculant du mucilage de cactus conditionné sous forme de «jus de cactus» après tamisage puis mixage des

cladodes de l'opuntia ficus indica (ou figuier de barbarie), un cactus commun en Algérie ainsi que d'un autre bio floculant, dénommé ici «NBF», issu également d'une plante succulente. Le cactus utilisé dans cette étude a été recueilli près d'Oran et la boue conditionnée est prélevée de la station d'épuration de la commune d'Ain Turk située dans la ville d'Oran, la siccité initiale de la boue était de 0,45%. Les résultats obtenus ont abouti à des valeurs de siccité comprise entre 14.9 et 24.5 % par le procédé de filtration sous vide en fonction de plusieurs paramètres telles que la nature du floculant, la dose et le temps de filtration.

Le chitosane a été aussi utilisé comme bio-conditionneurs pour les boues par plusieurs chercheurs par exemple Lau et al.[111], Ils ont constaté une amélioration encourageante de la déshydratation des boues lorsque le chitosane et les cations métalliques sont utilisés ensemble.

Les résultats indiquent un taux d'élimination de l'eau plus élevé au détriment de la teneur en humidité par rapport à l'utilisation du chitosane seul. L'amélioration était plus évidente pour la combinaison de chitosane avec des cations monovalents et divalents. On pense que la neutralisation de la charge à la surface des boues, le pontage des particules colloïdales et le relargage résultant de l'addition de cations contribuent tous à l'amélioration de la performance de déshydratation, ainsi que le pontage des polymères induits par le chitosane. Ainsi, il est possible d'améliorer la déshydratation des boues par un conditionnement mixte en utilisant du chitosane avec des cations métalliques, afin de réduire la demande en polymères, ainsi que de répondre aux préoccupations concernant la toxicité des polymères.

Zemmouri et al. [112] ont travaillé aussi sur le même axe de recherche en vue par un travail qui vise à évaluer l'utilisation potentielle du chitosane en tant que floculant écologique dans le conditionnement chimique des boues activées. L'efficacité du chitosane a été comparée à celle du polyélectrolyte cationique synthétique Sedipur CF802 (Sed CF802) et du chlorure ferrique (FeCl_3), des échantillons de boues brutes provenant de la station d'épuration de Beni-Messous ont été testés, avec l'utilisation d'une cellule de filtration sous pression.

La résistance spécifique à la filtration (RSF), la teneur en matière sèche des gâteaux et la turbidité du filtrat ont été analysés pour déterminer la filtrabilité et la capacité de déshydratation de la boue conditionnée. Les données obtenues montrent que le chitosane, le FeCl_3 et le Sed CF802 améliorent la déshydratation des boues. Les valeurs de SRF étaient respectivement de 0.634×10^{12} , 0.932×10^{12} et 2×10^{12} m / kg pour le Sed CF802, le chitosane et le FeCl_3 . Une réduction de 94.68et 87.85% et 54.18 % de la turbidité du filtrat a été obtenue avec un dosage optimal de chitosane et de Sed CF802, de FeCl_3 respectivement.

I.5 L'adsorption

L'historique de l'adsorption est divisée en trois phases, appelées âge pionnier, âge moyen et âge moderne. L'âge pionnier est marqué par "*l'équation de ...*". Le Moyen Age se caractérise par des tentatives d'explication des isothermes expérimentaux les plus fréquemment observés en termes de propriétés de surface, telles que la distribution d'adsorption-énergie ; cette période est marquée par la "*méthode de ...*". L'âge moderne se caractérise par des tentatives de compréhension des comportements spécifiques des adsorbants complexes; il se caractérise par l'absence de méthodes ou d'équations générales et par l'utilisation étendue de méthodes de calcul volumineuses[113].

L'adsorption est un processus de transfert de phase largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). Il peut également être observé comme processus naturel dans différents compartiments environnementaux. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement d'espèces chimiques à partir d'une phase fluide à la surface d'un liquide ou d'un solide. Dans le traitement de l'eau, l'adsorption s'est révélée être un procédé d'élimination efficace pour une multitude de solutés, ici les molécules ou les ions sont éliminés de la solution aqueuse par adsorption sur des surfaces solides[114].

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines[115] ainsi de nouveaux matériaux bio sont employés ces dernières décennies et ont suscité un intérêt croissant observé.

I.5.1 Les supports biologiques comme adsorbant

Vue le coût économique d'élaboration des adsorbants industriels ainsi que la croissance rapide de l'industrie dans certaines régions du monde (par exemple en Asie), accompagnée d'une pollution croissante de l'environnement plusieurs investigations sont orientées vers la recherche de solutions peu coûteuses à ces problèmes. Il existe des matériaux naturels ainsi que des déchets issus de procédés agricoles et industriels, qui entrent en ligne de compte comme adsorbants potentiels, ces bio-adsorbants sont principalement utilisés non traités, mais dans certains cas, des procédés de prétraitement physique et chimique, tels que le chauffage ou le traitement avec des produits chimiques hydrolysants, ont également été proposés. Les études sur les propriétés d'adsorption des bio-adsorbants alternatifs à faible coût visent principalement à éliminer les polluants problématiques des eaux usées industrielles, en particulier les métaux lourds provenant de la galvanoplastie des eaux usées et des colorants des eaux usées textiles.

Récemment plusieurs chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser des adsorbant bio tels que les déchets agroalimentaires dans l'adsorption, par exemple Deshmukh[116] a utilisé les pelures de bananes récoltés du marché local de Nagpur en Inde, ces dernières ont été lavées et séchées ensuite broyées pour l'élimination des ions de cadmium. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier FTIR a montré la présence de groupes hydroxyle, carboxylique et amine, Le processus d'adsorption s'est révélé rapide et l'équilibre a été atteint en moins de deux heures. La capacité maximale d'adsorption du cadmium sur les pelures de bananes séchées est de 5,91 mg / g, évaluée par le modèle d'isotherme de Langmuir. Les données expérimentales se sont bien adaptées au modèle cinétique du deuxième ordre, ces résultats ont montré que ce déchet agricole peut être utilisé avec succès comme matériau adsorbant pour éliminer le cadmium des solutions aqueuses, même à faible concentration.

Parmi les chercheurs qui ont travaillé aussi sur les déchets agro, Munagapati et al.[117] ont valorisé les écorces d'oranges. Après, la préparation de la matière première la poudre d'écorces d'oranges a subi une modification chimique et utilisée par la suite dans l'adsorption d'un colorant anionique le rouge Congo CR. L'étude a montré que les pHs acides ont donné un taux d'élimination important du colorant CR, les données d'équilibre correspondent bien à l'isotherme de Langmuir.

La capacité maximale d'adsorption en monocouche de CR était de 163 mg / g à un pH optimal de 3,0. Les études cinétiques ont révélé que le processus d'adsorption a bien suivi la cinétique de pseudo deuxième ordre, les études thermodynamiques ont confirmé que le processus était spontané et endothermique. Les interactions entre le colorant CR et les groupes fonctionnels sur la surface de l'adsorbant ont été confirmés par une analyse FTIR. Sur la base des résultats obtenus par cette étude, on peut conclure que le déchet d'écorces d'oranges est un adsorbant efficace pour éliminer le Rouge Congo des solutions aqueuses.

D'un autre côté El-Zaben et al.[118] ont travaillé sur les déchets de café (CW) comme adsorbant pour l'élimination d'un pesticide Acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique(MCPA), L'analyse morphologique de l'adsorbant utilisé (CW) a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, cette analyse indique qu'il a une structure poreuse et cristalline avec des pores profonds. La dispersion CW présentait un potentiel zêta net négatif, les pics de distribution centrés à -29,3 mV indiquant que les particules CW ont une charge négative. L'isotherme de Langmuir a fourni la meilleure corrélation pour l'adsorption de MCPA sur CW, montrant que l'adsorption était favorable. La capacité d'adsorption de Langmuir était de 0,34 g / g. Le modèle de second ordre a fourni la

meilleure description de l'adsorption de MCPA sur CW par rapport au modèle de premier ordre. Les analyses FTIR ont révélé que les groupes acides carboxyle et hydroxyle sont les principaux contributeurs à l'adsorption de MPCA par le déchet de café. Les résultats présentés dans cette étude indiquent que les déchets de café (CW) présentent un grand potentiel en tant que solution alternative peu coûteuse et facilement disponible pour éliminer le MCPA dans les traitements des eaux usées.

Les composés phénoliques sont des contaminants courants dans les eaux usées, en tant que composés organiques, ils ont une structure similaire à celle des herbicides et des insecticides plus communs et ils résistent à la biodégradation, plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'élimination de ce polluant en utilisant des supports biologiques par exemple Sarker et al.[119] ont cherché à adsorber les phénol par des pailles de riz, ces dernières ont été traitées physiquement (bouillies et séchées) ensuite traitées thermiquement (chauffées à 230 °C pendant 3 h pour produire des cendres).

Les résultats des tests d'adsorption ont montré que les plus hauts taux d'élimination du phénol de l'ordre de 84% ont été observés pour les paille de riz de taille < 1 mm traitées thermiquement (cendres). Le temps d'équilibre était supérieur à quatre heures, le pourcentage d'élimination du phénol augmente à mesure que la dose d'adsorbant augmente. L'efficacité d'élimination augmente dans l'ordre de : paille de riz crue < paille de riz traitée physiquement < traitée thermiquement (cendre).

L'isotherme de Langmuir et Freundlich a été développé pour des particules de 1 et < 1 mm de paille de riz traitée thermiquement (cendres). L'isotherme de Freundlich correspond le mieux aux données d'équilibre pour les pailles de riz traitées thermiquement de taille < 1 mm. Les résultats ont montré que les pailles de riz brute ou bien traité physiquement ou thermiquement peuvent être développées comme adsorbant potentiel pour l'élimination des phénols à partir d'une solution aqueuse.

Les écorces d'oranges représentent un précurseur qui a été largement étudié ces dernières années sur une gamme assez large de polluant, par exemple, les capacités d'adsorption de Pb^{2+} sur les écorces d'oranges (OP) non traité rapporté par Feng et al.[120], Thirumavalavan et al. [121] et Liang et al. [122] sont 135.5mg / g, 27.10mg / g et 89.77mg / g, respectivement. Feng et al. [120, 123] ont largement étudié les écorces d'oranges greffé avec de l'acide polyacrylique ces dernières ont atteint une capacité d'adsorption supérieure à celle des écorces d'oranges non traité. Les capacités d'adsorption pour Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} sont de l'ordre 4.2, 4.6, 6.5 et 16.55 fois plus élevé que les écorces d'oranges non traité.

Thirumavalavan et al. [121] ont utilisé de la cellulose extraite des écorces d'oranges et des pelures de bananes pour l'adsorption de différents ions métalliques. Ils ont obtenu une capacité d'adsorption 4 fois supérieure à celle obtenue avec les déchets d'écorces des fruits non traité. La capacité d'adsorption de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cd^{2+} ont été augmentées de 4,4, 2,4, 2,4 et 2,5 fois, respectivement, pour la cellulose extraite des écorces d'oranges, alors qu'il était trouvé 2,7, 3,9, 4,7, 2,5 et 2,4 fois augmenté pour la cellulose extraite de pelures de bananes.

Liang Sha et al. [124] et Chen et al. [125] ont comparé les propriétés d'adsorption des écorces d'oranges traité par pyrolyse pendant 6 h à différentes températures pour l'élimination des polluants organiques, le 1-naphtol et le naphtalène. El Nemret al. [126] et Khaled et al. [127] ont réussi à éliminer le Direct Blue-86 et le Direct Navy Blue 106 avec du charbon à partir des écorces d'oranges (OP) en utilisant du H_3PO_4 98%.

La biosorption des métaux lourds par les fruits riches en pectines s'est avéré la plus appropriée. Les groupes carboxyle de la pectine sont principalement, mais pas exclusivement, responsable de l'adsorption de Cd dans les études de Schiewer et al. [128, 129]. Izquierdo et al. [130] ont évalué l'utilisation d'adsorbants à base d'OP pour l'élimination de Cu^{2+} de l'eau contenant du citrate et de l'EDTA comme les principaux polluants dans les eaux usées générées des procédés de métallisation. La présence de citrate dans les eaux usées a réduit l'absorption de Cu^{2+} sur OP ceci est dû à la présence de Cu^{2+} anionique-chélaté. Cependant, l'EDTA a fortement diminué l'absorption de Cu^{2+} pour toute la gamme de concentration considérée. Les écorces d'oranges ont montré une bonne capacité d'adsorption pour l'élimination du bromure de méthyle selon les résultats de Kumar et al. [131] ainsi que ceux de Foo et al. [132].

Sayed Ahmed et al. [133] ont étudié l'élimination de RB19 en utilisant des écorces d'oranges brute (OP) et modifiée chimiquement avec le NaOH (SOP). Les mêmes auteurs, et afin d'améliorer la capacité de biosorption, ont modifié les formes OP et SOP avec un tensioactif cationique (CTAB: cetyltriméthylammonium bromure) pour produire des biosorbants CTAB-OP et CTABSOP. Le traitement par CTAB provoque une augmentation de l'absorption de colorant probablement due à la formation d'une liaison ester entre le CTAB et les groupes hydroxyles cellulosiques des écorces d'oranges OP et au groupes CH_2 dans la fibre. L'équilibre a été atteint après 30 et 60 minutes pour les sorbants OP, SOP et CTAB, respectivement. L'élimination maximale du colorant a été trouvée à pH 4.

La capacité de la poudre de peau d'orange à adsorber du bleu de méthylène a été étudiée par Khatod [134]. Le modèle cinétique de premier ordre a été adapté aux données

cinétiques et l'équilibre a été atteint à 18 minutes en utilisant une concentration initiale de $2.5 \cdot 10^{-5}$ mg / L de colorant. L'adsorption de colorant a diminué avec l'augmentation de la concentration en colorant ceci est due à l'agglomération du biosorbant en raison de la diminution de la surface impliquée dans le processus d'adsorption.

Les pelures d'orange ont également été modifiées par la méthode de calcination pour éliminer le bleu de méthylène de l'eau par khalfaoui et al.[135]. La calcination a été effectuée à 300, 400 et 550 ° C pendant une durée de 30 min à 2 h. Les calcinations ont conduit à la préparation d'un biosorbant ayant une plus grande surface spécifique (écorce d'orange brute: 0.45 m² / g, calciné à 550 ° C pendant 30 min : 4.97 m² / g) ainsi le passage de la surface acide (pH 4.65) au caractère basique, surtout à haute température (pH = 6.51–9.96).

La capacité des écorces d'oranges à éliminer le bleu de méthylène a également été testé par Boumediene et al. [136]. Des expériences ont été effectuées (conditions initiales: masse de biosorbant = 1 g, V = 1 L de solution de colorant, T = 25 ± 1 ° C, vitesse d'agitation de 400 tr / min) afin d'étudier la cinétique, les isothermes et les paramètres thermodynamiques.

I.5.2 Généralités sur le colorant basique le bleu de méthylène BM

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique de synthèse de la famille des phénothiazines, il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. C'est un colorant bleu foncé utilisé notamment en médecine. Il a été initialement synthétisé en 1876 pendant la période de grande expansion du textile en Europe[137].

Les scientifiques Robert Koch et Paul Ehrlich ont par la suite développé le potentiel de colorant de cet agent en microscopie, notamment dans les domaines à l'époque émergent de la microbiologie et de la pathologie. Par la suite, en 1891 Ehrlich a développé l'utilisation du bleu de méthylène dans le traitement de la malaria chez les humains [137, 138]. Il teint également le collagène des tissus en bleu et tache la peau durant plusieurs semaines (tampon d'encre sur la viande). Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes[139-141].

De nos jours, l'utilisation du bleu de méthylène est bien reconnue dans plusieurs domaines tels que la médecine, notamment pour ses propriétés de coloration histologiques, ainsi que pour le traitement du choc septique[138].

I.5.3 Généralités sur le colorant acide Indigo Carmin IC

L'Indigo Carmin est un colorant bleu (numéro E132) naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes (colorant de type anionique ou acide). Son poids moléculaire est de 466,36 g/mol et sa solubilité atteint les 10 g/l dans l'eau à température ambiante [142, 143]. Outre son utilisation comme colorant textile et additif dans les comprimés et les gélules pharmaceutiques ainsi que dans les articles de confiserie, le carmin d'indigo est également utilisé à des fins de diagnostic médical, par exemple En association avec l'acide acétique, le colorant facilite le diagnostic de l'œsophage de Barrett[144]. Il peut également aider à mieux cibler les biopsies, car les zones colorées ou non colorées inhomogènes semblent corrélées au néoplasie intra-épithéliale[145]. Le colorant indigo carmin est considéré comme une classe de colorant indigoïde hautement toxique et son toucher peut provoquer des irritations de la peau et des yeux chez l'homme. Il peut également causer des dommages permanents à la cornée et conjonctive. La consommation du colorant peut également s'avérer fatale, car elle est de nature cancérigène et peut entraîner une toxicité sur la reproduction, le développement, la neuro et la toxicité aiguë[146], Il a également été établi que le colorant entraîne des tumeurs au site d'application[147]. Lorsqu'il a été administré par voie intraveineuse pour déterminer la puissance du système de collecte urinaire, il a également été rapporté qu'il provoquait une hypertension légère à sévère, des effets cardiovasculaires et respiratoires chez les patients [148-150]. Il peut également causer une irritation gastro-intestinale accompagnée de nausées, de vomissements et de diarrhée [151, 152].

Ainsi, en gardant à l'esprit la toxicité de ce colorant, diverses tentatives ont été faites pour éliminer l'Indigo carmin de l'eau et des eaux usées par exemple en utilisant la chitine et le chitosan par Prado et al.[153], une autre étude a utilisé le soja déshuilé par Mettal et al.[154]. D'autres adsorbants font l'objet de plusieurs recherches récentes dans l'adsorption de l'indigo carmin comme les billes sphériques abrasives faites de cendres de riz élaborées par Arenas et al.[155], le charbon active a partir de déchets solides d'olives de l'étude de Enaime et al.[156], le Blanc d'œuf réticulé[157], Stigmates de maïs [158].

Référence

- [1] P. Mathis, H. Bichat, *La biomasse, énergie d'avenir?*, Quae, 2013.
- [2] R. Moletta, *Le traitement des déchets*, Éd. Tec & Doc/Lavoisier, 2009.
- [3] M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, M.Á. Martínez-Téllez, Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives, in: *Polymerization*, InTech, 2012, DOI: 10.5772/46094
- [4] G.M. Cooper, *La cellule: une approche moléculaire*, De Boeck Supérieur, 1999.
- [5] J. Harholt, A. Suttangkakul, H.V. Scheller, Biosynthesis of pectin, *Plant physiology*, (2010) pp. 110.156588.
- [6] C. Stevens, *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [7] H. Krässig, J. Schurz, R.G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, *Cellulose*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, (2000).
- [8] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 612-626.
- [9] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate polymers*, 71 (2008) 343-364.
- [10] I. Spiridon, V.I. Popa, Hemicelluloses: major sources, properties and applications, in: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier, 2008, pp. 289-304.
- [11] A.K. Chandel, O.V. Singh, L.V. Rao, Biotechnological applications of hemicellulosic derived sugars: state-of-the-art, in: *Sustainable Biotechnology*, Springer, 2010, pp. 63-81.
- [12] E. Ämmälähti, G. Brunow, M. Bardet, D. Robert, I. Kilpeläinen, Identification of side-chain structures in a poplar lignin using three-dimensional HMQC–HOHAHA NMR spectroscopy, *Journal of agricultural and food chemistry*, 46 (1998) 5113-5117.
- [13] A. García, A. Toledano, L. Serrano, I. Egüés, M. González, F. Marín, J. Labidi, Characterization of lignins obtained by selective precipitation, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009) 193-198.
- [14] D. She, F. Xu, Z. Geng, R. Sun, G.L. Jones, M.S. Baird, Physicochemical characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem, *Industrial Crops and Products*, 32 (2010) 21-28.
- [15] K.M. Holtman, H.-M. Chang, H. Jameel, J.F. Kadla, Elucidation of lignin structure

through degradative methods: Comparison of modified DFRC and thioacidolysis, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51 (2003) 3535-3540.

[16] S.Y. Lin, C.W. Dence, *Methods in lignin chemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.

[17] A.G. Voragen, G.-J. Coenen, R.P. Verhoef, H.A. Schols, Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls, *Structural Chemistry*, 20 (2009) 263.

[18] H.A. Schols, E. Vierhuis, E.J. Bakx, A.G. Voragen, Different populations of pectic hairy regions occur in apple cell walls, *Carbohydrate Research*, 275 (1995) 343-360.

[19] S. Pérez, M. Rodríguez-Carvajal, T. Doco, A complex plant cell wall polysaccharide: rhamnogalacturonan II. A structure in quest of a function, *Biochimie*, 85 (2003) 109-121.

[20] W.G. Willats, J.P. Knox, J.D. Mikkelsen, Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel, *Trends in Food Science & Technology*, 17 (2006) 97-104.

[21] F.C. Codex, Committee on Food Chemicals Codex, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy of Sciences. Published: National Academy Press, Washington, DC, (1996).

[22] Z.I. Kertesz, *Pectic substances*, Interscience Publishers, Inc.; New York, 1951.

[23] Z. Berk, *Braverman's Introduction to the Biochemistry of Foods*, Elsevier Scientific Publishing Co., 1976.

[24] M. Joslyn, H. Deuel, The extraction of pectins from apple marc preparations, *Journal of Food Science*, 28 (1963) 65-83.

[25] H. Owens, H. Lotzkar, T. Schultz, W. Maclay, Shape and size of pectinic acid molecules deduced from viscometric measurements, *Journal of the American Chemical Society*, 68 (1946) 1628-1632.

[26] K.H. Meyer, H.F. Mark, *Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, (1930).

[27] G.L. Baker, High-Polymer Pectins and Their Deesterification¹, in: *Advances in food research*, Elsevier, 1948, pp. 395-427.

[28] W.E. Elwell, W.M. Dehn, Pectic content of plant materials, *Plant physiology*, 14 (1939) 809.

[29] N. Carpita, The cell wall, *Biochemistry and molecular biology of plants*, (2000) 52-109.

[30] J.-P. Vincken, H.A. Schols, R.J. Oomen, M.C. McCann, P. Ulvskov, A.G. Voragen, R.G. Visser, If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture, *Plant physiology*, 132 (2003) 1781-1789.

[31] T.A. Sonia, C.P. Sharma, *Oral Delivery of Insulin*, Elsevier, 2014.

- [32] C. Lanza, CITRUS FRUITS| Processed and Derived Products of Oranges, (2003).
- [33] S.S. Hosseini, F. Khodaiyan, M.S. Yarmand, Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties, *International journal of biological macromolecules*, 82 (2016) 920-926.
- [34] D. Oakenfull, The chemistry of high-methoxyl pectins, *The chemistry and technology of pectin*, (1991) 87-108.
- [35] M. Axelos, J. Thibault, The chemistry of low-methoxyl pectin gelation, *The chemistry and technology of pectin*, 6 (1991) 109-108.
- [36] B.R. Thakur, R.K. Singh, A.K. Handa, M. Rao, Chemistry and uses of pectin—a review, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37 (1997) 47-73.
- [37] H. Schols, A. Voragen, Complex pectins: structure elucidation using enzymes, in: *Progress in biotechnology*, Elsevier, 1996, pp. 3-19.
- [38] M.H. Canteri-Schemin, H.C.R. Fertoni, N. Waszczynskyj, G. Wosiacki, Extraction of pectin from apple pomace, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48 (2005) 259-266.
- [39] Y. Zouambia, K.Y. Ettoumi, M. Krea, N. Moulai-Mostefa, A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 480-487.
- [40] H. Guolin, S. Jeffrey, Z. Kai, H. Xiaolan, Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of pectin from lemon peels, *Journal of analytical methods in chemistry*, 2012 (2012).
- [41] A.L. Lira-Ortiz, F. Reséndiz-Vega, E. Ríos-Leal, J.C. Contreras-Esquivel, N. Chavarría-Hernández, A. Vargas-Torres, A.I. Rodríguez-Hernández, Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa* Scheinvar 'Reyna'): Chemical and rheological properties, *Food Hydrocolloids*, 37 (2014) 93-99.
- [42] Webber et Herbert, *Histoire des agrumes en europe*, in, 1967.
- [43] FAO, Citrus fruit fresh and processed - Statistical Bulletin 2016 - FAO, in, 2016.
- [44] A. Khan, M. Butt, M. Randhawa, R. Karim, M. Sultan, W. Ahmed, Extraction and characterization of pectin from grapefruit (Duncan cultivar) and its utilization as gelling agent, *International Food Research Journal*, 21 (2014) 2195.
- [45] Y. Goto, K. Takanashi, T. Maruta, M. Dairaku, Pectin-containing jelly formulation, in, *Google Patents*, 2015.
- [46] M.-C. Martini, M. Seiller, *Actifs et additifs en cosmétologie*, (1999).
- [47] F.R. Lupi, D. Gabriele, L. Seta, N. Baldino, B. de Cindio, R. Marino, *Rheological*

investigation of pectin-based emulsion gels for pharmaceutical and cosmetic uses, *Rheologica Acta*, 54 (2015) 41-52.

[48] H. Yokoi, T. Obita, J. Hirose, S. Hayashi, Y. Takasaki, Flocculation properties of pectin in various suspensions, *Bioresource Technology*, 84 (2002) 287-290.

[49] A. Kamiya, Shampoo compositions, in, Google Patents, 2001.

[50] R. Gentilini, S. Bozzini, F. Munarin, P. Petrini, L. Visai, M.C. Tanzi, Pectins from Aloe Vera: Extraction and production of gels for regenerative medicine, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014).

[51] W.-B. ZHANG, C.-Z. LIU, L. GAO, Modified Citrus Pectin: Preparation, Characterization and Anti-cancer Activities [J], *Chemical Journal of Chinese Universities*, 5 (2010) 022.

[52] W. Zhang, P. Xu, H. Zhang, Pectin in cancer therapy: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 44 (2015) 258-271.

[53] S. Conti, A. Vexler, L. Hagoel, L. Kalich-Philosoph, B.W. Corn, N. Honig, N. Shtraus, Y. Meir, I. Ron, I. Eliaz, Modified Citrus Pectin as a Potential Sensitizer for Radiotherapy in Prostate Cancer, *Integrative cancer therapies*, (2018) 1534735418790382.

[54] S. Piriyaarasath, P. Sriamornsak, Flocculating and suspending properties of commercial citrus pectin and pectin extracted from pomelo (*Citrus maxima*) peel, *Carbohydrate polymers*, 83 (2011) 561-568.

[55] C.D. May, Industrial pectins: sources, production and applications, *Carbohydrate polymers*, 12 (1990) 79-99.

[56] J.L. Da Silva, M. Rao, 11 Pectins: Structure, Functionality, and Uses, *Food polysaccharides and their applications*, (2006) 353.

[57] M.-C. Ralet, J.-F. Thibault, Interchain heterogeneity of enzymatically deesterified lime pectins, *Biomacromolecules*, 3 (2002) 917-925.

[58] T. Pichler, K. Young, N. Alcantar, Eliminating turbidity in drinking water using the mucilage of a common cactus, *Water Science and Technology: Water Supply*, 12 (2012) 179-186.

[59] B. Mounir, Z. Abdeljalil, A. Abdallah, Comparison of the efficacy of two bioflocculants in water treatment, *Int J Sci Eng Technol*, 3 (2014) 734-737.

[60] B. Mounir, Z. Abdeljalil, A. Abdallah, CLAY FLOCCULATION WITH A NATURAL POLYELECTROLYTE, *international journal of engineering sciences and management research*, (2014) 36-42.

[61] M. Celus, C. Kyomugasho, Z.J. Kermani, K. Roggen, A.M. Van Loey, T. Grauwet,

M.E. Hendrickx, Fe²⁺ adsorption on citrus pectin is influenced by the degree and pattern of methylesterification, *Food hydrocolloids*, 73 (2017) 101-109.

[62] A.R. Nestic, S.J. Velickovic, D.G. Antonovic, Novel composite films based on amidated pectin for cationic dye adsorption, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 116 (2014) 620-626.

[63] E.F. Lessa, A.L. Medina, A.S. Ribeiro, A.R. Fajardo, Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads, *Arabian Journal of Chemistry*, (2017).

[64] W. Zhang, Z. Zhou, Citrus Pectin-Derived Carbon Microspheres with Superior Adsorption Ability for Methylene Blue, *Nanomaterials*, 7 (2017) 161.

[65] R. Kumar, A. Kumar, K. Chauhan, R. Gupta, J.-H. Ahn, G.S. Chauhan, Removal of As (V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach, *Bioresource technology*, 100 (2009) 1474-1477.

[66] M.T. Kartel, L.A. Kupchik, B.K. Veisov, Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions, *Chemosphere*, 38 (1999) 2591-2596.

[67] M. Panouillé, J.-F. Thibault, E. Bonnin, Cellulase and protease preparations can extract pectins from various plant byproducts, *Journal of agricultural and food chemistry*, 54 (2006) 8926-8935.

[68] C. Rolin, Commercial pectin preparations, *Pectins and their manipulation*, (2002) 222-241.

[69] Q. Wang, J. Pagan, J. Shi, Pectin from fruits, *Functional foods: Biochemical and processing aspects*, 2 (2002) 264-295.

[70] S. Minkov, A. Minchev, K. Paev, Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin, *Journal of Food Engineering*, 29 (1996) 107-113.

[71] N. Ptichkina, O. Markina, G. Rummyantseva, Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes, *Food hydrocolloids*, 22 (2008) 192-195.

[72] I. Panchev, N. Kirchev, C. Kratchanov, Improving pectin technology. II. Extraction using ultrasonic treatment, *International Journal of Food Science & Technology*, 23 (1988) 337-341.

[73] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, Food additives, *Food chemistry*, (2009) 429-466.

[74] T. Sakai, M. Okushima, Protopectin-solubilizing enzyme from *Trichosporon penicillatum*, *Agricultural and Biological Chemistry*, 42 (1978) 2427-2429.

[75] N.L. Rojas, S.F. Cavalitto, C.F. Mignone, R.A. Hours, Role of PPase-SE in

Geotrichum klebahnii, a yeast-like fungus able to solubilize pectin, *Electronic Journal of Biotechnology*, 11 (2008) 126-133.

[76] A.D.Z. Zapata, C.A.G. Montoya, S.F. Cavalitto, R.A. Hours, B.A. Rojano, Enzymatic maceration of albedo layer from sour orange (*Citrus aurantium* L.) with protopectinase-se and measurement of antioxidant activity of the obtained products, *LWT-Food Science and Technology*, 45 (2012) 289-294.

[77] J.-y. Hao, W. Han, B.-y. Xue, X. Deng, Microwave-assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L, *Separation and Purification Technology*, 28 (2002) 191-196.

[78] M. Kratchanova, E. Pavlova, I. Panchev, The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin, *Carbohydrate polymers*, 56 (2004) 181-185.

[79] J.P. Maran, V. Sivakumar, K. Thirugnanasambandham, R. Sridhar, Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel, *Carbohydrate polymers*, 97 (2013) 703-709.

[80] S.S. Hosseini, F. Khodaiyan, M.S. Yarmand, Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties, *Carbohydrate polymers*, 140 (2016) 59-65.

[81] A. Ebringerová, Z. Hromádková, An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides, *Central European Journal of Chemistry*, 8 (2010) 243-257.

[82] M. Esclapez, J. García-Pérez, A. Mulet, J. Cárcel, Ultrasound-assisted extraction of natural products, *Food Engineering Reviews*, 3 (2011) 108.

[83] H. Bagherian, F.Z. Ashtiani, A. Fouladitajar, M. Mohtashamy, Comparisons between conventional, microwave-and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (2011) 1237-1243.

[84] I. Panchev, N. Kirtchev, C.G. Kratchanov, On the production of low esterified pectins by acid maceration of pectic raw materials with ultrasound treatment, *Food Hydrocolloids*, 8 (1994) 9-17.

[85] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*, De Boeck Supérieur, 2007.

[86] O. Jolliet, M. Saadé, P. Crettaz, *Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan*, PPUR Presses polytechniques, 2010.

[87] P.A.d.E. Renouvelables, *La valorisation des boues des stations d'épuration*, in, 2014.

- [88] R.D. Letterman, R.W. Pero, Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment, *Journal-American Water Works Association*, 82 (1990) 87-97.
- [89] R. Rojas-Reyna, S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze, J. Bohrisch, Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes, *Carbohydrate polymers*, 81 (2010) 317-322.
- [90] T.A. Mohammad, E.H. Mohamed, M.J.M.M. Noor, A.H. Ghazali, Dual polyelectrolytes incorporating *Moringa oleifera* in the dewatering of sewage sludge, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2015) 3613-3620.
- [91] W.K. Tat, A. Idris, M.J.M.M. Noor, T.A. Mohamed, A.H. Ghazali, S.A. Muyibi, Optimization study on sewage sludge conditioning using *Moringa oleifera* seeds, *Desalination and water treatment*, 16 (2010) 402-410.
- [92] K.A. Ghebremichael, B. Hultman, Alum sludge dewatering using *Moringa oleifera* as a conditioner, *Water, air, and soil pollution*, 158 (2004) 153-167.
- [93] K.T. Mahmood, T. Mugal, I.U. Haq, *Moringa oleifera*: a natural gift-A review, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2 (2010) 775.
- [94] H. Betatache, A. Aouabed, N. Drouiche, H. Lounici, Conditioning of sewage sludge by prickly pear cactus (*Opuntia ficus Indica*) juice, *Ecological Engineering*, 70 (2014) 465-469.
- [95] H. Betatache, A. Aouabed, Sewage Sludge Conditioning using *Opuntia Ficus Indica* Juice, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 28 (2015) 67-72.
- [96] H. Hocine, J. Olivier, A. Debab, Bioflocculation des boues résiduaires urbaines, in: *FrancoFilt*, (2017).
- [97] S.W. Lau, S. Tang, H. Ang, T. Sen, H.B. Chua, Dual-conditioning of sludge using chitosan and metal cations, *Water Practice and Technology*, 10 (2015) 381-389.
- [98] H. Zemmouri, N. Mameri, H. Lounici, Chitosan use in chemical conditioning for dewatering municipal-activated sludge, *Water Science and Technology*, 71 (2015) 810-816.
- [99] W. Steele, G. Zgrablich, W. Rudzinski, *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, Elsevier, 1996.
- [100] E. Worch, *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*, Walter de Gruyter, 2012.
- [101] F.M. Lian-Ming SUN, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO *Adsorption-Aspects théoriques*, in, *Techniques de l'ingénieur*, 2016.
- [102] P. Deshmukh, G. Khadse, V. Shinde, P. Labhasetwar, Cadmium Removal from

Aqueous Solutions Using Dried Banana Peels as An Adsorbent: Kinetics and Equilibrium Modeling, *J Bioremediat Biodegrad*, 8 (2017) 2.

[103] V.S. Munagapati, D.-S. Kim, Adsorption of anionic AZO DYE congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder, *Journal of Molecular Liquids*, 220 (2016) 540-548.

[104] M. Al-Zaben, W. Mekhamer, Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1523-S1529.

[105] N. Sarker, A. Fakhruddin, Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent, *Applied Water Science*, 7 (2017) 1459-1465.

[106] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of hazardous materials*, 185 (2011) 49-54.

[107] M. Thirumavalavan, Y.-L. Lai, J.-F. Lee, Fourier transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels before and after the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 2249-2255.

[108] L. Sha, G. Xueyi, F. Ningchuan, T. Qinghua, Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73 (2009) 10-14.

[109] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1286-1292.

[110] S. Liang, X.-Y. Guo, N.-C. Feng, Q.-H. Tian, Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) s187-s191.

[111] B. Chen, Z. Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere*, 76 (2009) 127-133.

[112] A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 102-110.

[113] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 100-110.

[114] S. Schiewer, S.B. Patil, Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 1896-1903.

- [115] S. Schiewer, M. Iqbal, The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: a comparison of peels, depectinated peels and pectic acid, *Journal of hazardous materials*, 177 (2010) 899-907.
- [116] M. Izquierdo, P. Marzal, P.N. Lens, Effect of organic ligands on copper (II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents, *Water, Air, & Soil Pollution*, 224 (2013) 1507.
- [117] K.V. Kumar, K. Porkodi, Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 590-594.
- [118] K. Foo, B. Hameed, Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation, *Bioresource technology*, 112 (2012) 143-150.
- [119] A. Sayed, A. Sohair, L.B. Khalil, T. El-Nabarawy, Removal of Reactive Blue 19 dye from aqueous solution using natural and modified orange peel, *Carbon letters*, 13 (2012) 212-220.
- [120] I. Khatod, Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by neem leaf and orange peel powder, *International Journal of ChemTech Research*, 5 (2013) 572-577.
- [121] A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A.H. Meniai, K. Derbal, Effect of calcination on orange peels characteristics: application of an industrial dye adsorption, *CHEMICAL ENGINEERING*, 38 (2014).
- [122] M. Boumediene¹, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, A. Merlin, Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions, *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17 (2015) 69-84.
- [123] M. Wainwright, The development of phenothiazinium photosensitisers, *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 2 (2005) 263-272.
- [124] M. Wainwright, K. Crossley, Methylene blue-a therapeutic dye for all seasons?, *Journal of chemotherapy*, 14 (2002) 431-443.
- [125] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied clay science*, 20 (2002) 295-300.
- [126] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of hazardous materials*, 154 (2008) 337-346.
- [127] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon

- prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 225 (2008) 13-28.
- [128] Y. Li-Hong, W. Yu-Jun, L. Lan, Z. Yue-Hua, Univariate Degradation of Indigo Carmine in Aqueous Solution by Inactivated Biomass in *Heterobasidion Insulare*: Preliminary Studies, *Polish Journal of Environmental Studies*, 25 (2016) 2221-2225.
- [129] S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation, *Environmental Chemistry Letters*, 4 (2006) 229-233.
- [130] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see, *ACTA ENDOSCOPICA*, 31 (2001) 125-130.
- [131] C.F. Jabs, H.P. Drutz, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, *American journal of obstetrics and gynecology*, 185 (2001) 1368-1373.
- [132] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Journal of environmental health*, 40 (1978) 256-263.
- [133] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No Ayumi*, 79 (1971) 421-422.
- [134] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, *Urology*, 9 (1977) 180-181.
- [135] J. Erickson, B. Widmer, The vasopressor effect of indigo carmine, *Anesthesiology: The Journal of the American Society of Anesthesiologists*, 29 (1968) 188-188.
- [136] W. KENNEDY JR, K. Wirjoatmadja, T. Akamatsu, J. Bonica, Cardiovascular And Respiratory Effects Of Indigo Carmine, *Survey of Anesthesiology*, 14 (1970) 14-15.
- [137] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, Reaction to indigo carmine, *The Journal of urology*, 116 (1976) 132-133.
- [138] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, *Endoscopy*, 14 (1982) 119-123.
- [139] A.G. Prado, J.D. Torres, E.A. Faria, S.I.C. Dias, Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004) 43-47.
- [140] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 591-602.
- [141] C.N. Arenas, A. Vasco, M. Betancur, J.D. Martínez, Removal of indigo carmine (IC)

from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA), *Process Safety and Environmental Protection*, 106 (2017) 224-238.

[142] G. Enaime, K. Ennaciri, A. Ounas, A. Baçaoui, M. Seffen, T. Selmi, A. Yaacoubi, Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: application to Indigo carmine adsorption, *J. Mater. Environ. Sci*, 8 (2017) 4125-4137.

[143] T. Oymak, E. Bağda, Crosslinked Egg White as Eco-Friendly, Reusable, and Cost-Effective Biosorbent for Rapid Removal of Indigo Carmine, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 46 (2018) 1700186.

[144] F. Mbarki, A. Kesraoui, M. Seffen, P. Ayrault, Kinetic, thermodynamic, and adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto corn stigmata: nonlinear and stochastic analyses, *Water, Air, & Soil Pollution*, 229 (2018) 95.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II.1 INTRODUCTION

Le secteur industriel est l'un des secteurs ayant une grande importance par l'état, auquel contribuent plusieurs secteurs secondaires parmi lesquels figurent les industries agroalimentaires de transformation des fruits localisées dans plusieurs régions du pays.

L'individu en général a besoin dans sa vie d'une alimentation saine ainsi d'un apport hydrique dont il ne peut s'en passer. En fait, il a été démontré que sans alimentation l'homme peut survivre plus d'un mois, mais sans eau il ne peut survivre pas plus de quelques jours, c'est probablement l'une des raisons qui explique la forte demande en boissons sur le marché d'où une nette croissance et augmentation de la consommation de ces boissons hydriques à travers le monde.

II.1.1 Présentation et localisation de N'GAOUS Conserves

N'GAOUS Conserves est une entreprise qui a su s'imposer comme leader dans son secteur d'activité, c'est le premier conditionneur indépendant de Jus de fruit et de confiture en Algérie, composé de deux unités de production, une unité à N'gaous et une unité à Menaâ.

Du point de vue géographique, l'unité de *N'GAOUS Conserves* est située au nord-est du siège de la Daïra de N'gaous et à 2 km de son siège sur la route nationale n°78 Sétif-Biskra à environ 400 km de l'est d'Alger. Elle occupe une superficie totale de 76 859 00 m² dont 21 620 00 m² couverts. La superficie non couverte est estimée à 55 257 00 m² dont la moitié est verte. La société a obtenu le certificat de qualité internationale ISO 9001 en 2005.

Parmi les produits commercialisés par cette marque « le jus d'orange » avec des besoins en matière première « les oranges » estimées à environ 12000 tonnes par an, au cours de la période de la maturité de la culture prolongée de la fin de décembre jusqu'à la fin d'avril.

II.2 PRESENTATION DE LA STATION D'EPURATION DE BOUIRA

La station d'épuration de la ville de Bouira est réalisée en amont du barrage Tilesdit sur l'oued Dhous qui se trouve à la sortie du chef-lieu de wilaya de Bouira.

La STEP de la ville de Bouira est une filiale de l'ONA (Office National d'Assainissement), cette station est réalisée par une entreprise allemande « PASSAVANT

RODIGER » Cette station d'épuration a une capacité nominale de 25840 Equivalent Habitants (EH) et assure le traitement des pollutions carbonées, azotées et phosphorées.

Les eaux usées à traiter par la station d'épuration sont constituées par des effluents d'origine domestique et industrielle. La partie domestique est estimée à 80% de la charge traitée par la station, les eaux résiduaires industrielles représentent donc 20% de la charge totale.



Figure II. 1 : Image satellitaire de la station de Bouira.

II.2.1 Fonctionnement de la station

Le processus d'épuration des eaux usées comprend trois grandes étapes, présentées ci-dessous, le prétraitement, les traitements primaires et secondaires parfois suivis par un quatrième niveau de traitement, appelé traitement tertiaire.

II.2.1.1 Prétraitement

Les eaux usées contiennent de nombreuses matières très hétérogènes, grossières, et potentiellement dangereuses. La première étape de traitement consiste en un prétraitement visant à éliminer les déchets volumineux susceptibles d'endommager les équipements par simples procédés de séparation physique.

On considère trois étapes :

- ✓ **Dégrillage** : pour éliminer les grosses particules.
- ✓ **Dessablage** : pour éliminer les sables et graviers par sédimentation.

- ✓ **Dégraissage** : pour racler les particules grasses qui se trouvent en surface des eaux naturellement ou par flottation via une injection d'air au fond de l'ouvrage.

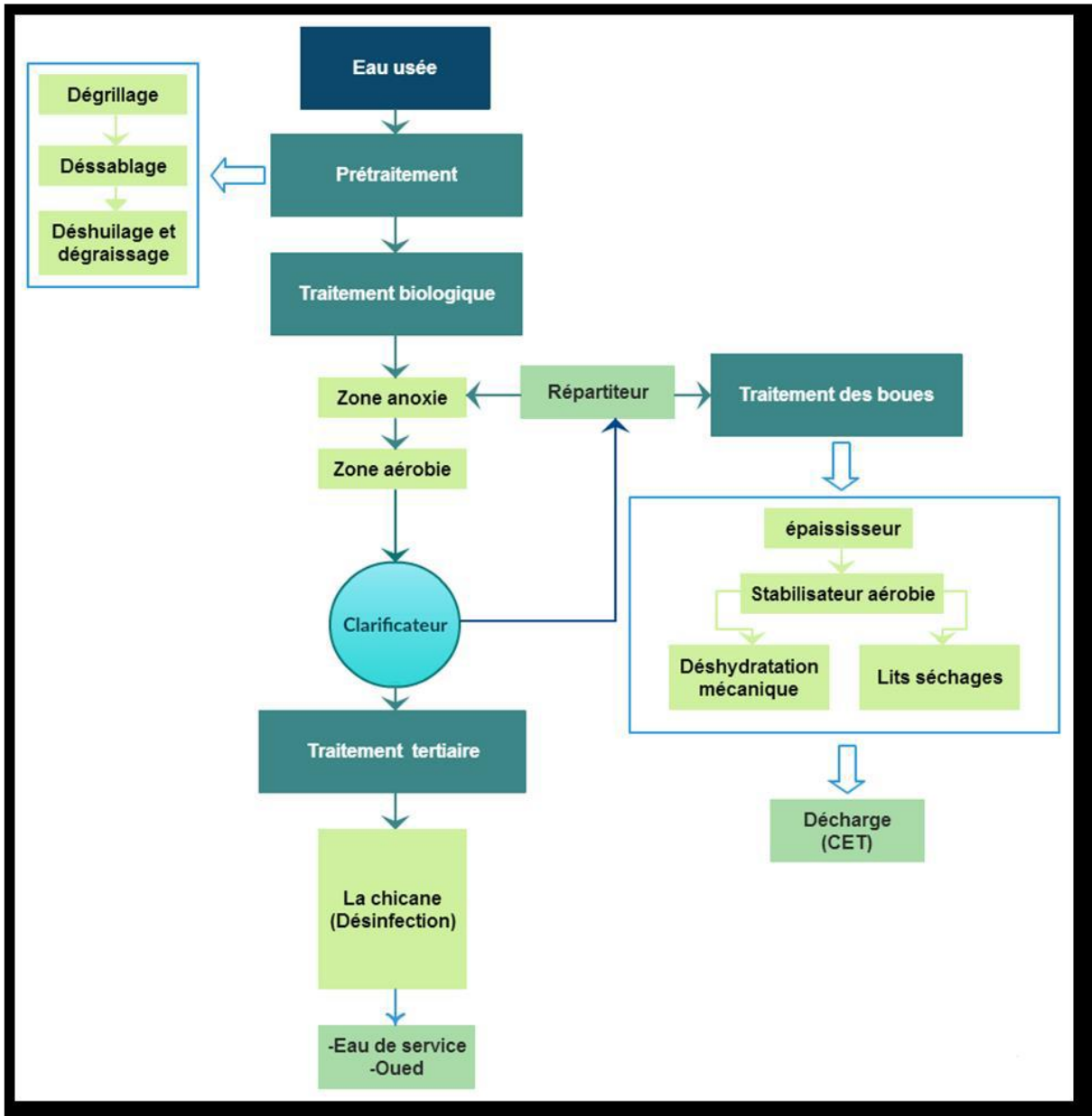


Figure II. 2 : Schéma représentant le fonctionnement de la STEP de Bouira.



Figure II. 3 : La zone de prétraitement.

II.2.1.2 Traitement biologique

Après les étapes de prétraitement, l'eau n'est pour autant pas traitée complètement, elle contient toujours une quantité certaine de matière organique dissoute. Dans le traitement biologique, on utilise les méthodes d'autoépuration existant naturellement, les bactéries présentes dans l'eau vont en effet, être mises à contribution pour dégrader la matière organique, ici, on utilise le procédé par boues activées qui en est le plus répandu. Celui-ci repose sur l'assimilation des bactéries avec la matière organique au moyen d'oxygène, et sur la réutilisation partielle des boues rejetées pour réalimenter la flore bactérienne contenue dans le bassin.

La séparation biomasse (boues) avec l'eau épurée se fait dans un second clarificateur. Une partie des boues éliminée sera alors réinjectée dans le bassin d'alimentation, l'autre partie étant acheminée vers les unités de traitement des boues.



Figure II. 4 : Bassin aérobie (traitement biologique).

II.2.1.3 Le traitement tertiaire

Le traitement tertiaire est réalisé sur une seule ligne constituée d'un bassin de

désinfection. Afin de pouvoir réutiliser l'effluent de la station d'épuration en agriculture, l'eau clarifiée doit être suffisamment désinfectée après l'étape de décantation finale. Pour cela, un chlorage est prévu en sortie de station.



Figure II. 5 : Les chicanes de désinfection (traitement tertiaire).

II.2.1.4 Traitement des boues d'épuration

La sortie d'eau épurée de la STEP ne constitue pas la dernière phase de traitement des eaux usées, mais il y a aussi la filière de traitement des boues. Le traitement des boues consiste à envoyer les boues en excès qui sont dans le répartiteur et boues flottantes vers d'autres ouvrages (épaississeur, stabilisateur) par pompages. Après stabilisation, les boues seront déshydratées mécaniquement ou dans les lits de séchage pour les transporter au CET (Centre d'Enfouissement Technique).



Figure II. 6 : Stabilisation aérobie des boues.



Figure II. 7 : Lits de séchages.

II.3 MATERIEL

II.3.1 Verreries et appareillage

La verreries utilisées se comporte de béchers, erlenmeyer, éprouvettes, burettes, entonnoirs filtrant P4, tube Nesle, thermomètre ainsi que les appareils suivant :

- * Agitateurs magnétiques type SCIOLOGEX MS-H-S ;
- * Balance Pioneer de OHAUS model PA64 ;
- * Turbidimètre AL45OT-IR (AQUALYTIC) ;
- * Jar test à 4 pales ;
- * Etuve de type Mement ;
- * Four à moufle de type NaberthermG-mbh ;
- * Centrifugeuse type SIGMA 4-164 ;
- * Cellule de filtration sous pression conçue au laboratoire ;
- * Un compresseur de marque Asia MK-128-250DA 16 bar ;

II.3.2 Réactifs utilisés

- *Acide Chlorhydrique HCl 37% ;
- *Hydroxyde de Sodium NaOH ;
- *Ethanol C₂ H₆ O 96%, Acétone 99.5%;
- * Polyélectrolytes Synthétiques;
- *Colorant Bleu de Méthylène (BM);
- *Colorant Indigo Carmine (IC) ;
- *Bentonite provenant de la société ENOF EL Harrach ;

II.4 CARACTÉRISATION DE LA BENTONITE

La bentonite a été utilisée dans les expériences comme source de turbidité pour préparer une eau de synthèse. Les expériences ont été réalisées à base d'une argile Algérienne Bentonite de couleur blanche extraite du gisement de hammam Boughara à Maghnia (Tlemcen) extrême ouest Algérien, fournie à l'état broyé (98% montmorillonite) avec une granulométrie moyenne de 74 μm . La composition chimique de la bentonite utilisée est reportée dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: Composition chimique de la bentonite en équivalent oxydes [159]

Composition chimique	
Constituants	Teneurs %
SiO ₂	65.20
Al ₂ O ₃	17.25
Fe ₂ O ₃	2.10
MgO	3.10
CaO	1.20
Na ₂ O	2.15
TiO ₂	0.20
K ₂ O	0.60

Les résultats révèlent, que la bentonite utilisée est principalement composée de silicates et d'alumine confirmant ainsi son caractère montmorillonitique, donc elle appartient au type argile gonflante. De plus la présence des oxydes de sodium et de potassium sont à l'origine de la nature basique de la bentonite.

II.5 METHODES D'ANALYSES ET CELLULE DE FILTRATION SOUS PRESSION

II.5.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique permettant d'identifier les groupements fonctionnels présent dans le matériaux [160, 161]. Dans cette étude les analyses infrarouge ont été réalisées avec un spectrophotomètre de marque SHIMADZU FTIR 8400, sur des pastilles de 2 mg du matériau avec 98 mg de KBr. Les spectres se situent dans la partie d'onde variant de 400 à 4000 cm⁻¹.

II.5.2 Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Visible)

C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesuré l'absorbance d'une substance chimique en solution [160], elle obéit à la loi de Beer Lambert. Avant de commencer les tests, les longueurs d'onde « λ_{\max} » qui correspond aux adsorptions maximums des deux colorants étudiés BM et IC sont déterminées par balayage entre 350 et 900 nm en utilisant un spectroDirect de marque Lovibond. Les courbes d'étalonnages sont ensuite établies à ces longueurs d'onde max pour différentes concentrations connues des

composés à doser. Les concentrations résiduelles des colorants après les tests d'adsorption sont déterminées à partir de ces courbes d'étalonnages.

II.5.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

Pour déterminer l'état cristallin ou amorphe du matériau étudié, un diffractomètre de type PA Nalytical X Pert PRO a été utilisé.

II.5.4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une technique d'analyse qui permet d'identifier les structures des composés chimiques, et peut donner des spectres en une dimension (spectre ^1H) ou deux dimensions (spectre couplé ^1H - ^{13}C)[162]. Pour l'obtention du spectre RMN, l'échantillon étudié a été dissous (15 mg/ml) dans une solution de DMSO (Diméthylsulfoxyde deutéré) $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, chauffée à 40°C en utilisant un spectromètre RMN de type Bruker 600 MHz.

II.5.5 Cellule de filtration sous pression

Cet appareil a été mis en œuvre au laboratoire Matériaux et Développement durable appartenant à l'université de Bouira, cette mise en œuvre a été soulignée comme un des buts essentiel de notre thèse.

Cette cellule sous pression peut être utilisée non seulement pour la détermination de la résistance spécifique mais également pour la détermination du coefficient de la compressibilité des gâteaux de filtration ainsi que la siccité limite. La composition de cette dernière et comme suite :

- Colonne en acier inoxydable de diamètre intérieur de 76mm et de hauteur de 130mm
- Une toile métallique sur laquelle est posé un papier filtre de même diamètre que cette dernière.
- Un piston en acier inoxydable entouré par un joint torique pour éviter les pertes d'air comprimé et le gâteau.
- Un manomètre est placé en haut de la cellule, il sert à lire la pression ΔP appliquée à la suspension à filtrer.
- Un compresseur à air est utilisé pour fixer la pression voulue ΔP .
- Deux couvercles un en haut muni d'une entrée pour l'air comprimé et un autre en bas muni d'une sortie sous forme d'entonnoir afin de récupérer le filtrat.

- Pour la récupération du filtrat, ce dernier est récupéré à l'aide d'une éprouvette graduée de 1 à 100ml placée en dessous de la cellule, ce qui nous permet de lire le volume récupéré à différents temps de filtration.
- Le volume maximal que la cellule peut contenir est de 500 ml, et 100 ml est la valeur de notre suspension utilisée pour les essais de la filtration.

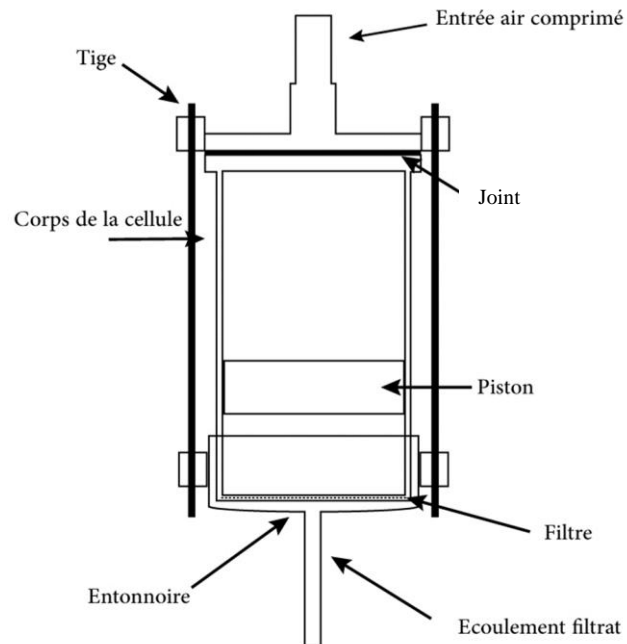


Figure II. 8 : Schéma de la cellule de filtration sous pression



Figure II. 9 : Cellule de filtration sous pression

II.6 PRÉPARATION DE LA PECTINE

II.6.1 Provenance et préparation de la matière première

Après la collecte et le stockage des oranges au niveau de l'unité de N'GAOUS (figure II.10.a), une étape de tri est nécessaire afin d'écarter les feuilles et les mauvais fruits sachant qu'il y a forcément entre 1,2 ou 3 % de fruit pourri et abimé (figure II.10.b). Ensuite, les fruits sont lavés et rayés c'est-à-dire que sous aspersion d'eau, la peau d'orange est rayée se faisant éliminer les éventuels résidus des pesticides ainsi qu'une partie des huiles essentielles contenue sur la peau d'orange (figure II.10.c).

Troisième étape des machines dédiées pressent mécaniquement mille oranges par minute, presque 180 à 200 Tonnes sont pressés chaque jour (figure II.10.d), tout le concentré d'orange est récupéré. En aval, la moelle et les écorces considérées comme déchet d'orange sont rejetés à la sortie de la chaîne de fabrication (figure II.10.e).

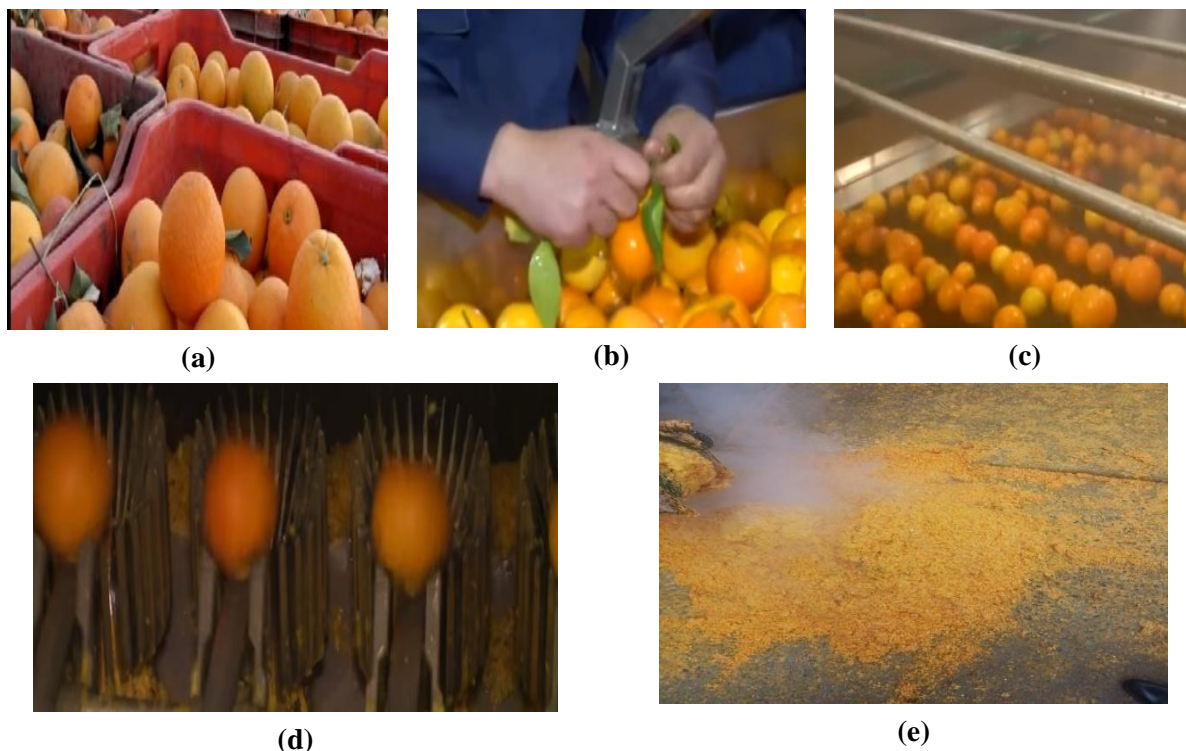


Figure II. 10 : Etape d'extraction de déchet d'orange

50 Kg de ce résidu humide est récupéré, lavé avec de l'eau distillée puis séché dans des étuves jusqu'à obtenir un poids constant, cela a permis d'obtenir 5 Kg de biomasse sèche.

II.6.2 Blanchiment et lavage

Cette étape est remplacée par une simple hydrodistillation afin de permettre la valorisation complète du déchet en récupérant d'abord les huiles essentielles, vu que les rendements de la pectine les plus élevés sont obtenus à partir des écorces d'oranges qui ont subi une hydrodistillation[5, 163].

Ainsi, une masse de 800 g de résidu séché est introduite dans un ballon, de l'eau distillée est ajouté jusqu'à la moitié du ballon, le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure en utilisant le montage d'hydrodistillation (figure II.11) ($T=100^{\circ}\text{C}$).

Un lavage immédiat de la matière végétale (moelle et écorces haché) issus de l'hydrodistillation avec de l'eau distillé froid est effectué afin d'éviter d'éventuelle dégradation de la pectine et l'élimination des sucres et colorants ainsi que les composants solubles dans l'eau. Le résidu subit ensuite un pressage au moyen d'un tissu en mousseline puis un séchage dans une étuve à 60°C jusqu'à un poids constant. La matière végétale est ainsi prête pour les étapes de l'extraction de la pectine.

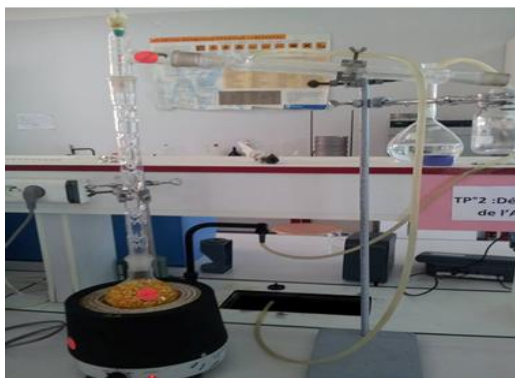


Figure II. 11 : Montage d'hydrodistillation

L'huile essentielle de l'orange, est ensuite récupérée par une séparation liquide-liquide dans une ampoule à décanter en utilisant le dichlorométhane comme solvant séparateur (figure II.12). Le rendement de l'extraction est calculé par la relation:

$$R_{EO}(\%) = \frac{m_{\text{huile récupérée}}}{m_{\text{écorces met à l'extraction}}} * 100 \quad (II. 1)$$

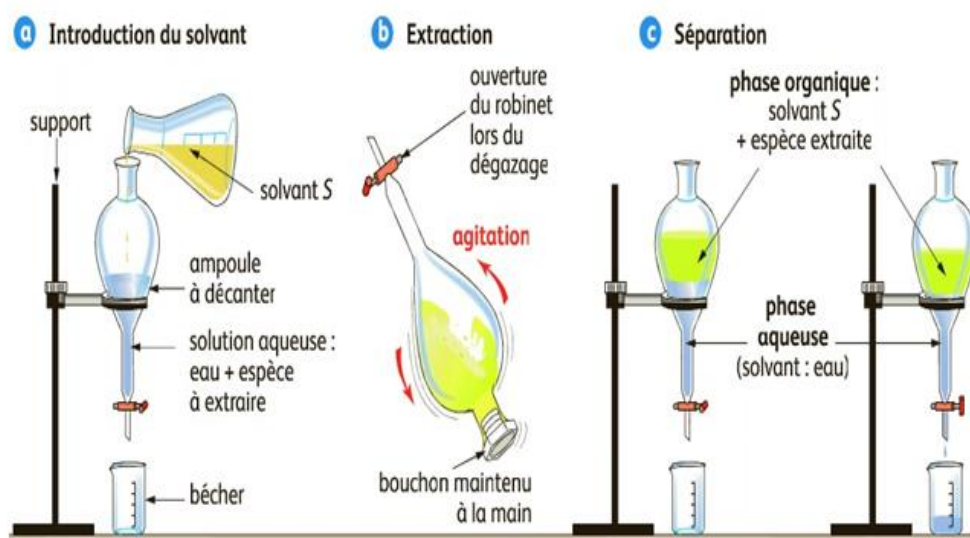


Figure II. 12 : Séparation liquide-liquide des huiles

L'huile essentielle récupérée a été caractérisée par la détermination de l'indice de réfraction en utilisant un réfractomètre.

II.6.3 Protocole d'extraction de la pectine

L'extraction de la pectine a été réalisée dans un milieu acide à chaud, 5 grammes de la matière végétale sèche récupérée après l'hydrodistillation est mise en suspension avec 250 ml d'eau distillée (rapport eau/échantillon = 50 litres d'eau distillée/ 1 kilogramme d'échantillon), le pH de la suspension est ajusté à 1.5 par l'ajout de l'acide chlorhydrique 0.5 M. Le mélange a été chauffé pendant 1 heure à 80-82 °C sous agitation continue à l'aide d'un agitateur

magnétique [92]. Cette acidification est surtout nécessaire pour l'hydrolyse de la protopectine[164], quant au chauffage, il permet d'accélérer l'extraction et l'inactivation des enzymes pectiques [165] en plus de la solubilisation de la pectine.

Le jus pectique est ensuite filtré et refroidi pour éviter la dégradation de la pectine. Le jus récupéré est conservé pendant 24 h à 4°C puis centrifugé à 3000 tr/min pendant 15 minutes.

Pour précipité la pectine, le jus clarifié obtenu est additionné de deux volumes d'éthanol sous une agitation lente pendant 30 min, c'est la gélification.

Le gel pectique récupéré par centrifugation à 3000 tr/min est lavé plusieurs fois avec l'acétone pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique puis séché à 40° C pendant 48 heures. La pectine sèche est enfin broyée et conservée dans des flacons hermétiquement fermés. Les différentes étapes d'extraction de la pectine sont résumées dans la figure II.13.

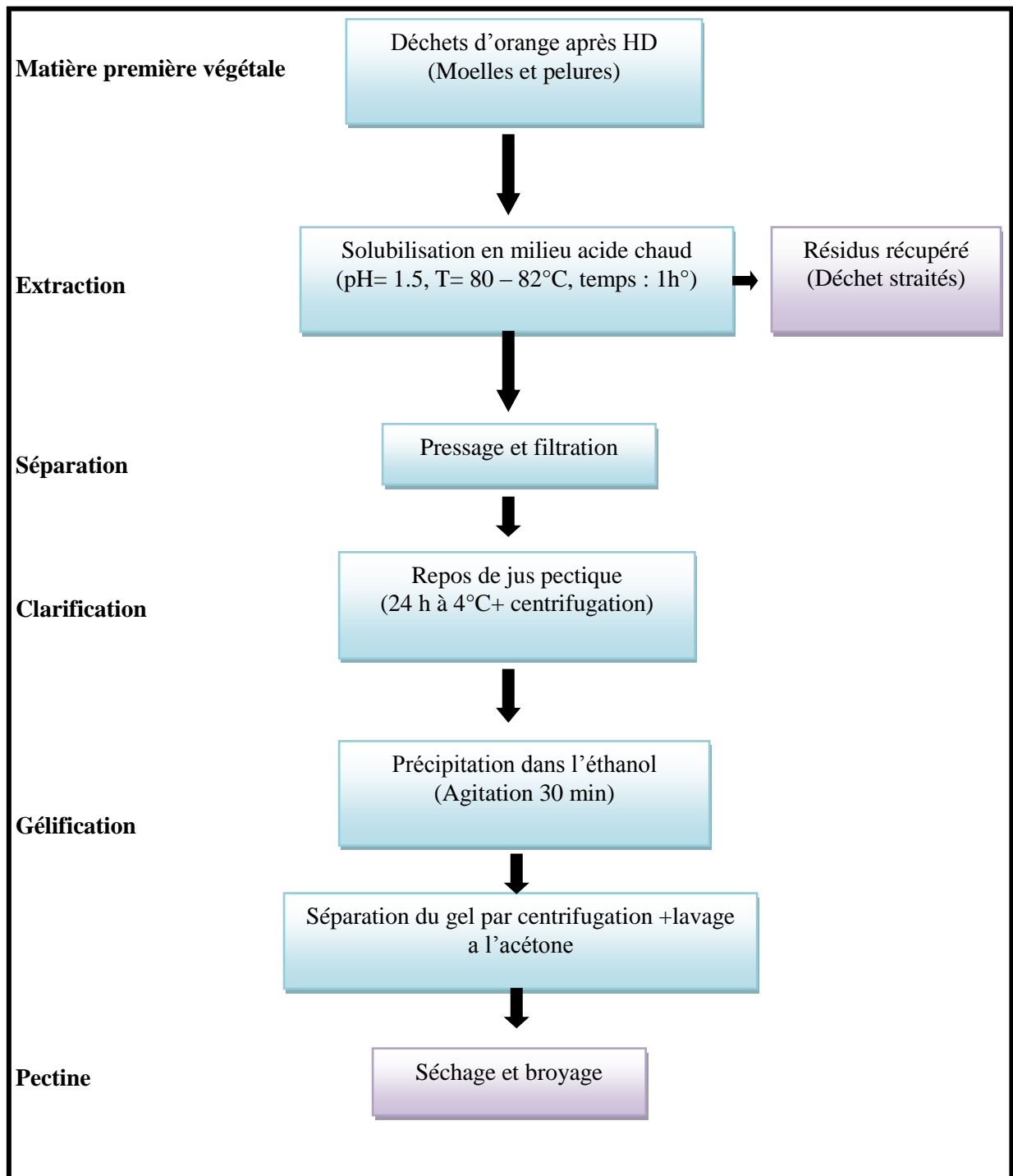


Figure II. 13: Protocole d'extraction de la pectine

II.7 PARAMETRES ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PECTINE EXTRAITE

Les pectines extraites sont analysées par trois méthodes : la spectroscopie Infrarouge à

Transformées de Fourier (FTIR), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), en plus de l'aspect général et des caractérisations physico-chimique par méthodes titrimétriques.

II.7.1 Le rendement

Après le séchage de la pectine, le rendement est exprimé en poids de pectine sèche à partir de 5 gramme de matière première végétal [84, 166], en utilisant la relation suivante :

$$\text{Rendement}(R\%) = \frac{P}{P'} \quad (II.2)$$

D'où :

P : Poids de la pectine sèche ;

P' : Poids de la matière végétale première sèche (5 gramme) ;

II.7.2 Le taux d'humidité

5 grammes de la pectine sèche est pesé dans un creuset, cette masse est noté (P_1), ensuite le creuset est placé dans une étuve à 105 °C, pendant 24 heures. La pectine est pesée de nouveau et la masse est noté (P_2). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$\text{Humidité}(H\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1} * 100 \quad (II.3)$$

D'où :

P_1 : Poids de la pectine sèche avant étuvage.

P_2 : Poids de la pectine après le séchage dans l'étuve.

II.7.3 Taux de cendres

Le taux de cendres de la pectine était déterminé par l'incinération de 1 g de pectine dans un four à moufle à 600° C pendant 4 heures [167]. Les cendres sont ensuite refroidies dans un dessiccateur puis pesées et stocké. Le taux de cendres est donné par la relation suivante :

$$\text{Cendres}(C\%) = \frac{P_2}{P_1} * 100 \quad (II.4)$$

D'où :

P_1 : Poids initial de la pectine en gramme

P_2 : Poids de la pectine après incinération en gramme

II.7.3 Le degré d'estérification (DE)

Le degré d'estérification est un paramètre très important à déterminé pour la pectine

permettant de connaître sa nature (hautement ou faiblement méthylé) et par conséquent connaître ces différentes caractéristiques telles que les conditions de gélification [53, 168].

La méthode consiste à transférer 500 mg de la pectine dans un erlenmeyer de 250 ml, humidifier par 2 ml d'éthanol ensuite ajouté 100 ml d'eau distillée est laissé agiter pendant deux heures jusqu'à la dissolution totale de la pectine. Le mélange est titré en utilisant une solution de NaOH 0,5 M en présence de phénolphtaléine, et le résultat a été rapporté à TI (titre initial).

10 ml de 0,5 M NaOH sont ensuite ajoutés sous agitation et laissé reposer 15 min, puis 10 ml de HCl (0,5 M) sont ajoutés et le mélange est encore agité jusqu'à la disparition de la couleur rose. Le mélange est titré à nouveau avec du NaOH 0,5 M en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine jusqu'à l'apparition d'une légère couleur rose. Ce volume de titrage est noté TF (le titre final), le DE est calculé par la formule suivante :

$$DE(\%) = \frac{\text{titre final}}{\text{titre final} + \text{titre initial}} * 100 \quad (II.5)$$

II.7.4 Pourcentage methoxy

Le taux de groupes methoxy dans une pectine 100 % méthylé a été évalué de 16.32 % [169] , pour la pectine extraite ce pourcentage est calculé suivant la formule [53]:

$$\text{Methoxy (MeO)\%} = \frac{16.32}{100} * \text{Degré d'estérification} \quad (II.6)$$

II.8 UTILISATION DE LA PECTINE DANS L'ELIMINATION DE LA TURBIDITE D'UNE EAU DE SYNTHÈSE

Des tests expérimentaux ont été menés pour évaluer l'efficacité de la pectine extraite et caractériser pour l'élimination de la turbidité causée par les particules de la bentonite (modèle d'eau de synthèse turbide). Deux paramètres le p H ainsi que la dose de la pectine ont été étudiés.

II.8.1 Préparation de l'eau de synthèse et de la solution de pectine

La pectine séchée et broyée a été dissoute dans l'eau distillée dans une proportion de 0.2% (0.2 gramme dans 100 ml d'eau distillée) sous agitation continue pendant 45 minutes jusqu'à dissolution complète de la pectine. Chaque 1 ml de la solution correspond à 2 mg/l de pectine. Cette solution est préparée le jour même pour chaque série d'expériences pour effectuer les tests de coagulation floculation.

Pour la solution de synthèse 1 gramme de la bentonite fournie par ENOF El Harrach sous la forme broyée, a été mixée avec 1000 ml d'eau distillée pendant 15 minutes. La turbidité initiale de cette eau de synthèse est de l'ordre de 500 NTU et le pH est de 8.

Pour cette étude, 4 béchers de 1 litre sont utilisés pour un flocculateur de laboratoire. La dose désirée du biocoagulant est ajoutée à l'eau suivie d'une agitation rapide de 200 rpm pendant 5 minutes pour une meilleure diffusion du biocoagulant, ensuite une lente agitation de 40 rpm pendant 40 minutes est réalisée afin de favoriser le contact entre les particules et d'éviter de briser les floccs.

A la fin, les pales sont rapidement retirées, suivie par une décantation de 40 minutes. Des prélèvements à 2 cm de la surface à l'aide d'une seringue pour l'analyse de la turbidité. Tous les essais ont été maintenus au même régime de vitesse d'agitation et temps sont effectués dans une température ambiante.

II.8.2 Effet de pH initial

Dans le but d'étudier la performance de la pectine obtenue à partir de déchet d'orange de N'GAOUS dans l'élimination de la turbidité c'est-à-dire comme coagulant naturel, des tests ont été fait en modifiant le pH initial de la solution de bentonite. Pour une dose de 6ml correspondant à 12 mg/l la turbidité résiduelle est mesurée pour chaque pH après un temps de décantation de 40 minutes, le taux d'abattement est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'abattement}\% = \frac{t_0 - t_r}{t_0} * 100 \quad (II.7)$$

D'où :

t_0 =turbidité initial en NTU

t_r = turbidité résiduel mesurée après coagulation en NTU

II.8.3 Effet de la dose

Après avoir déterminé le pH optimal pour la coagulation avec la pectine extraite, une série d'essais ont été menés sur une eau de synthèse à pH optimal afin d'étudier l'effet de la dose (0.5 ml, 1 ml, 3 ml, 6 ml, 9 ml) du coagulant naturel à différent temps de décantation.

II.9 UTILISATION DE LA PECTINE DANS LE CONDITIONNEMENT ET LA DESHYDRATATION DES BOUES DE STEP DE BOUIRA

Une caractérisation de la boue étudiée et la description du protocole suivie lors des tests de conditionnement ainsi que les méthodes de traitement des résultats sont regroupés

dans cette partie. L'efficacité de la pectine extraite a été testée dans le conditionnement et la déshydratation de la boue issue de la station d'épuration de Bouira et comparée avec les résultats obtenus avec les polymères synthétiques.

II.9.1 Echantillonnage des boues utilisées

L'échantillonnage a été fait au niveau du bassin de stabilisation de la station d'épuration de Bouira, transporté à l'aide d'un bidon en plastique avec un couvercle. Une fois arrivé au laboratoire le contenu du bidon c'est-à-dire la boue sur laquelle on va travailler, va être divisé en trois échantillons dans des bouteilles en plastique de 1,5 litres et stockés dans le réfrigérateur à 4 °C pour un délai maximum de 3 jours, afin de réduire l'effet du changement de la composition biochimique.

Avant les essais, on fait sortir une bouteille des trois stockées dans le réfrigérateur et laissée à la température ambiante du laboratoire pour une acclimatation.

II.9.1.1 Caractérisation de la boue

Le premier paramètre mesuré est le pH immédiatement sur le site de prélèvement à l'aide d'un pH-mètre ensuite le pH est mesuré à chaque fois avant le début des tests avec la cellule afin de confirmer la qualité de la boue et éviter la dégradation de cette dernière en obtenant des valeurs similaires à chaque mesure bien sûr au cours de la durée de vie de la boue (maximum 3 jours).

a- La matière sèche MS

Elle s'effectue en mettant en place une quantité de la boue (ou bien le gâteau obtenu après déshydratation) dans une étuve à 105° C durant 24 h. la différence entre la masse initiale et la masse finale après perte totale d'eau nous donne la valeur de la teneur en matière sèche [170].

b- Calcul de la siccité Sc

La siccité représente le pourcentage de la matière sèche. En effet, une boue avec une siccité de 10% contient 90% d'eau d'où l'équation de calcul de la siccité suivante [170] :

$$Sc (\%) = \left(1 - \frac{MH - MS}{MH}\right) * 100 \quad (II.8)$$

Avec :

MH: Masse d'échantillon humide ;

MS: Masse d'échantillon sèche (à 105°C jusqu'à poids constant) ;

L'objectif recherché donc c'est de déshydrater le maximum la boue et de réduire sa

masse en éliminant la plus grande quantité d'eau possible.

c- Teneur en matières volatiles MV

Après la détermination de la matière sèche le même échantillon est broyé et porté pendant 2 heures dans un four à moufle à 550°C. connaissant la masse initiale et la masse finale, la teneur en matières volatiles à la matière sèche est calculée [170].

II.9.2 Préparation des flocculant

Dans ce travail on a utilisés trois polymères (flocculants) en plus des tests avec la pectine extraite :

- *1^{er} polymère : de nature cationique sous le nom commercial SUPERFLOC 8396 fournis par la société KEMIRA (Finlande) utilisé dans la station de Bouira, il est sous forme solide cristallisé de couleur blanche.
- *2^{eme} polymère : de nature anionique sous le nom commercial Sedipur AF400 fournis par la société BASF (Allemagne), il est aussi sous forme solide cristallisé de couleur blanche.
- *3^{eme} polymère : de nature non-ionique sous le nom commercial Sedipur NF102 fournis par la société BASF (Allemagne), sous forme cristallisé de couleur blanche.

Les solutions mères de chaque polymère à 5g/l en été préparées et leurs durées de vie sont estimées à 7 jours, délai au-delà duquel son efficacité est altérée. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique pendant 45 minutes pour arriver à une solubilité maximale et éliminer tous les agrégats. Les solutions des polymères ne doit pas être trop visqueuses afin de faciliter le mélange avec la boue[171].

Pour la solution de pectine, nous avons d'abord essayé la pectine en solution de 0.2% cela n'a pas donné aucun résultat probant ceci nous a emmené à procéder à une modification par protonation[172] et ce pour obtenir la forme acide de la pectine. Cela est effectué par plusieurs lavage de la pectine extraite de déchets d'oranges avec de l'acide chlorhydrique HCl 0.1M dissoute dans une solution (V/V) d'éthanol-eau distillé, le gel récupéré et ensuite lavé avec de l'éthanol 96% jusqu'à ce que le test avec les nitrates d'argent soit négative. A la fin l'échantillon est séché à 50° C pendant 6 heures.

Après la préparation des solutions des flocculants, comme première étape un Jar Test ayant quatre rampes pour la floculation de la boue est utilisé. Cette dernière s'effectue dans des Béchers de 500 ml dont on ajoute des doses différentes des flocculants à chaque échantillon de boue. Le mélange subit une forte agitation à 200 rpm (révolutions per minute)

pendant 20 secondes, ensuite la vitesse d'agitation est réduite à 20 rpm pendant 2 minutes. La cellule de filtration sous pression est par la suite utilisée.

II.9.3 Mode opératoire de la cellule

Après la déposition du support de la cellule, le couvercle du bas muni de l'entonnoir y est fixé, ensuite, le filtre ainsi que le papier filtre sont mis en place, le cylindre posé et fixé horizontalement sur le couvercle du bas, la suspension de la boue floculée est versée, juste après le piston est introduit dans la cellule jusqu'au niveau de la solution. Quand on est en train de placer le piston, un certain volume d'eau observer est recueilli dans l'éprouvette mis sous la cellule ; c'est le volume mort ou V_0 .

Le couvercle de fermeture en haut est mis en place, les tiges et écrous placées et bien serrées et ce pour éviter les fuites d'air, une pression adéquate est appliquée pour chaque essai. La durée de filtration a été fixée à 40 minutes.

II.9.4 Traitement des résultats

Le déroulement des expériences va nous permettre de récupérer d'un côté un filtrat en fonction du temps d'égouttage, ce dernier sera analysé pour déterminer deux grandeurs importantes identifiant une boue : la Résistance Spécifique à la Filtration (RSF) et le coefficient de compressibilité (S) qui nécessite un travail à différentes pression. D'autre part un gâteau est récupéré, la caractérisation de ce dernier confirme la qualité et l'efficacité de la déshydratation par calcul de la siccité de la boue.

II.9.4.1 Détermination de la résistance spécifique à la filtration RSF ou α

La RSF ou bien α représente la résistance à l'écoulement par unité de surface filtrante, elle est calculé à partir du graphe expérimental t/V en fonction de V ce dernier lié à l'équation de RUTH suivante :

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot w}{2 \cdot \Delta P \cdot \Omega^2} \cdot V + \frac{\eta \cdot R_s}{\Delta P \cdot \Omega} \quad (II.9)$$

D'où :

t : Temps en seconde s ;

V : Volume à l' instant t en m^3 ;

η : La viscosité dynamique de l'eau $10^{-3} Pa.s$;

α : La Résistance Spécifique à la Filtration ;

w : La masse du solide déposé par unité de volume de filtrat recueilli, exprimé en $kg.m^{-3}$;

ΔP : $P_2 - P_1$ la chute de pression à l'intérieur du gâteau en Pascal ;

Ω : La surface de la filtration en m^2 ;

R_s : La somme des deux résistances en série, celle du support et celle du gâteau en cours de formation ;

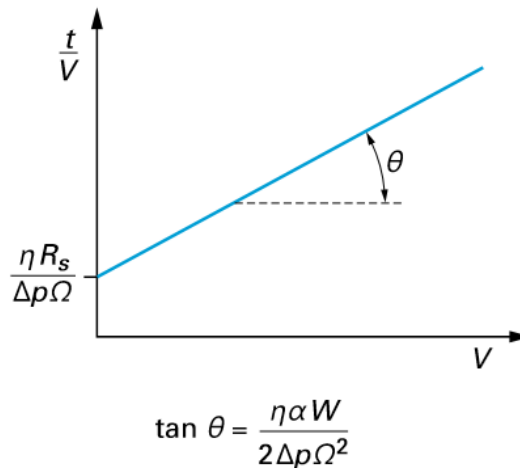


Figure II. 14 : Graphe expérimental t/V en fonction de V .

A partir du graphe on obtient la pente $\tan \theta = a = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot w}{2 \cdot \Delta P \cdot \Omega^2}$ alors on obtient α ou RSF :

$$\alpha = \frac{a * 2 * \Omega^2 * \Delta P}{w * \eta} \quad (II. 10)$$

II.9.4.2 Détermination du coefficient de compressibilité S

L'obtention de ce paramètre nécessite un travail à différentes pressions et à chaque pression on doit calculer la RSF, ensuite la valeur du coefficient de compressibilité est définie graphiquement par la pente de la droite : $\log \alpha = S \log P$, si la valeur du coefficient est inférieure à 0.8 la boue est peu compressible si la valeur de S est comprise entre 0.8 et 1 la boue est compressible.

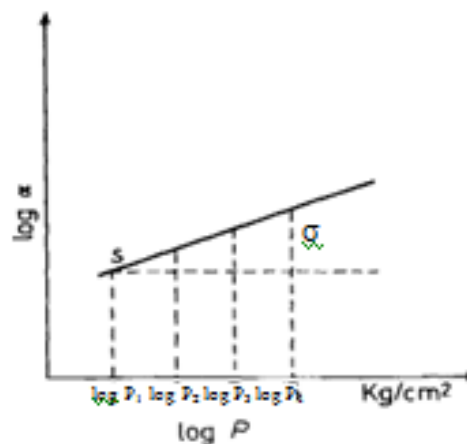


Figure II. 15 : Variation de la RSF en fonction de la pression appliquée

II.10 RECUPERATION ET PREPARATION DE L'ADSORBANT ET CARACTERISATION

II.10.1 Préparation

Dans le but de valoriser la totalité des déchets d'oranges issus de l'industrie agroalimentaire de N'GAOUS dans la dépollution des eaux, l'adsorbant utilisé dans cette étude s'agissant des résidus récupérés après la partie de l'extraction de la pectine, étant donné que le matériau a subi une hydrolyse par traitement chimique à l'HCl pendant une heure ainsi qu'un traitement thermique (le résidu était sous agitation et chauffage) l'adsorbant obtenu est noté comme DT (déchet traité).

Le résidu récupéré était soumis à plusieurs lavages à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide et de chlorure jusqu'à ce que le test avec les nitrates d'argent soit négative, les pHs de l'eau de lavage sont mesurés jusqu'à ce que la valeur du pH du dernier lavage égale à celle de l'eau distillée utilisée (pH=6.8).

La masse récupérée après le lavage est très humide elle doit être soumise à un séchage à l'étuve 50 ° C pendant 48 heures, ensuite un broyage a été réalisé et enfin un tamisage est nécessaire pour éliminer les grands grains de la poudre et avoir des grains généralement inférieur à 1 mm (figure II.16).



Figure II. 16: Adsorbant DT récupéré

II.10.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformées de Fourier

Une analyse du matériau par FTIR est effectuée afin d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface de notre adsorbant intervenants dans le processus d'adsorption.

II.10.3 Le pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 1 g de matériaux en contact avec 50 ml d'eau distillée ($\text{pH} = 6.2 \pm 0.2$). L'échantillon a été agité à 250 tr/min, pendant 24 heures. Les mesures du pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un pH-mètre jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 h, le pH d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré.

II.10.4 Le point de charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle (ça ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives)[173, 174]. Ce paramètre est très important pour comprendre les phénomènes et les propriétés d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

La nature du matériau peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} , le pH_{pzc} dépend de l'origine du précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [175].

Le point de charge zéro (PZC) du biosorbant DT a été déterminé par la Méthode d'addition solide, comme décrit par Vieira [176] qui consiste à placer 100 ml de solution de l'eau distillée en flacons fermés, et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,01 g d'échantillon DT à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h et les pH final des surnageants ont été mesurés. La différence entre les valeurs de pH initiale et finale, $\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_f$, a été tracée en fonction du pH_0 et le point d'intersection du pH nul résultant correspond au point zéro charge, pH_{pzc} [177].

II.11 ETUDE PARAMÉTRIQUE DE L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE BM ET DE L'INDIGO CARMINE IC

Cette étude a pour but l'optimisation des paramètres influant le phénomène d'adsorption des deux colorants l'un cationique et l'autre de nature anionique sur un adsorbant préparé à partir d'un déchet agroalimentaire DT « déchets d'orange récupérés de l'usine de N'GAOUS » traités par voie chimique et thermique (après extraction de la pectine par hydrolyse acide à chaud).

Cette étude d'adsorption a été réalisée en mode batch, après avoir tracé les courbes d'étalonnages au préalable de chaque colorant, les concentrations résiduelles seront déterminées à l'aide de ces courbes. La quantité du colorant adsorbé par le matériau par unité de masse et au temps (t) est calculée par l'équation suivante [178] :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * v \quad (II.11)$$

Quant à la quantité adsorbé au temps d'équilibre est calculée par :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * v \quad (II.12)$$

D'où :

q_t (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t

q_e (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre t_e

C_0 (mg/L) : concentration initiale

C_t (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t

C_e (mg/L) : concentration initiale à l'équilibre

v (mL) : volume de l'échantillon

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

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R . Le rendement ou le taux d'élimination des colorants est défini par:

$$R \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (II.13)$$

II.11.1 Préparation des solutions et test d'adsorption

Les solutions des deux colorants ont été préparées à partir des poudres de Bleu de Méthylène (BM) et d'indigo carmine (IC).

L'étude en mode batch a été réalisée dans des Erlenmeyers de 100 ml dans lesquels sont introduits les volumes désirés de solution de colorants de concentration connue avec les masses d'adsorbants voulus. Les différentes solutions sont préparées par dilution de la solution mère de colorant de 1 g/l. la série des Erlenmeyers prêts et fermée est disposée sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante. Une agitation vigoureuse continue à 250 rpm par un barreau magnétique permet une bonne mise en contact de l'adsorbant (DT) avec les polluants (les colorants).

Des prélèvements sont pris à partir de chaque Erlenmeyer filtrée à l'aide d'un entonnoir filtrant (pore 4) par une pompe sous vide pour éliminer toutes les particules en

suspension de l'adsorbant. L'absorbance par UV-Visible de chaque solution est mesurée après chaque test.

II.11.2 Effet du pH

Parmi les paramètres les plus importants influençant sur la capacité d'adsorption des matériaux on trouve également le pH [179, 180] puisque il peut agir sur plusieurs facteurs exemple la charge de la surface du matériau, son degré d'ionisation ainsi que le degré de la dissociation des groupements fonctionnels [181].

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les pH des solutions des colorants doivent être d'abord ajustés par HCl et NaOH 1 mol de 2 à 10, ensuite des tests d'adsorption sont effectués selon les conditions citées dans le tableau II.2.

Tableau II. 2 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH

Paramètres	Bleu de méthylène	Indigo carmine
Concentration initial C_0 (mg/l)	10	30
Dose de l'adsorbant (g/l)	1	1
Temps de contact (min)	60	50
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Température (K)	293±2	293±2
pH	Variable	Variable

II.11.3 Effet de la concentration et du temps de contact

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale de BM ainsi que IC sur leurs rétentions par l'adsorbant DT, différentes valeurs de concentrations : 5, 10, 15, 20 et 25, 45, 80, 110 mg/L respectivement ont été considérées.

Les conditions expérimentales des tests sont regroupées dans le tableau II.3

Tableau II. 3 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact

Paramètres	Bleu de méthylène	Indigo carmine
pH	6.5	3.4

Dose de l'adsorbant (g/l)	1	1
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Température (K)	293±2	293±2
Temps de contact (min)	Variable	Variable
Concentration initial C0 (mg/l)	Variable	Variable

II.11.4 Effet de la dose de l'adsorbant

Pour ce paramètre, on fait varier la masse du DT de 0.5 g/l à 10 g/l, la concentration des deux colorants est de 50 mg/l à un pH=6.5 pour le BM et 100 mg/l à un pH=3.4 pour le IC, à température 20 °C, le temps de contact est 60 min pour le BM et 50 min pour l'IC. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

II.12 ISOTHERME ET CINETIQUE D'ADSORPTION

Après avoir fixé les conditions optimales permettant d'obtenir une adsorption maximum, le type d'isotherme selon la classification de Giles [182] doit être étudié dans une gamme de différentes concentrations des deux colorants ce qui va nous permettre de tracer $q_e = f(C_e)$. Cette étude est capable de fournir des informations sur le mécanisme de rétention entre l'adsorbat et l'adsorbant.

II.12.1 Modélisation des isothermes

Les modèles utilisés dans cette étude sont les modèles de Langmuir et Freundlich et Temkin.

a-Modèle de Langmuir

Le modèle le plus communément utilisé est celui-ci [183](1916) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. A l'équilibre thermodynamique :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad (II.14)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (II.15)$$

Avec K_L la constante d'équilibre de Langmuir et θ le taux de recouvrement de la surface. Des développements de l'équation (II.15) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} k} \quad (II.16)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k q_{max}}$

b- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [183] est basé sur la distribution des adsorbats entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur, les hypothèses suivantes :

- Existence de multi couches adsorbées,
- Pas de phénomène de saturation,
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées,
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

L'équation de Freundlich est la suivante :

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (II.17)$$

D'où :

q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

k : est la constante de Freundlich (L/g),

n : est une constante comprise entre 0 et 1 et C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L). Les paramètres k et n sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln q_e = k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (II.18)$$

c- Modèle de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation II.19) suppose que

l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich [184].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T C_e) = B \ln A + B \ln C_e \quad (II.19)$$

b_T et A_T : constantes de l'isotherme de Temkin

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

C_e (mg.L⁻¹) : concentration à l'équilibre et T (K) : température absolue

II.12.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés. Nous avons adopté deux modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), modèle de pseudo-second-ordre (PSO).

a- Le modèle de pseudo premier ordre

L'expression est donnée par Lagergren[185] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t) \quad (II.20)$$

D'Où :

K : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption de BM et IC en (min⁻¹).

q_e : Quantité de BM et IC adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité de BM et IC adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-Kt}) \quad (II.21)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes).

b- Le modèle de pseudo-second-ordre :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante[186]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (II.22)$$

D'Où :

k : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en (g/mg/min).

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

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration on obtient : $q_t = 1 - \frac{1}{kq_e t + 1}$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

$h = kq_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k et q_e

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

II.13 LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

L'effet de température sur l'adsorption de BM et IC, nous permet d'accéder au paramètre thermodynamique, pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations de Van't Hoff[187] :

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (II.23)$$

$$K_D = \frac{C_s}{C_e} \quad (II.24)$$

$$\log \left[\frac{q_e * 1000}{C_e} \right] = - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} \quad (II.25)$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits.

A partir du graphe $\log (q_e * 1000 / C_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ}{2,303R}$ et

d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{2,303R}$. L'énergie libre de Gibbs peut être calculée pour chaque

température à partir de la relation suivante : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

Références

- [1] M. Barkat, S. Chegrouche, A. Mellah, B. Bensmain, D. Nibou, M. Boufatit, Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4 (2014) 210.
- [2] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck Supérieur, 2003.
- [3] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC press, 2011.
- [4] H.K. Kim, Y.H. Choi, R. Verpoorte, NMR-based metabolomic analysis of plants, *nature protocols*, 5 (2010) 536.
- [5] S. Pandharipande, H. Makode, Separation of oil and pectin from orange peel and study of effect of pH of extracting medium on the yield of pectin, *Journal of Engineering Research and Studies*, 3 (2012) 06-09.
- [6] M.Y. Sayah, R. Chabir, E. Nadia, F. Chahdi, H. Touzani, F. Errachidi, Comparative Study on Pectin Yield According To the State of the Orange Peels and Acids Used, *Int J Innov Res Sci Eng Technol*, 3 (2014) 15658-15665.
- [7] M. Kratchanova, E. Pavlova, I. Panchev, The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin, *Carbohydrate polymers*, 56 (2004) 181-185.
- [8] O. Hrabovska, H. Pastukh, O. Demenyuk, V. Miroshnyk, T. Halatenko, A. Babii, A. Dobrydnuk, Kinetics of hydrolysis-extraction of pectin substances from the potato raw materials, *Ukrainian food journal*, (2015) 596-604.
- [9] C.A. Diaz-Cruz, C. Regalado-Gonzalez, E. Morales-Sanchez, G. Velazquez, E. Gonzalez-Jasso, S.L. Amaya-Llano, Thermal inactivation kinetics of partially purified mango pectin methylesterase, *Food Science and Technology (Campinas)*, 36 (2016) 282-285.
- [10] H.C.R. Fertoni, A. Scabio, M.H.C. Schemin, E.B.B. Carneiro, A. Nogueira, G. Wosiacki, Influence of acid concentration on extraction and quality of apple pomace pectin, *Semina: Ciências Agrárias*, 27 (2006) 599-612.
- [11] N. Ptichkina, O. Markina, G. Romyantseva, Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes, *Food hydrocolloids*, 22 (2008) 192-195.
- [12] M.T. Iglesias, J.E. Lozano, Extraction and characterization of sunflower pectin, *Journal of Food Engineering*, 62 (2004) 215-223.
- [13] Y. Zouambia, K.Y. Ettoumi, M. Krea, N. Moulai-Mostefa, A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 480-

487.

- [14] I.M. Silva, L.V. Gonzaga, E.R. Amante, R.F. Teófilo, M.M. Ferreira, R.D. Amboni, Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* flavicarpa) with citric acid by using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 5561-5566.
- [15] M. Gee, E.A. McComb, R.M. McCready, A method for the characterization of pectic substances in some fruit and sugar-beet marcs, *Journal of Food Science*, 23 (1958) 72-75.
- [16] A.P.H. Association, A.W.W. Association, W.P.C. Federation, W.E. Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association., 1965.
- [17] B. Bolto, J. Gregory, Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water research*, 41 (2007) 2301-2324.
- [18] Y. Zouambia, N. Moulai-Mostefa, M. Krea, Structural characterization and surface activity of hydrophobically functionalized extracted pectins, *Carbohydrate polymers*, 78 (2009) 841-846.
- [19] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 439-448.
- [20] M. Pansu, J. Gautheyrou, *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [21] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical engineering journal*, 211 (2012) 310-317.
- [22] A.P. Vieira, S.A. Santana, C.W. Bezerra, H.A. Silva, J.A. Chaves, J.C. de Melo, E.C. da Silva Filho, C. Airoidi, Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1272-1278.
- [23] S.M. de Oliveira Brito, H.M.C. Andrade, L.F. Soares, R.P. de Azevedo, Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 84-92.
- [24] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 281 (2011) 226-233.
- [25] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant

green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112-122.

[26] A. Alkaim, A. Aljeboree, N. Alrazaq, S. Baqir, F. Hussein, A. Lilo, Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (2014).

[27] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 387-395.

[28] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the chemical society (resumed)*, (1960) 3973-3993.

[29] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 1100-1107.

[30] M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, (1940).

[31] E. Lagergren, P. Over, Comparing interactive information retrieval systems across sites: The TREC-6 interactive track matrix experiment, in: *Proceedings of the 21st annual international ACM SIGIR conference on Research and development in information retrieval*, ACM, 1998, pp. 164-172.

[32] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.

[33] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *Journal of colloid and interface science*, 292 (2005) 354-362.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 CARACTERISATION DES PRODUITS VALORISES

III.1.1 Les huiles essentielles d'oranges

III.1.1.1 Rendement et paramètres organoleptiques

Nous avons obtenu une quantité réduite en huiles (figure III.1) estimée à environ 26 grammes et étant donné que la masse initialement pesée de déchets d'oranges (moelles et pelures) correspond à 793.73 grammes, cela correspondra à un rendement en l'extraction correspond à 3.3% (m/m).



Figure III. 1 : L'huile essentielle d'orange.

La quantité obtenue corrobore les résultats des travaux cités dans la littérature [188, 189] qui indique que le rendement en huile essentielle extraite à partir des écorces d'oranges et d'agrumes peut atteindre des valeurs comprises entre 3.02 et 3.08 %.

Pour les paramètres organoleptiques des huiles extraites représentées dans le tableau III.1 qui résume les différentes caractéristiques enregistrées. Les mêmes caractéristiques ont été rapporté par d'autres études pour les huiles essentielles extraites des oranges [189, 190].

Tableau III. 1: Paramètres organoleptiques de l'huile essentielle extraite.

Paramètres organoleptiques	Huile essentielle extraite
Couleur	Jaunâtre
Aspect	Liquide
Odeur	De zeste d'orange très forte.

III.1.1.2 Indice de réfraction

Les écorces d'oranges sont très riches en limonène [12, 188] et constituent presque plus de 70 % des terpènes totaux[191]. Un caractère particulier du limonène est que chaque énantiomère de limonène à une odeur spéciale : le (+)-limonène à une odeur d'orange très forte par contre le (-)-limonène à une odeur de menthe verte.

Une fois isolée et lors de la détermination des paramètres organoleptiques on constate une odeur de zeste d'orange très forte de l'huile extraite dénotant une forte présence de l'énantiomère (+)-limonène. Une vérification de la présence de cet énantiomère dans cette huile se fait par la mesure de l'indice de réfraction qui d'après les travaux publiés [190, 192, 193] vaut $n_D=1.47$. Dans ce travail le n_D mesuré est de 1.470 à 24°C ce qui confirme que le limonène présent dans notre extrait est bien le (+)-limonène.

III.1.2 La pectine extraite

III.1.2.1 Aspect et paramètres physico chimique

Les pectines extraite à partir du résidu obtenu après l'hydrodistillation, présente un certain degré de coloration (beige très claire). La figure III.2 (a-b) représente la pectine sous forme de gel avant séchage et la poudre de pectine obtenue après séchage et broyage.

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de la pectine extraite sont reportés dans le Tableau III.2.

Le rendement de l'extraction obtenu à partir de déchets d'oranges de N'GAOUS est d'environ 16,32% (m/m), des travaux récents ont montré que l'extraction de la pectine de nouvelles matières premières est impactée par les différentes conditions opératoires utilisées en effet elles influencent le rendement et la qualité du produit final par exemple comme l'extraction par micro-onde et ultrason [97, 194-196].

D'après les études de Zouambia[53], Ivan [197], Marin [198] et Wang [9] ainsi que Liu [199] et Kratchanova[92] les écorces d'oranges peuvent être classés parmi les biomasses les plus riches en pectine avec des teneurs variant de 0.22 à 23.02 % allant jusqu'à des teneurs de 24 % donc nous constatons bien que notre rendement en pectine se situ dans l'intervalle.

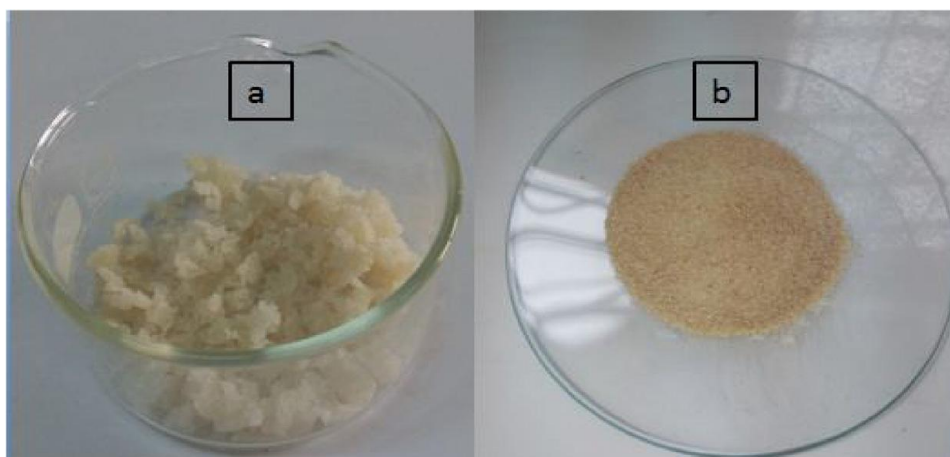


Figure III. 2 : Pectine extraite (a) gel forme (b) pectine en poudre

Tableau III. 2:Caractérisation de la pectine

Paramètres	Résultats
Rendement (%)	16.32%
Taux d'humidité (%)	10.0 %
Taux de cendres (%)	2.28%
Degré d'estérification DE (%)	65.21%
Methoxy MeO (%)	10.64%

Les taux d'humidité et des cendres sont respectivement de 10% et de 2,28%, et ces valeurs se situent dans la fourchette des résultats rapportés dans différentes sources[53, 198, 200], quant au degré d'estérification mesuré qui est de 65,21%, il confirme que les pectines extraites appartiennent à la classe des pectines fortement méthylées (DE> 50%) [69] avec un pourcentage de methoxy de 10,64%.

Kar [201] a rapporté que le degré d'estérification ainsi que le taux de methoxy des pectines extraites à partir des oranges dans un milieu acide HCl chaud sont de 74.30% et 12.15% respectivement. Une autre étude de Zouambia[53] a rapporté que le (DE) de pectine extraite de citrange et ce en utilisant deux méthodes de chauffage: la méthode conventionnelle et l'induction électromagnétique sont de 62,5% et 61,0% avec 10,2% et 09,95% de pourcentage de methoxy (MeO) respectivement.

III.1.2.2Analyse par spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier

Le spectre FTIR de la pectine extraite dans la gamme 400-4000 cm^{-1} a été effectué afin d'obtenir des indications sur la nature des fonctions caractérisant cette pectine extraite

des déchets d'oranges de N'GAOUS dans des conditions d'extraction optimales (pH de 1,5, température 80-82 ° C chauffage pendant 60 min), le spectre obtenu est présenté sur la figure III.3.

- Nous observons un pic à 3440 cm^{-1} qui correspondrait aux groupes hydroxydes dus aux liaisons hydrogène.
- Un autre pic à environ 2930-2850 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence des groupes CH_3 .
- Le 1740 cm^{-1} serait généré exclusivement par le groupe carbométhoxy.
- Le pic à environ 1630 cm^{-1} caractéristique des ions carboxyle ($-\text{COO}^-$) d'élongation asymétrique
- Mais le pic à 1450 cm^{-1} correspond à une élongation symétrique des ions carboxyle.
- La bande entre 900 et 1300 cm^{-1} correspondant aux groupes δ (C-C-O) et δ (C-O-C) combinés avec d'autres groupes tels que: δ (C-OH), δ (C-C), δ (C-H) est caractéristique des substances pectiques « the fingerprint » (« empreinte digitale » des polysaccharides).

La similarité des groupes fonctionnels apparaissant sur nos spectres FTIR de la pectine extraite avec ceux rapportés par différents auteurs [201-203] confirme la nature de notre produit extrait à partir de déchets d'orange N'GAOUS qui est la pectine.

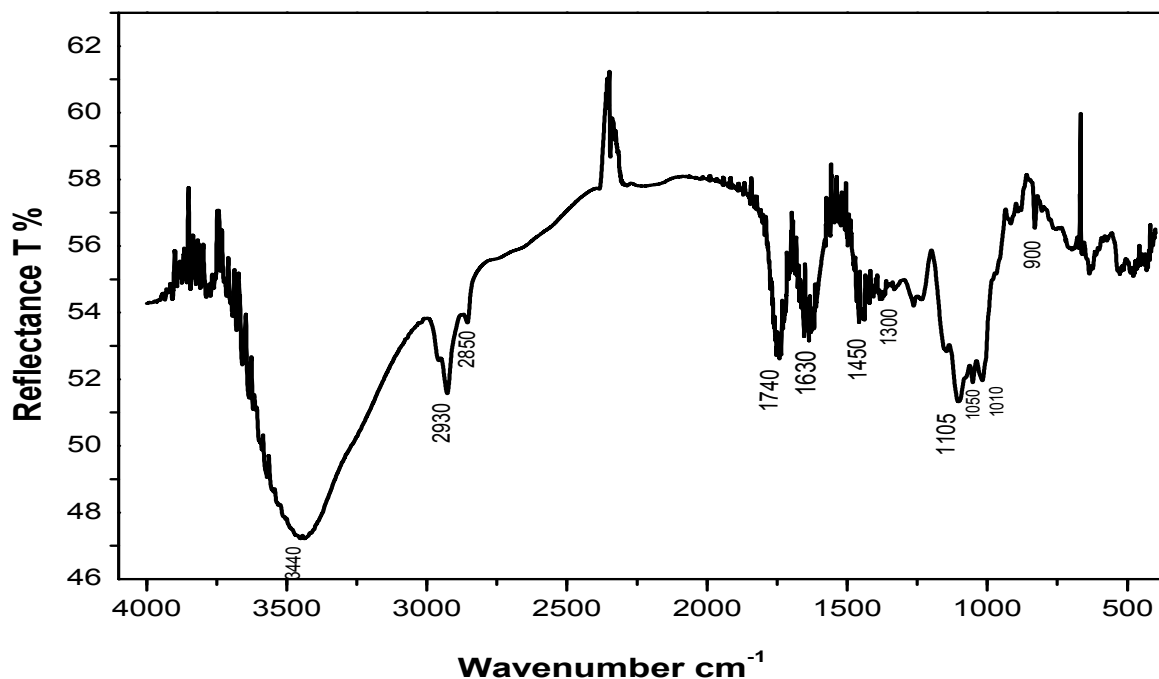


Figure III. 3:Analyse par spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier FTIR de la pectine

III.1.2.3Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire RMN

Nous rappelons que pour les besoins d'analyse, 15 mg/ml d'échantillon de pectine a été dissous dans le DMSO ((CD₃)₂SO) deutéré, le spectre RMN H¹ proton a été enregistré à 40°Cet représenté dans la figure III.4.

En effet le spectre révèle que la majorité des déplacements chimiques des protons anomériques apparaissent de 4 jusqu'à 5.5 ppm [204], de plus, les signaux de protons anomériques δ 3.7 et δ 3.8 ppm sont attribués au proton H-4 et H-5 de α-1,4 Galacturonanes, un autre déplacement est observé à δ 4.11 ppm attribué à H-2 de β-1,4 Galactanes [205].

Pour δ 3.9 ppm, il correspond à H-2 de α-1,2 Rhamnopyranose[206], donc les signaux δ 3.8 et 4.0 ainsi que 4.4 ppm sont attribués à H-2 jusqu'à H-4 de (1-4)αGalacturonic acide [207]. En observant le spectre RMN proton de la pectine en remarque deux autres intenses pics au δ 2.50 ppm et 3.33 ppm, ils représentent le pic du solvant DMSO ainsi que de l'eau présent dans l'échantillon respectivement. Ainsi les résultats obtenus comparée avec ceux de la littérature ont démontrés que le produit récupéré à partir des déchets d'oranges et un polysaccharide pectique.

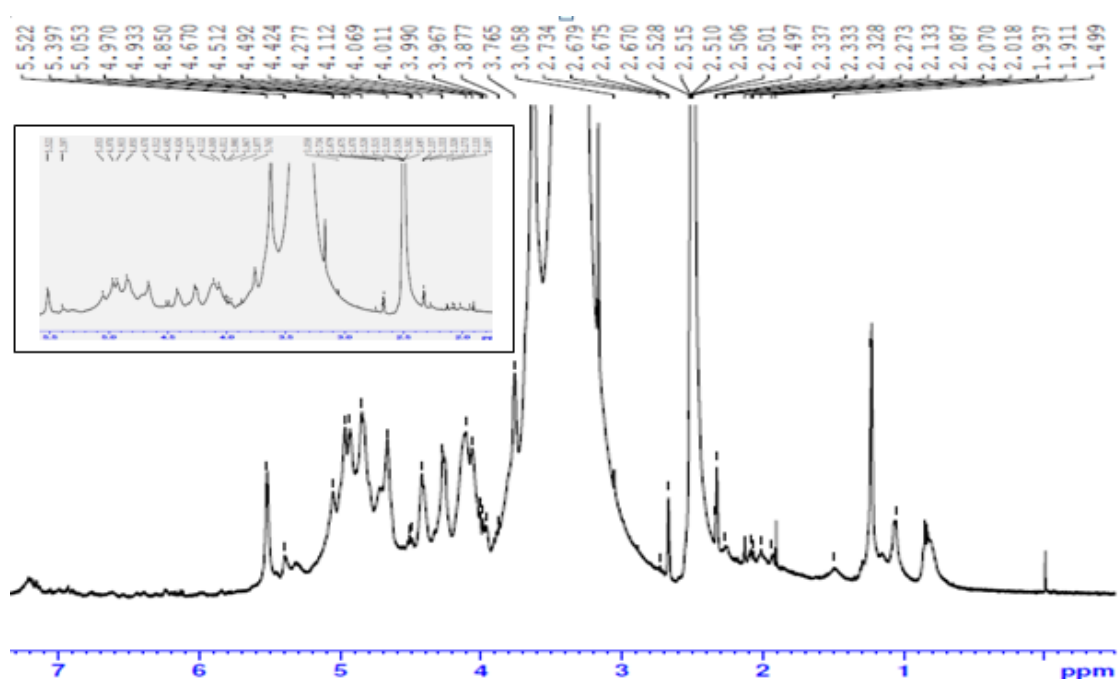


Figure III. 4 : Spectre RMN de la pectine extraite

III.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.5 représente le diffractogramme de la pectine extraite, elle montre une partie cristalline par la présence de quelques signaux et une partie majoritaire amorphe caractérisé par une structure irrégulière ou aléatoire des atomes dans l'échantillon ce qui est le cas pour plusieurs échantillons pectiques cités dans d'autres études [208-211].

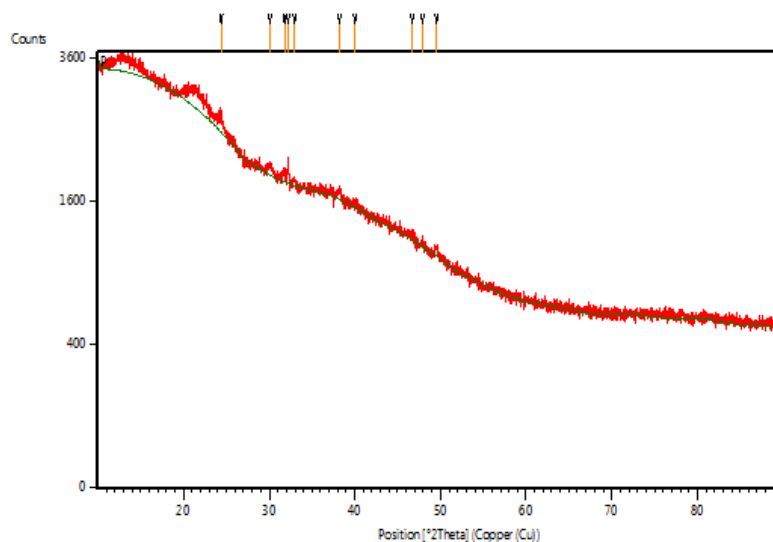


Figure III. 5: Diffractogramme de la pectine extraite DRX

III.1.3 Caractérisations de l'adsorbant (DT)

III.1.3.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de l'adsorbant DT après extraction de la pectine, sa structure a été observée par la technique de la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier. Le spectre obtenu correspondant à la matière première est présenté à la figure III.6.

- Le spectre montre une bande d'environ 3400 cm^{-1} caractéristique des groupes hydroxyles due aux liaisons hydrogène.
- La liaison $2929\text{-}2847\text{ cm}^{-1}$ représente les vibrations d'élongation C-H aliphatiques. Dans la région de $2000\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$, le pic à 1742 cm^{-1} indique la présence de vibrations d'allongement C = O.
- Environ 1630 cm^{-1} , c'est le lien N-H d'une amine ou d'un amide.
- Les pics de $1461\text{ à }1079\text{ cm}^{-1}$ sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, d'un éther, d'un acide carboxylique ou d'un alcool. Des pics similaires sont observés par Khormaei ainsi que Suantak[212, 213].
- Les bandes enregistrées à $725\text{ et }628\text{ cm}^{-1}$ sont le résultat de la déformation du C-H aromatique disubstitué ou trisubstitué.
- Les bandes vers 510 cm^{-1} peuvent être dues à l'allongement de la liaison C-Br.

Ces résultats montrent clairement que les groupements fonctionnels incluant les groupes carboxyliques et hydroxyles contribuent à l'adsorption des ions des colorants.

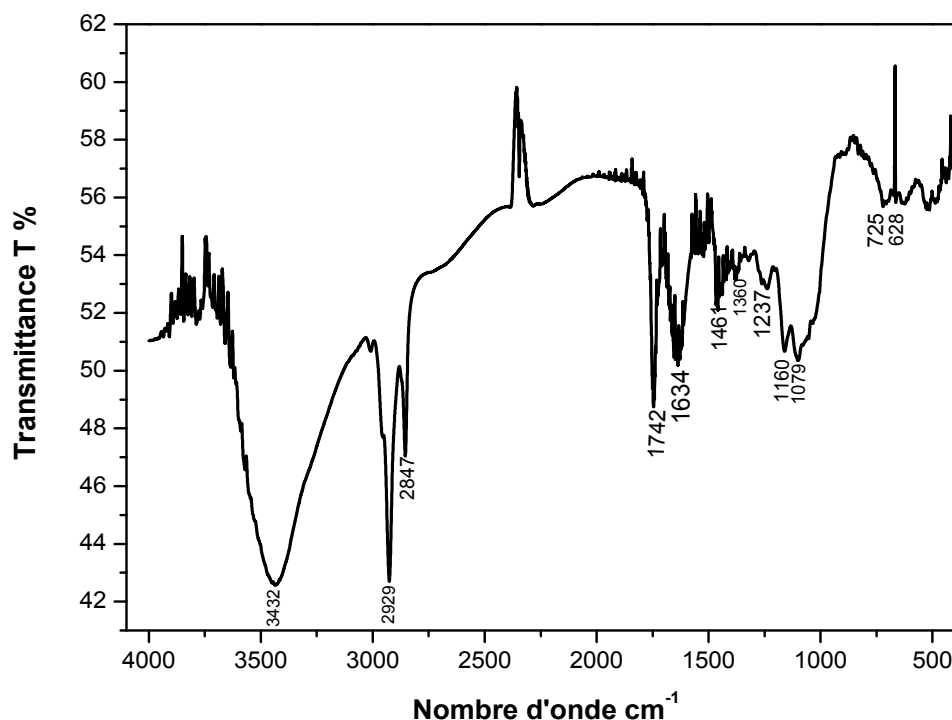


Figure III. 6 : Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier FTIR de l'adsorbant DT

III.1.3.2 Le pH d'équilibre et point de charge zéro

Dans la figure III.7, il a été rapporté la différence des valeurs (pH final-pH initial) en fonction du pH initial pour l'adsorbant (DT) à partir duquel le pH_{pzc} est déduit.

Le pH d'équilibre obtenu était de 4.70, l'inspection des résultats montre que la valeur pH_{pzc} du matériau est de 4,56, ces résultats montrent que les deux valeurs sont de même ordre de grandeur. Donc les écorces d'orange ont une surface de caractère acide ce qui est en accord avec les résultats de Contreras [214] qui a rapporté une valeur de pH d'équilibre égale à 4.98 et une valeur de point de charge nul égale à 3.5 des écorces d'oranges (caractère acide de la surface). Dans une autre étude de Romero-Cano [215], il rapporte qu'avec des écorces d'oranges brutes et aussi avec des écorces d'oranges traités chimiquement par un acide citrique, les valeurs de pH pzc (point de charge nul) acides de 4.5 et 3.2 respectivement pour les deux supports utilisés. On pourra citer également Nascimento[216] qui a obtenu une valeur acide aussi concernant le pH_{pzc} avec 3.9 pour des écorces d'oranges brutes.

Il est évident que cette valeur est inférieure au pH neutre ($\text{pH} = 7$) du à la probabilité de la présence des groupements fonctionnels ionisables à la surface de l'échantillon suite au traitement par l'acide chlorhydrique.

A un pH supérieur à 4,56, la surface du matériau DT est chargée négativement ce qui favoriserait l'adsorption des polluants cationiques, par contre lorsque le pH de la solution diminue, le nombre de charges positives augmente et la surface du matériau devient chargée positivement favorisant ainsi l'adsorption des polluants de charge négative.

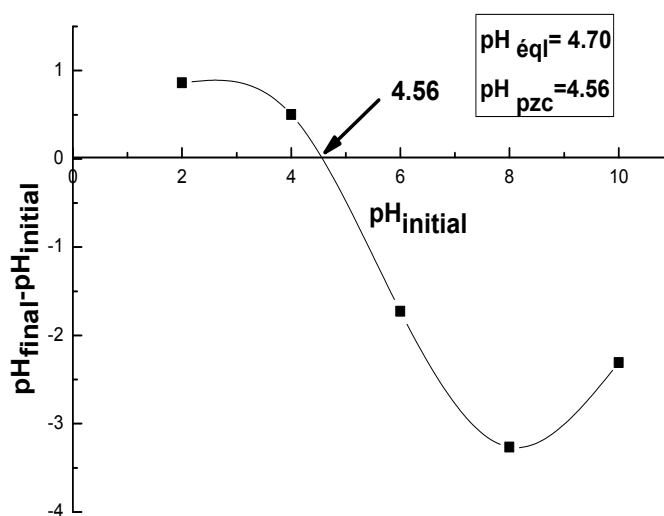


Figure III. 7 : point de charge nulle du matériau DT.

III.2 ELIMINATION DE LA TURBIDITE PAR LA PECTINE

III.2.1 Effet du pH initial sur l'élimination de la turbidité

Des paramètres externes tels la nature et le type du coagulant, le dosage, le temps d'agitation [217-220] et le pH de la solution ont un impact certain sur le procédé de coagulation floculation [221], vitesse d'agitation et la température.

Dans le cas de notre étude, nous avons assigné une valeur de 500 NTU à la turbidité initiale des solutions synthétiques et ce lors de l'étude l'effet du pH sur les taux d'abattement.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8.

Nous constatons bien que le pH ait une influence certaine sur l'élimination de la turbidité : on observe que le taux d'abattement obtenu est meilleur aux pHs acides comparé à

celui obtenu aux pHs basiques où il une diminution est observée.

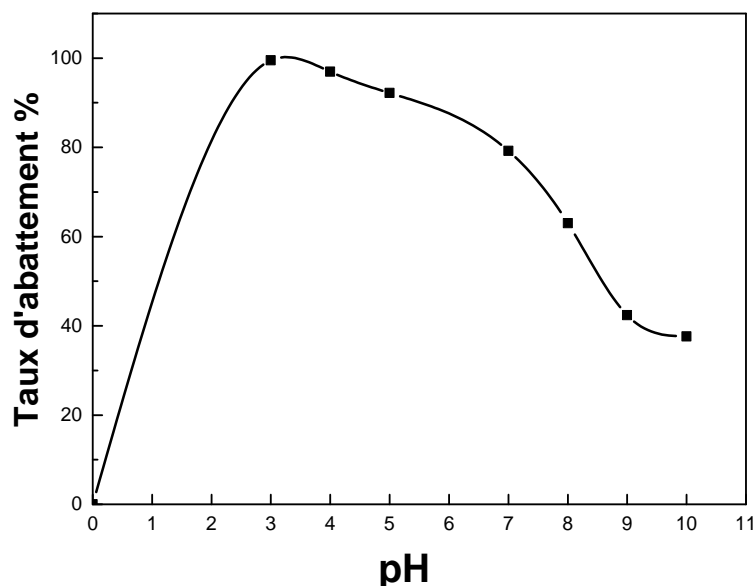


Figure III. 8: Effet du pH sur les taux d'élimination de la turbidité

Il est apparent que pour un pH = 3, on observe une réduction de la turbidité de 500 NTU à 1,89 NTU correspondant à un taux de 99,6% d'abattement, ceci peut être interprété par le fait qu'à des pH acides, les particules de bentonite sont chargées positivement de sorte que les collisions entre le groupe COO^- et la bentonite (+) seront favorisées ainsi que le pontage entre les particules et par la suite la formation des floccs et leur décantation.

Belbahloul[72] a rapporté que l'extrait de pectine d'*Opuntia Ficus Indica* était un flocculant efficace pour l'élimination de la turbidité à un pH acide. Selon Yokoi[61], l'activité de floculation de la pectine était meilleure dans la suspension de kaolin à pH 3 et cette activité diminue avec l'augmentation du pH.

III.2.2 Effet de la dose de pectine

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la dose pectine sur la turbidité résiduelle des solutions synthétiques de bentonites. Sur la figure III.9. est représentée la turbidité résiduelle de l'eau synthétique de bentonite en fonction de différentes doses d'extrait de pectine.

À partir de cette figure, on peut voir que la clarification de la solution est atteinte après environ une durée de 30 minutes de décantation. La turbidité résiduelle atteint une valeur minimale et appréciable de 1,62 NTU correspondant à une dose en pectine utilisée de 6 mg/l. et il est clair que la réduction de la turbidité est quasi totale. Pour cette dose, les particules

cationiques de la bentonite sont attirées électrostatiquement par les groupements anioniques COO^- de la pectine, ce qui engendre la neutralisation complète des charges anioniques ; la réduction de la turbidité atteint le maximum.

L'effet du dosage de la pectine dans l'élimination de la turbidité a été rapporté dans la littérature[222, 223]. A des doses inférieures à 6 mg/l, l'efficacité de la pectine diminue, ce qui peut être justifié par le fait que cette dose n'est pas suffisante pour lier toutes les particules de la bentonite. Cependant, au-delà de la dose de 6 mg/l, la déstabilisation de la solution en question commence à se produire ; cette déstabilisation est provoquée par le surdosage de la pectine en solution, de sorte que les groupes COO^- prédominants provoquent une répulsion entre les particules présentes dans la solution (particules de même charge).

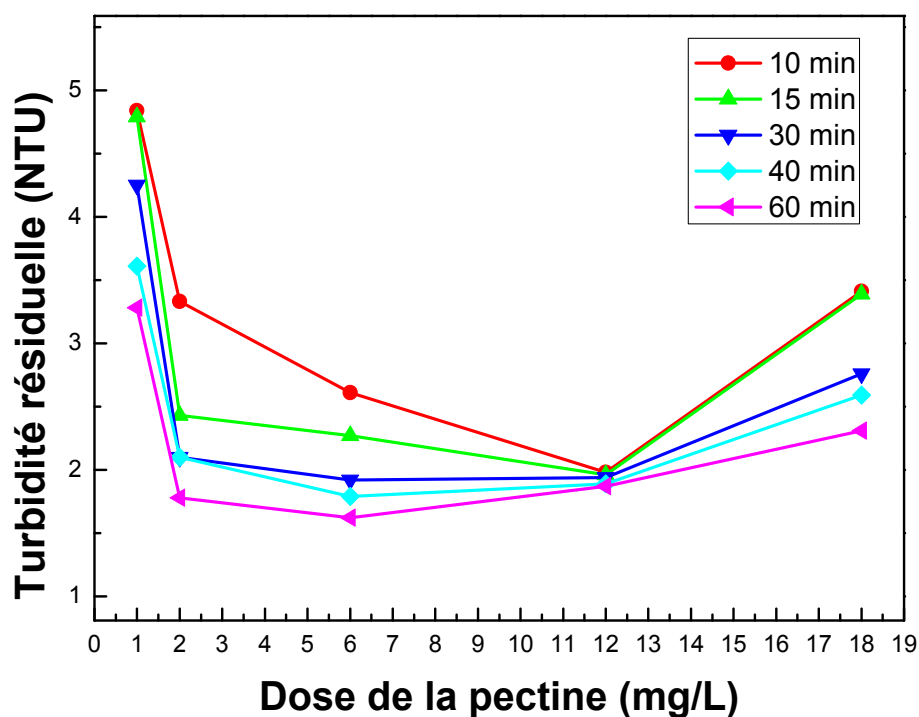


Figure III. 9: Effet de la dose sur l'élimination de la turbidité à pH=3

III.3 APPLICATION DE LA PECTINE DANS LE CONDITIONNEMENT ET LA DESHYDRATATION DES BOUES DE STEP DE BOUIRA

III.3.1 Caractérisation de la boue de STEP de Bouira et Aspect des gâteaux obtenus

Le tableau III.3 représente les différentes valeurs de la caractérisation de la boue de STEP de Bouira obtenues. On remarque que la boue utilisée est caractérisé par une siccité

faible de 4.8 à 5.7 % seulement, cette valeur est similaire à celle obtenue par Zemmouri[112] avec des boues issues de la station d'épuration de Beni- Messous qui est de 3.22%,notant que la siccité des boues liquides issues des station d'épuration urbaine ne doit pas dépasser les 10 %[224]. On remarque ainsi une valeur de la résistance spécifique à la filtration(RSF) très importante de $1.52 \cdot 10^{13}$ m/kg, Cette valeur de RSF obtenue est à comparer avec celle obtenue par Pambou[225] pour le cas d'une boue brute ou il obtenu des valeurs identiques et de même ordre de grandeurs.

Tableau III. 3 : Caractérisations de la boue brute de STEP de Bouira

Paramètres	Valeur
Ph	6-7
Matières sèches (MS)	3-4.5 g par 100ml
Teneur en matières volatiles (MV)	2-2.4 %
La siccité	4.8% -5.7%
RSF	$1.52 * 10^{13}$ m/kg
MV/MS	53.33 %- 66%

Le rapport MV/MS est un rapport très important car il permet de connaître la nature de la boue étudiée. Si ce dernier est entre 50 et 70%, on peut considérer la boue de caractère organique donc le polymère qui convient dans ce cas est de type cationique, par contre si il est compris entre 30 et 35% la boue est prédominante de matières minérales et l'utilisation de polymère anionique s'imposerait. Dans notre cas et après avoir calculé le rapport MV/MS on à trouver un taux compris entre 53.33% et 66%, cela nous mène à une conclusion que la boue est fortement organique et nos valeurs obtenues se situent dans la gamme couramment rencontrée pour les boues mixtes [226, 227].

Les gâteaux obtenus après filtration par cellule de filtration sous pression sont regroupés dans la figure III.10 la boue brute est de nature pâteuse liquide se décolle difficilement du papier filtre, par contre les deux gâteaux conditionnés par le NF 102 et AF 400 sont moins pâteux et moins liquide avec un aspect finement granulés.

Les gâteaux conditionnés avec le SUPERFLOC 8396 et avec la pectine protonée montre un aspect plus déshydraté et tend à être presque sec formé par des granules grande et bien claire et décolle facilement du papier filtre.

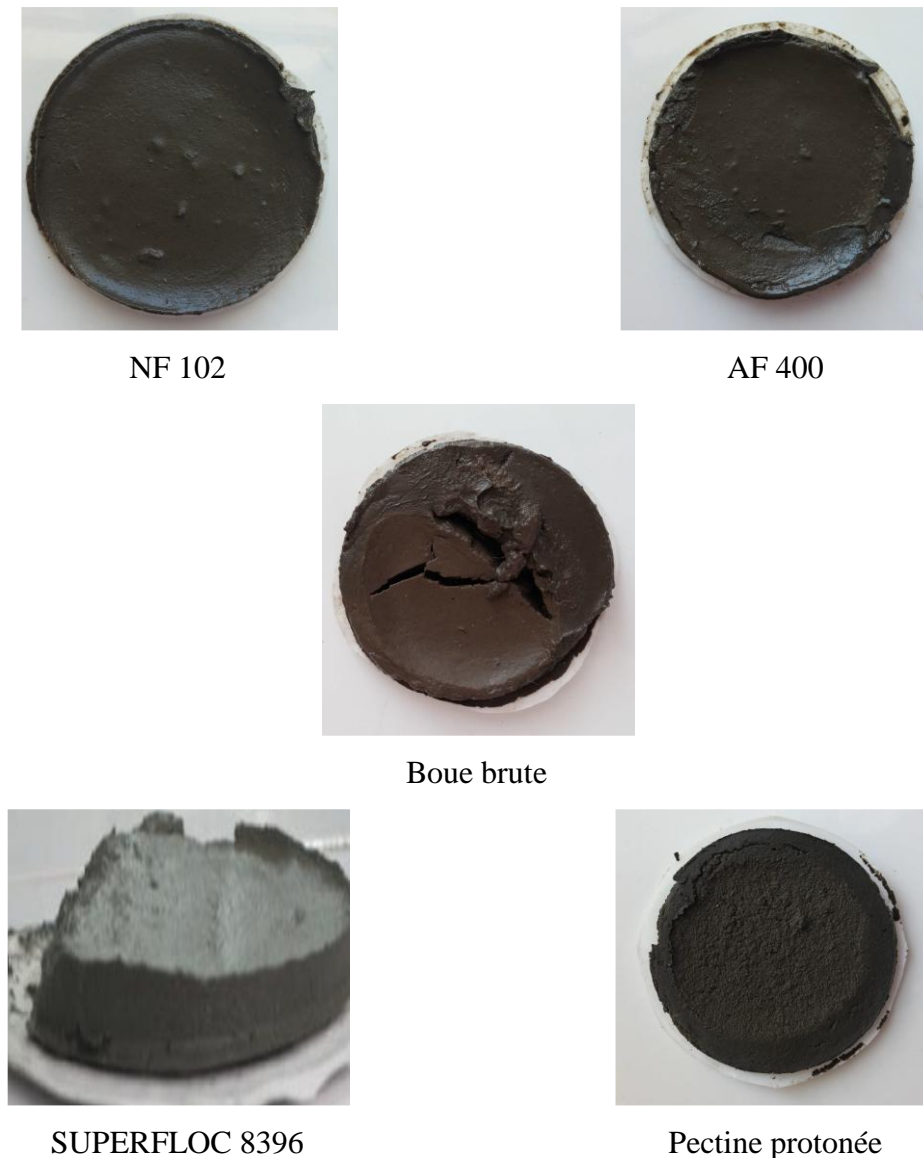


Figure III. 10 : Photos des gâteaux récupérés après filtration sous pression

III.3.2 Influence de la dose du flocculant sur le volume du filtrat

En ajoutant le flocculant et après agitation, la première observation à l'œil nu est l'absence presque totale des floccs donc on affaire à une mauvaise floculation (presque la même consistance de la boue brute) dans les béchers qui contiennent le AF400 (anionique) et le NF102 (non-ionique). Par contre, dans les béchers qui contiennent le SUPERFLOC 8396(cationique) et celui conditionné avec la pectine protonée on a constaté une bonne formation des floccs.

On met les échantillons dans le filtre presse, après observation et prélèvement des volumes des filtrats chaque deux minutes, nous avons obtenu les courbes illustrée dans la figure III.11.

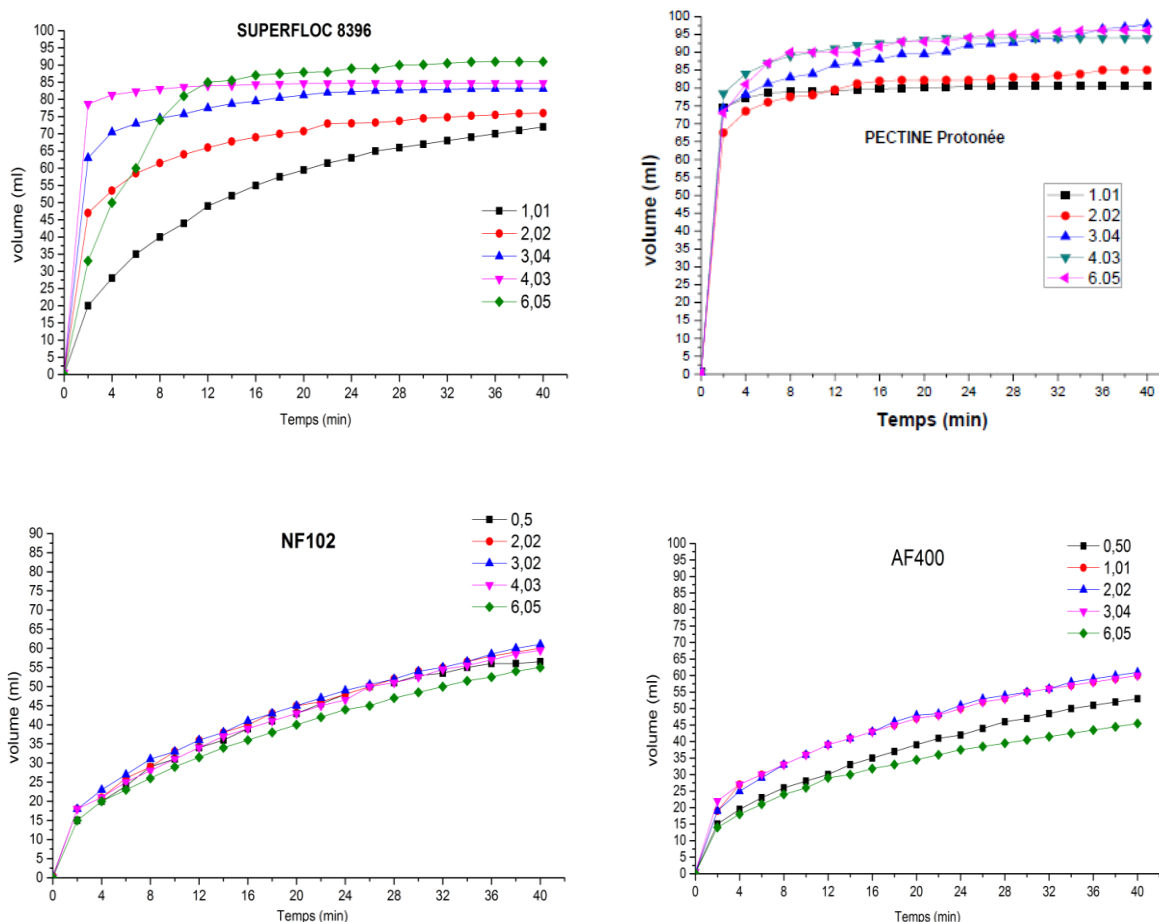


Figure III. 11 : Evolution du volume de filtrat en fonction du temps pour différentes doses (kg/tonne MS) de flocculants.

En vue de ces résultats, on obtient un volume de filtrat final allant jusqu'à 61ml pour une dose correspondante de 2.02 kg/tonne pour le AF400 et le NF102, et pour le SUPERFLOC 8396, on a eu un volume maximal de 85,75ml correspondant à une dose de 6,05 kg/tonne MS, ainsi le meilleur volume recueilli a été obtenu par la pectine protonée avec une valeur de 97.8 ml pour une dose correspondante de 3.04 kg/tonne MS.

Une augmentation de la dose de polymère engendre une grande altération de la filtration et bloque par conséquent le passage du filtrat à travers le milieu filtrant ceci est causé par la formation d'une pré-couche sur le papier filtre pour le AF400 et NF102. Mais ce n'est pas le cas pour le SUPERFLOC 8396 et la pectine protonée, cela peut être dû au fait que ces deux polymères ont une bonne capacité de retenir la boue et donc empêchent la formation de pré-couche.

Du fait que les polymères les plus efficaces donnant le volume le plus important sans

le SUPERFLOC 8396 et la pectine protonée respectivement, les effets de différents paramètres telle que la dose et la pression sur la RSF ainsi que la siccité des gâteaux obtenus ont été étudiés avec ces deux polymères et comparés avec ceux obtenus à partir de la boue brute.

III.3.3 Effet de la dose sur la Résistance Spécifique a la Filtration RSF

La figure juste après III.12 représente l'effet de la dose du SUPERFLOC 8396 et la pectine protonée sur la Résistance Spécifique à la Filtration, il est bien clair que l'ajout du flocculant diminue la RSF donc le but voulu par cette ajout est atteint cela conduit bien sûr à une bonne déshydratation de la boue.

Le meilleur résultat a été observé avec la pectine protonée pour une dose de 3.04 kg/Tonnes MS, la RSF atteinte est de $0.193 \cdot 10^{13}$ m/kg, au-delà de cette dose la RSF réaugmente, ceci peut être dû au fait que le surdosage du polymère induit à une déstabilisation de la suspension boueuse conduisant ainsi à l'augmentation de la RSF.

Une chute remarquable aussi de la RSF pour la boue conditionnée avec le SUPERFLOC 8396 atteignant une valeur de $0.50 \cdot 10^{13}$ m/kg pour une dose de 6.05 kg/Tonnes MS est observée, ces deux résultats comparés à celui obtenu pour la boue brute avec une RSF de $1.52 \cdot 10^{13}$ m/kg représentent un gain très promoteur en terme de réduction de RSF.

Des résultats semblables ont été obtenus par l'ajout de différents polyélectrolytes synthétiques ou bien naturels, par exemple Zemmouri[112] a obtenu des valeurs de RSF de $0.634 \cdot 10^{12}$ m/kg et $0.932 \cdot 10^{12}$ m/kg avec le Sed CF802 et le chitosane respectivement à partir d'une boue brute de la STEP de Beni-Messous d'une RSF initiale de $6.78 \cdot 10^{12}$ m/kg.

Une autre étude celle de Betatache[108] qui a travaillé avec une boue prise de la même STEP de Beni-Messous avec une RSF initiale de $1.03 \cdot 10^{13}$ m/kg, cette dernière a été conditionnée avec des différents polyélectrolytes synthétiques tels le Chimfloc C4346, Sedipur NF 102 et le Sedipur AF 400 ainsi que le jus du cactus *Opuntia Ficus Indica* d'origine Algérien (OFIJ) ; Les résultats obtenus ont montré que la meilleure réduction de la RSF a été attribuée au jus (OFIJ) bio et ce vu sa richesse en groupements fonctionnels, permettant de faciliter le pontage et l'adsorption sur les particules de la boue, la valeur obtenue optimale était de $0.17 \cdot 10^{12}$ m/kg pour une dose de 0.4 g/kg.

Wu Yan [228] a obtenu une RSF de l'ordre de $1.13 \cdot 10^{12}$ m/kg à partir d'une boue brute issue de STEP de Changsha, Hunan, China d'une RSF de $10.40 \cdot 10^{12}$ - $51.3 \cdot 10^{12}$ m/kg en utilisant le charbon de balle de riz modifié par le chlorure de fer. De même Chen Changya[229] a utilisé les cendres volantes du charbon modifiés par l'acide sulfurique pour

conditionner la même boue et il a obtenu une RSF de l'ordre de $4.23 \cdot 10^{11}$ m/kg.

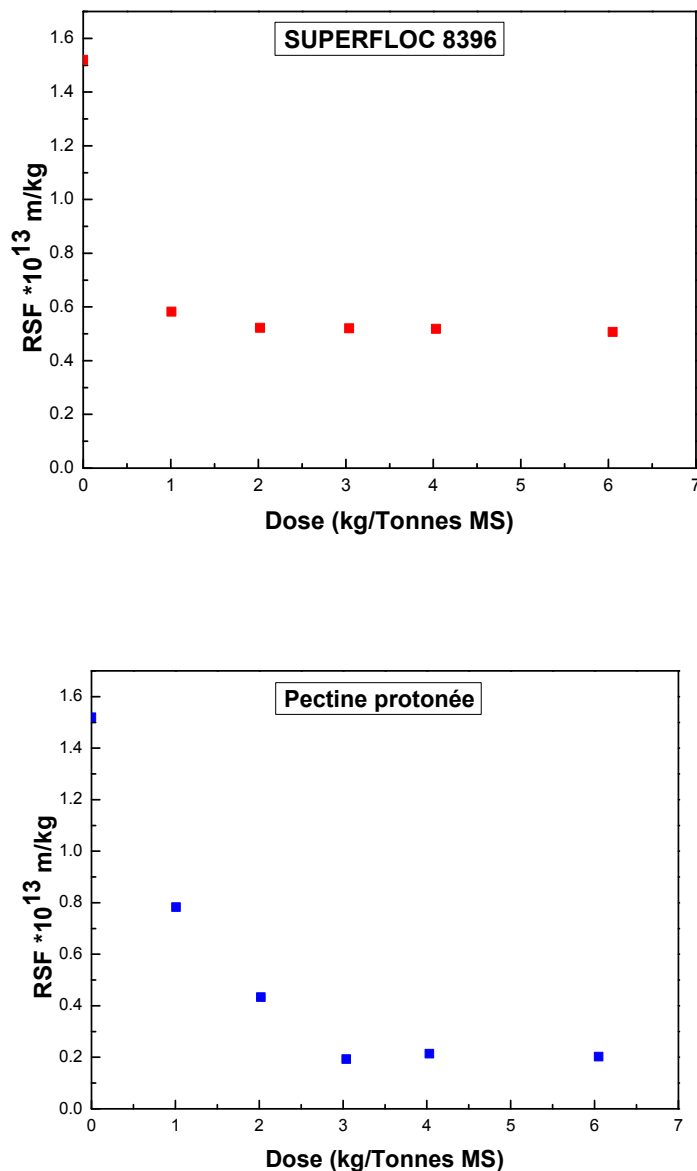


Figure III. 12 : Effet de la dose sur la RSF (pression 0.5 bar)

Les particules de la boue sont connues être chargées positivement ou le plus souvent négativement, les conditionneurs chimiques, souvent avec les charges opposées, sont utilisés pour coaguler les colloïdes des boues par neutralisation des charges en plus de l'adsorption.

Quand les particules d'un conditionneur avec des charges de surface sont introduites dans la suspension boueuse, les interactions entre les différentes particules chargées se produisent soit par neutralisation ou bien par pontage intraparticulaire[230, 231]. Un polymère peut être adsorbé sur la surface d'une particule colloïdale en raison d'une force

chimique (par exemple une liaison chimique due à une charge) ou d'une force physique (par exemple une force de van der Waals), ou des deux. Certaines parties des chaînes de polymères peuvent alors se fixer aux zones libres sur une autre particule en approche pour former des ponts [232].

Donc Le polymère cationique SUPERFLOC8396 et la pectine protonnée chargée positivement s'adsorbent à la surface des particules colloïdales par des liaisons hydrogène formées avec les charges négatives situées à la surface des particules de la boue.

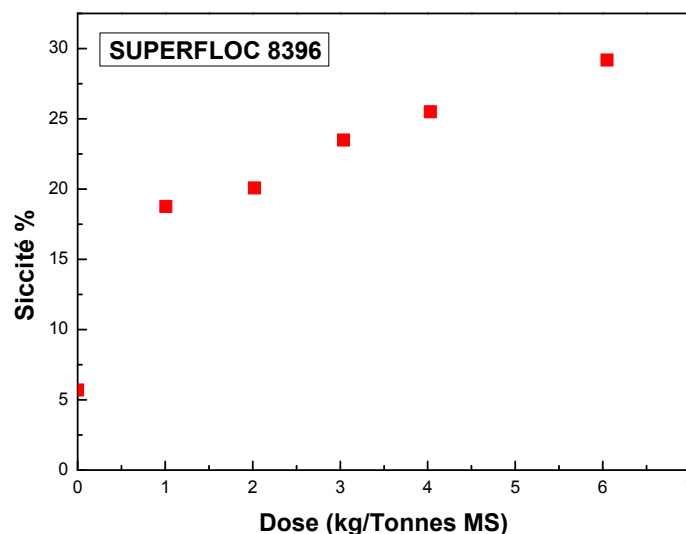
Les interactions électrostatiques attractives entre les segments du SUPERFLOC chargés positivement ainsi que la pectine protonnée, et les sites chargés négativement à la surface des particules favorisent l'adsorption

III.3.4 Effet de la dose sur la siccité

La figure III.13 représente l'évolution de la siccité des gâteaux en fonction de la dose des flocculants ajoutés.

Etant que la siccité initiale de la boue brute était très basse de l'ordre de 4.8 à 5.7 % seulement, et en rappelant notre objectif est d'obtenir des siccités plus importantes, ce qui est le cas avec l'ajout de la pectine protonnée et de même l'ajout du SUPERFLOC nous ont permis d'obtenir des siccités résiduelles de l'ordre de 33.01 % et 29.19 % respectivement pour les mêmes doses qui ont données les RSF les plus faibles 3.04 kg/Tonnes MS et 6.05 kg/Tonnes MS.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zemmouri et Betatache[108, 112].



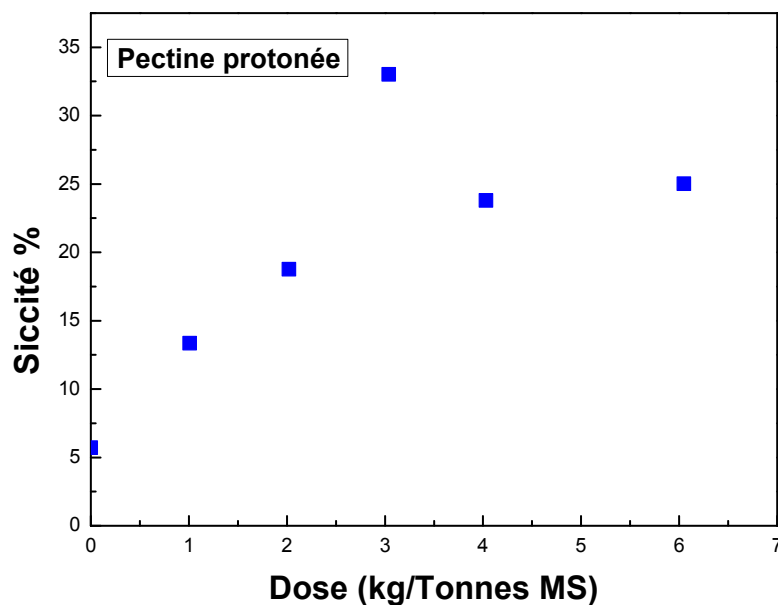


Figure III. 13 : Effet de la dose sur la siccité des gâteaux (pression 0.5 bar).

III.3.5 Effet de la pression sur la RSF et détermination du coefficient de compressibilité (S)

La figure III. 14 montre l'effet de la pression appliquée sur la Résistance Spécifique à la Filtration, d'après la figure en remarque que la RSF la plus faible est obtenue a une pression critique de 0.5 bar pour la boue brute ou bien la boue conditionnée avec le SUPERFLOC 8396 ou celle avec la pectine protonnée.

Le test avec différentes pressions permet de déterminer un paramètre très important caractérisant une boue c'est la compressibilité, les coefficients de compressibilité calculés sont représentés dans le tableau III.4. Les résultats montrent que la boue brute est caractérisé par une forte compressibilité $S=0.902$, ce qui est le cas aussi des boues brutes relevées dans plusieurs études [228, 233]. Ceci est peut-être dû au fait que lors de l'application d'une pression, la boue se comprime et ce qui engendre un chevauchement des particules boueuses et la fermeture des vides entre les particules donc le piégeage de l'eau interstitielle conduisant ainsi à une mauvaise filtrabilité.

Par contre l'ajout du polyélectrolyte le SUPERFLOC 8396 cationique et la pectine protonnée mène à une réduction du coefficient de compressibilité pour atteindre des valeurs de 0.796 et 0.513 respectivement. Cette diminution est due à l'action des polyélectrolytes sur les

particules de la boue en formant des floc volumineux ayant une bonne résistance mécanique à l'écrasement et libère facilement l'eau piégée, donc une bonne filtration de la boue [232].

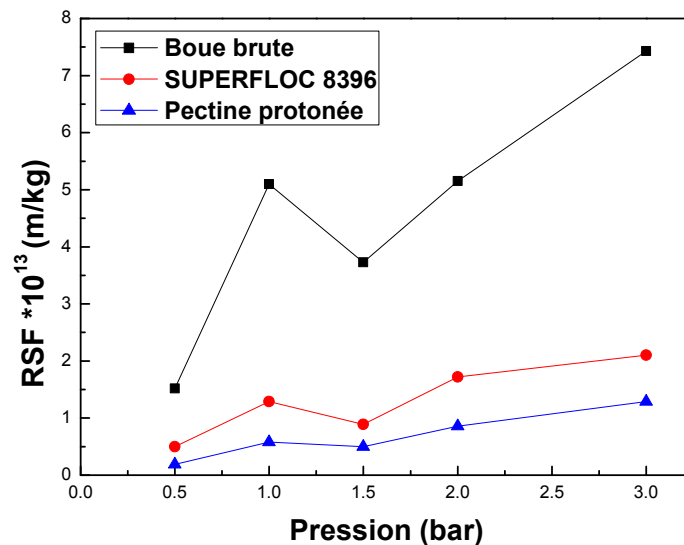


Figure III. 14 : Effet de la pression sur la RSF

Tableau III. 4 : coefficient de compressibilité des gâteaux

Echantillon	Coefficient de compressibilité (S)
Boue brute	0.902
Avec SUPERFLOC 8396	0.796
Avec Pectine protonée	0.513

III.4. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE (BM) ET DE L'INDIGO CARMIN (IC)

Les colorants que nous avons choisis sont le bleu de méthylène BM et l'indigo carmin IC comme sources de pollution de l'eau traitée pour notre étude sur l'efficacité de l'adsorbant « DT » valorisé à partir des déchets d'oranges de l'unité de transformation des fruits en jus N'GAOUS, ce matériau valorisé est récupéré après extraction de l'huile essentielles et la pectine.

III.4.1 Caractéristiques des deux colorants BM et IC

Les structures chimiques des deux colorants le bleu de méthylène BM et l'indigo carmin IC sont représentées dans la figure III.15.

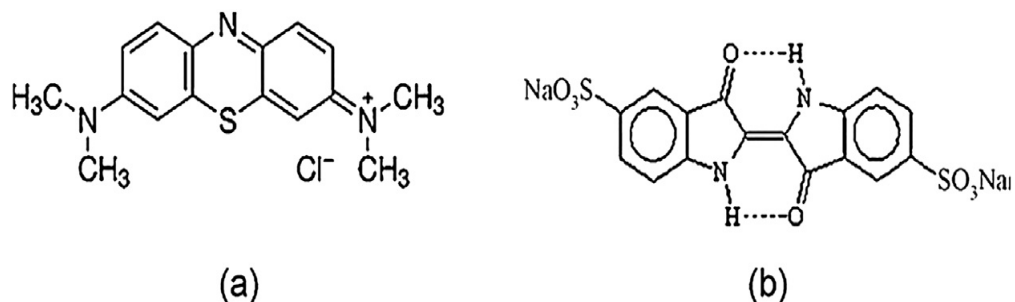


Figure III. 15 : Structure chimique de (a) bleu de méthylène (b) indigo carmin

Les longueurs d'ondes d'adsorption maximales sont déterminées en effectuant un balayage avec le spectrophotomètre UV-Visible direct de 350 nm à 900 nm pour une concentration connue de 10 mg/l pour le BM et de 30 mg/l pour l'indigo carmin IC aux pH naturels des colorants pH (BM)=6.5 , pH (IC)= 3.4.

La figure III.16 illustre la variation de l'absorbance (E) en fonction de la longueur d'onde des deux colorants.



Bleu de méthylène(BM)

Indigo carmin (IC)

Figure III. 16 : Spectres d'adsorption du bleu de méthylène et de l'indigo carmin

D'après la figure en constate que la longueur d'onde maximale correspond à $\lambda_{\max}= 661$ nm pour le bleu de méthylène et à $\lambda_{\max}= 608$ pour l'indigo carmin. L'absorbance sera mesurée à ces deux longueurs pour chaque colorant lors des tests d'adsorption. Les concentrations en colorant seront déterminées par les courbes d'étalonnages dont les droites de régression sont de type $y=0.1515x$ et $y= 0.0452x$ avec des coefficients de corrélations $R^2 =0.999$ et $R^2 =0.993$ respectivement pour le BM et IC.

Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et l'indigo carmin sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III. 5 : Caractéristiques physico-chimiques de BM et IC

Nom usuel	Bleu de méthylène BM	Indigo Carmin
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Masse Molaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$	$466,353 \text{ g.mol}^{-1}$
Nature	Cationique	Anionique
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
Longueur d'onde max λ	661 nm	608 nm

III.4.2 Effet du pH sur l'adsorption

Vu que les colorants sont des composés aromatiques complexes avec différents groupements fonctionnels ainsi que des liaisons insaturées, le pH dans leurs cas influence évidemment sur le potentiel d'ionisation, de même la surface des biosorbants est riche en groupements fonctionnels qui peuvent être modifiés par le pH de la solution du colorant, et ceci en changeant le caractère de la surface (charge positive ou négative) suivant le point de charge nulle du matériau [234].

D'après les résultats obtenus illustrés sur la figure III.17, il peut être conclu qu'à des pH 2 et 4, l'adsorption n'a pas été importante pour le BM, contrairement à des pH de 6,8 et 10. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du $pH_{initial}$, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction et un renforcement des forces électrostatiques entre les cations du colorant et les sites anionique de la surface du support résultant de la déprotonation des groupes fonctionnels[235, 236].

A partir d'une concentration initiale 10 mg/l de bleu de méthylène, la quantité adsorbée maximale variant de 6.95 à 8.72 mg/g à des pH entre 6 et 10.

Pour l'indigo carmin, à une concentration de 30mg/l, la capacité maximale de l'adsorption dans l'intervalle de pH 2 – 4 varie de 10 à 18.21 mg/g avant de décroître à 5.9 mg/g à partir de pH 6.

L'indigo carmin est un colorant anionique (porte la charge négative), et en milieu acide le nombre des H^+ est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations, et les molécules de l'indigo carmin vont être adsorbées par les sites positifs du support.

À pH 2-4 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le colorant anionique. À mesure que le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions de colorant à cause de la répulsion électrostatique. En outre, la faible capacité d'adsorption de l'indigo carmin au pH alcalin est due à la présence des ions OH^- en excès, qui vont être en compétition avec les molécules anioniques de colorant

pour les sites d'adsorption[237].

A la lumière de ces résultats les tests effectués par la suite seront maintenues dans les pH naturels des solutions des colorants qui sont 6.5 pour le bleu de méthylène et 3.4 pour l'indigo carmin.

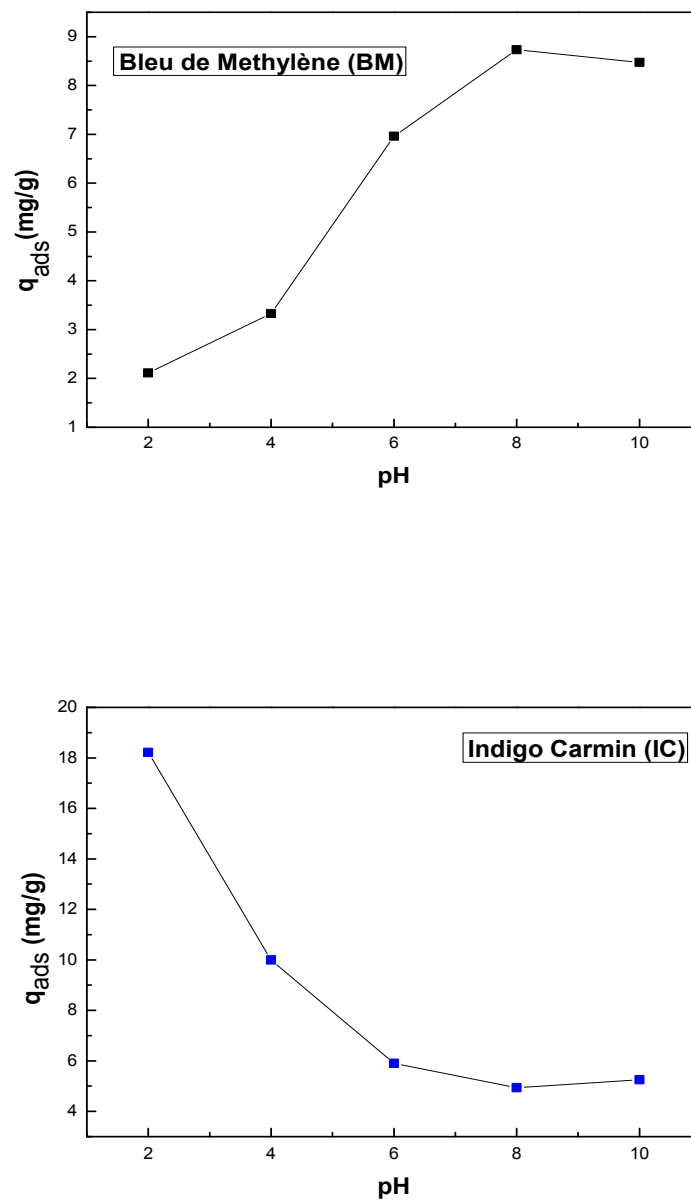
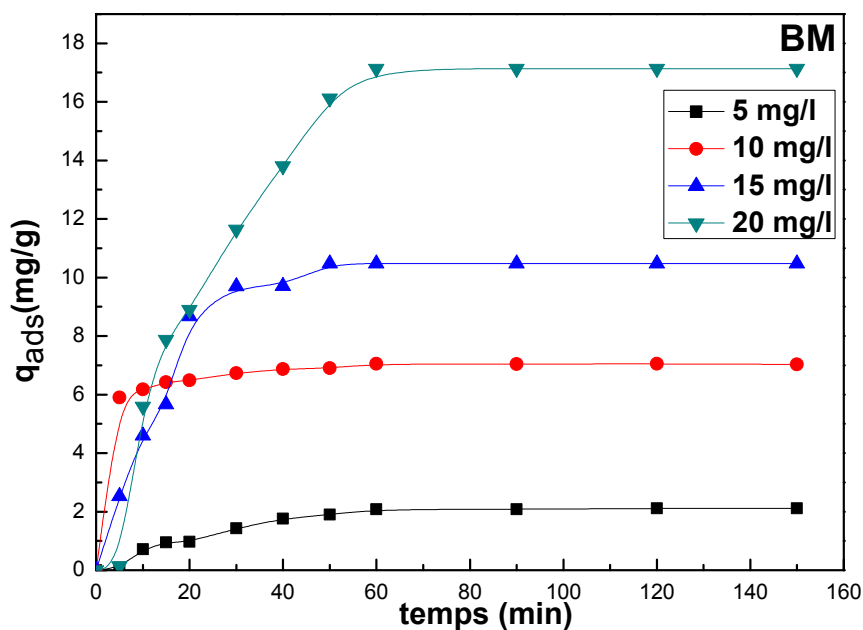


Figure III. 17: L'effet du pH sur la rétention du bleu de méthylène et l'indigo carmin avec DT: $C_{0BM} = 10$ mg/l, $C_{0IC} = 30$ mg/l, $V_{agitation} = 250$ tr/min, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $r = 1$ g/l.

III.4.3 Effet de la concentration

Il a été constaté à partir de la figure III.18, que l'augmentation de la concentration initiale du colorant conduit à une augmentation proportionnelle de la quantité du colorant adsorbée par unité de poids d'adsorbant. L'allure des courbes obtenues est typique et l'adsorption dans ce cas atteint l'équilibre à $t = 60$ min pour le bleu de méthylène, cependant pour l'indigo carmin, l'équilibre est atteint à partir de $t = 50$ min. Donc, les capacités d'adsorption de bio-adsorbant «DT» ont accru avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène et de l'indigo carmin, ce qui implique l'élévation de la quantité adsorbée sur les sites actifs libres, pour une masse constante et des concentrations variables en bleu de méthylène et en indigo carmin.

Les temps d'équilibre dépendent habituellement de la matière première utilisée et du colorant. Alors que Ncibi[238] a trouvé la valeur de 10 minutes comme temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par des fibres de *Posodonia oceanica*, Hameed[239] a plutôt relevé pour le même colorant, un temps d'équilibre d'adsorption de 45 minutes pour les rejets de pomelos. Pour l'indigo carmin, De-Oliveira [177] a obtenu un temps d'équilibre de 30 minutes en utilisant des coquilles de noix du Brésil.



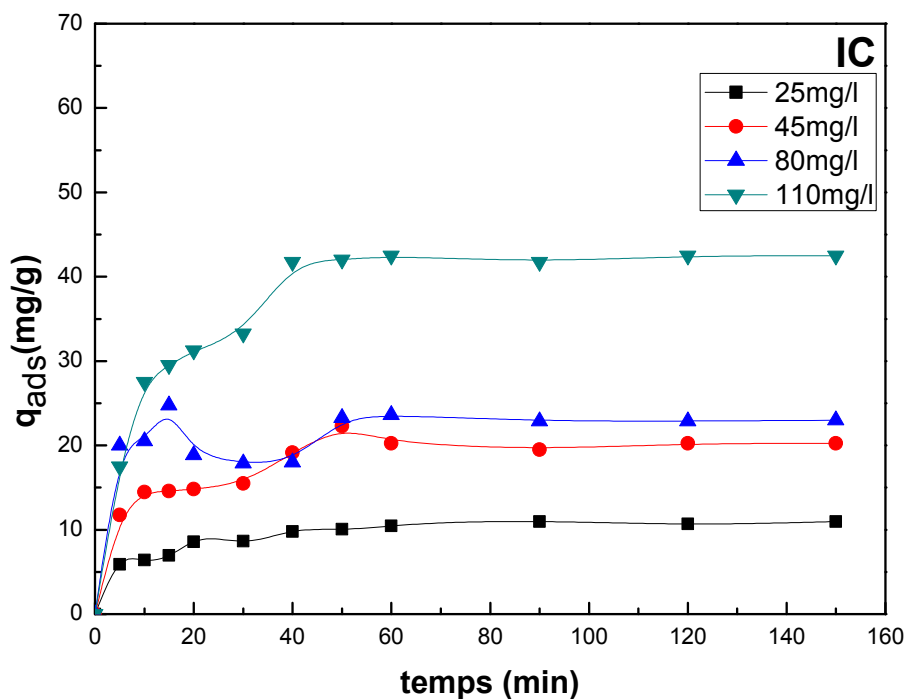


Figure III. 18 :L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de BM et IC par DT : $pH_{BM}=6.5, pH_{IC}=3.4$, Vagitation=250tr/min, $T=20\pm 2^{\circ}C$, $r= 1$ g/l.

III.4.4 Effet de la dose d'adsorbant

Pour examiner l'influence de la masse d'adsorbant sur la rétention des deux polluants organique bleu de méthylène et l'indigo carmin, on a varié la masse du support DT. Il peut être noté d'après la figure III.19, que toute augmentation de la dose provoque une augmentation du rendement du processus, ce qui est justifié par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

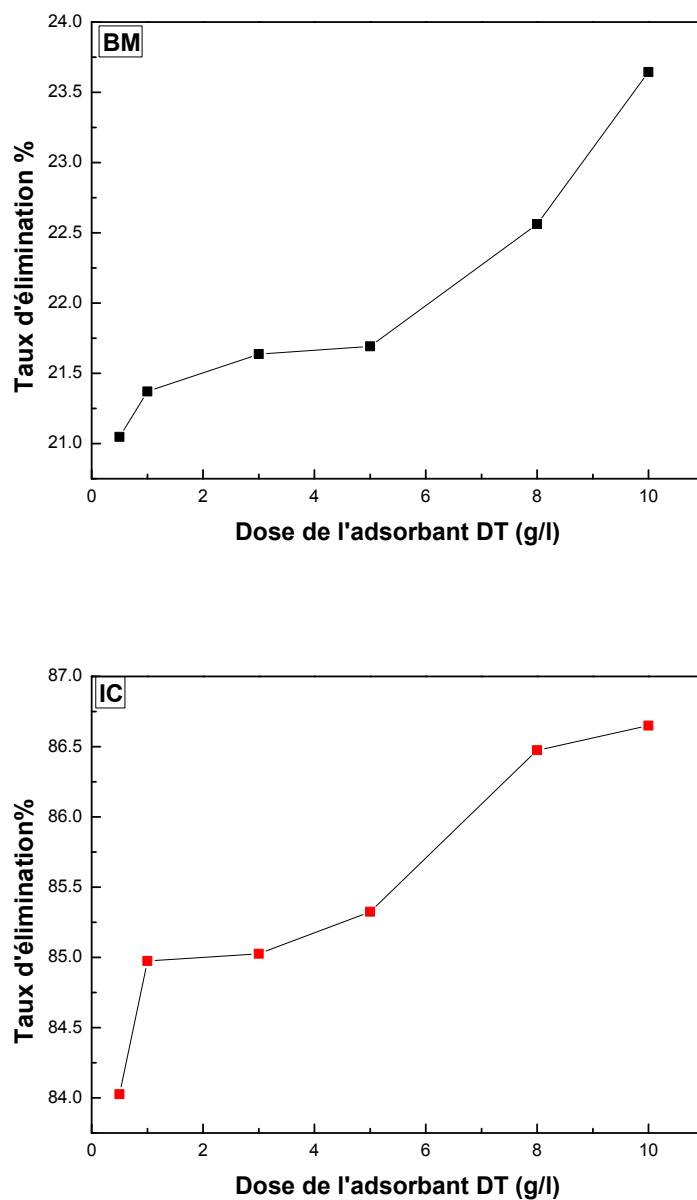


Figure III. 19 :L'effet de la masse de l'adsorbant DT sur l'élimination de BM et IC:
 $C_{0BM}=50\text{mg/l}$, $C_{0IC}=100\text{mg/l}$, $\text{pH}_{BM}=6.5$, $\text{pH}_{IC}=3.4$, $V_{\text{agitation}}=250\text{tr/min}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$.

Il est primordial de trouver les valeurs optimales des paramètres influant sur la capacité d'adsorption pour tracer l'isotherme caractéristique du processus d'adsorption des colorants BM et IC par le DT. L'étude expérimentale des différents paramètres nous a permis de connaître les valeurs optimales qui sont consignées dans le tableau III.6.

Tableau III. 6 : Valeurs optimales des différents paramètres

Paramètres	Valeurs optimales	
	Bleu de méthylène	Indigo carmin
Ph	6.5	3.4
Temps de contact	60 min	50 min
Dose de l'adsorbant	1 g/l	1 g/l

III.4.5 Isothermes d'adsorption

La forme des isothermes est le premier outil expérimental à diagnostiquer la nature d'un phénomène spécifique d'adsorption. Les isothermes ont été classées selon Giles dans quatre groupes principaux : L, S, H et C.

Pour le bleu de méthylène l'isotherme est de classe L. Ce type présente aux faibles concentrations de la solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales. Ceci peut s'expliquer par l'affinité existant entre le colorant cationique et les sites de fixation négative de l'adsorbant.

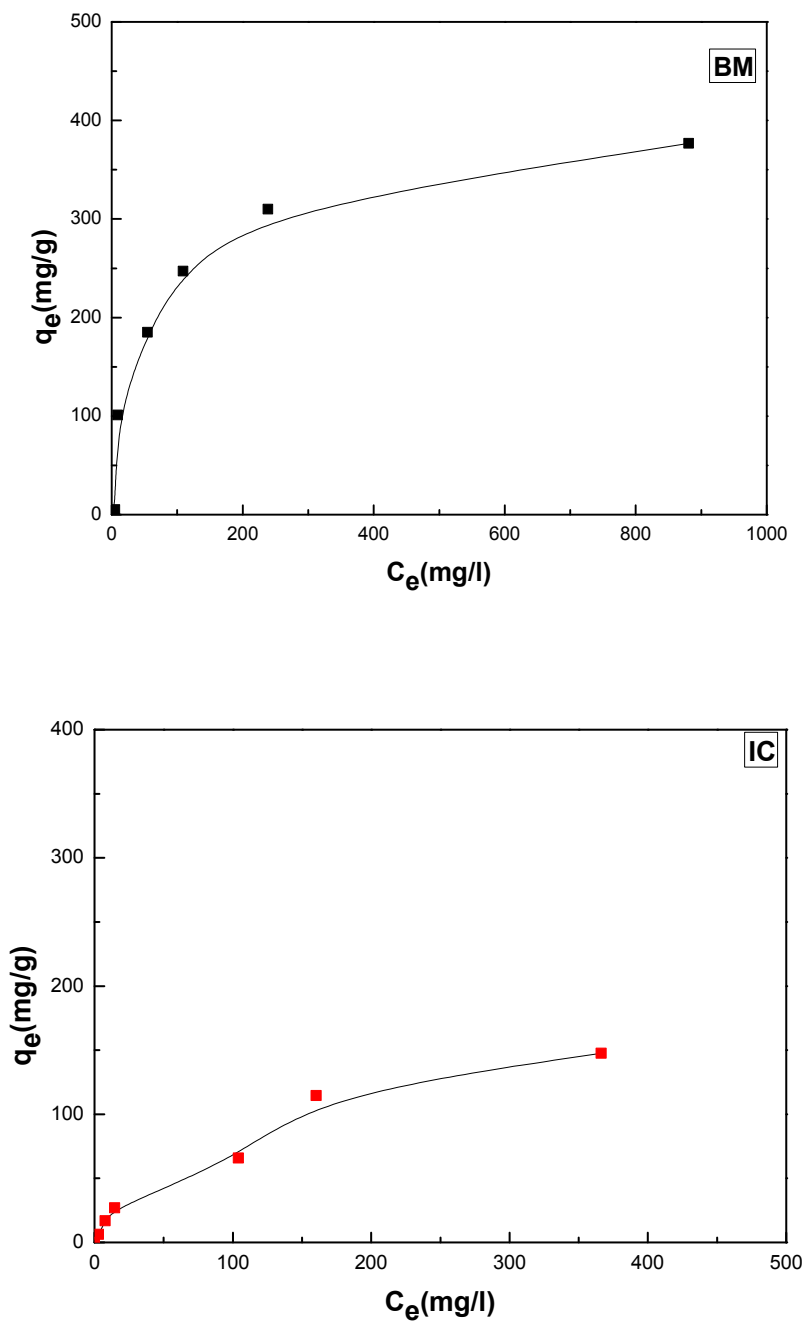


Figure III. 20 : Type d'isotherme d'adsorption du BM et IC

Par contre l'isotherme d'adsorption de DT montre une forme-H selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme connu par : la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de

l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

En littérature, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'affinité d'adsorbat adsorbant. Nous allons dans la partie qui suit présenter et discuter les différents modèles et mécanismes relatifs aux isothermes d'adsorption.

III.4.6 Modélisation des isothermes

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention des deux colorants et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des molécules des colorants sur le support DT, trois modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir, Freundlich et Temkin les résultats sont comme suit :

Les valeurs de la quantité maximale $q_{\max}(\text{mg/g})$, les constantes des modèles et les coefficients de corrélation R^2 sont déduites graphiquement des figures (III.21/22/23), et regroupés dans le tableau III.7. Comme montré dans le tableau III.7 la valeur de facteur de corrélation, R est proche de l'unité pour l'isotherme de Langmuir pour le bleu de méthylène indiquant une bonne représentation des résultats expérimentaux par ce modèle ainsi pour l'indigo carmin.

Tableau III. 7 : Modélisation des isothermes

Colorant	Modèles					
	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Paramètres	$C_e/q_e = f(C_e)$	Paramètres	$\ln q_e = f(\ln C_e)$	Paramètres	$q_e = f(\ln C_e)$
Bleu de Méthylène	$q_{\max}(\text{mg/g})$	398.406	$1/n$	0.30269	B	64.53234
	KL (l/mg)	0.018	n	3.303710	$\ln A(\text{l/g})$	-51.94854
	R^2	0.99726	KF(mg/g)	55.01	R^2	0.97819
Indigo Carmin	$q_{\max}(\text{mg/g})$	130.89	$1/n$	0.56485	B	25.12681
	KL (l/mg)	0.0224	n	0.1.7703	$\ln A(\text{l/g})$	-26.09385
	R^2	0.99352	KF(mg/g)	5.462	R^2	0.92449

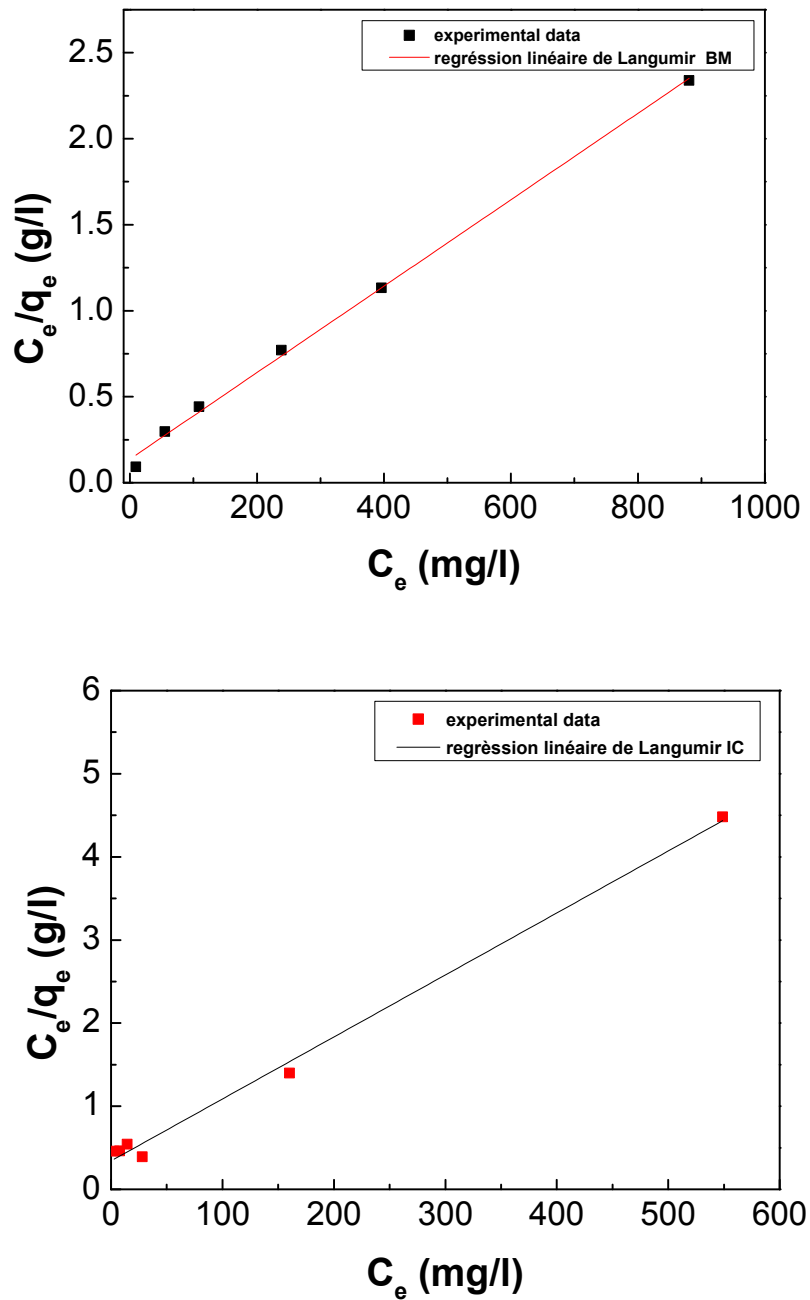


Figure III. 21 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Langmuir.

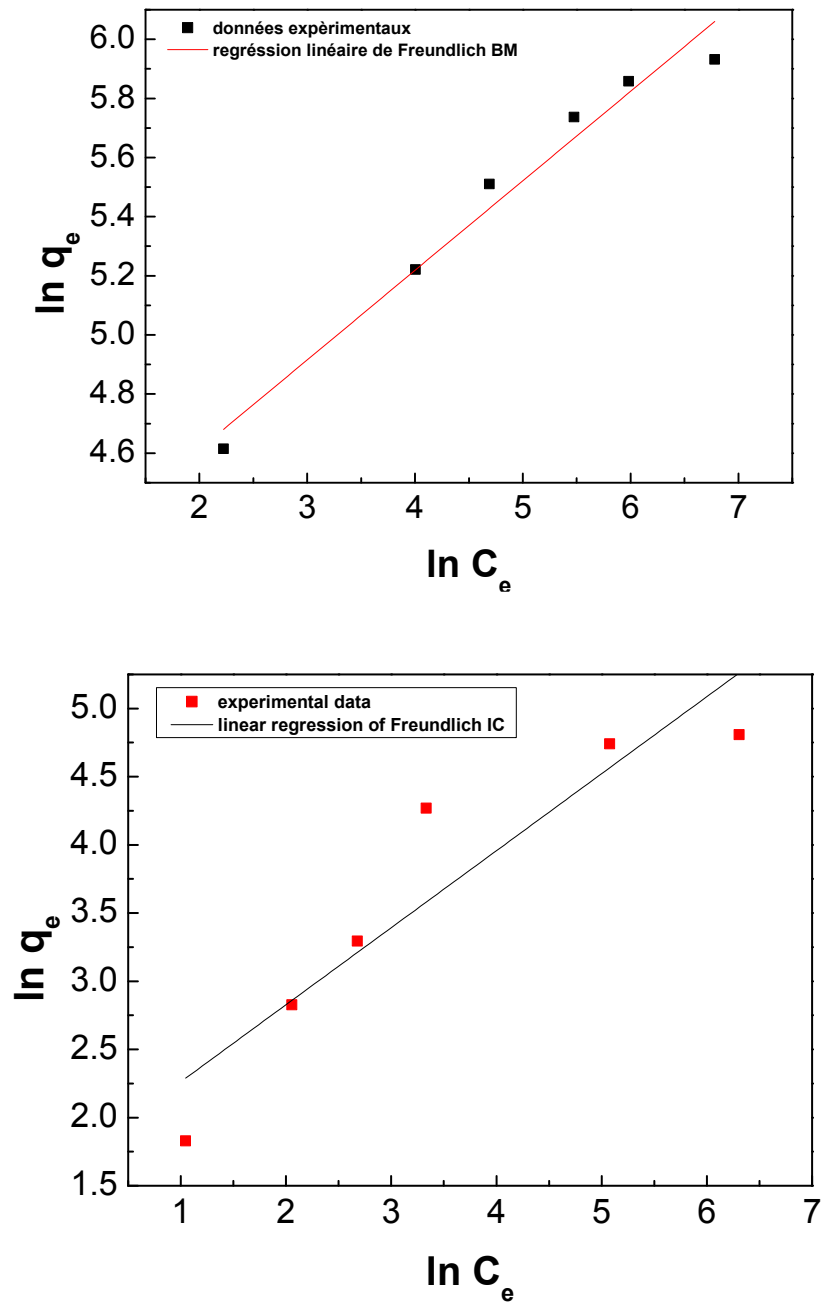


Figure III. 22: Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Freundlich.

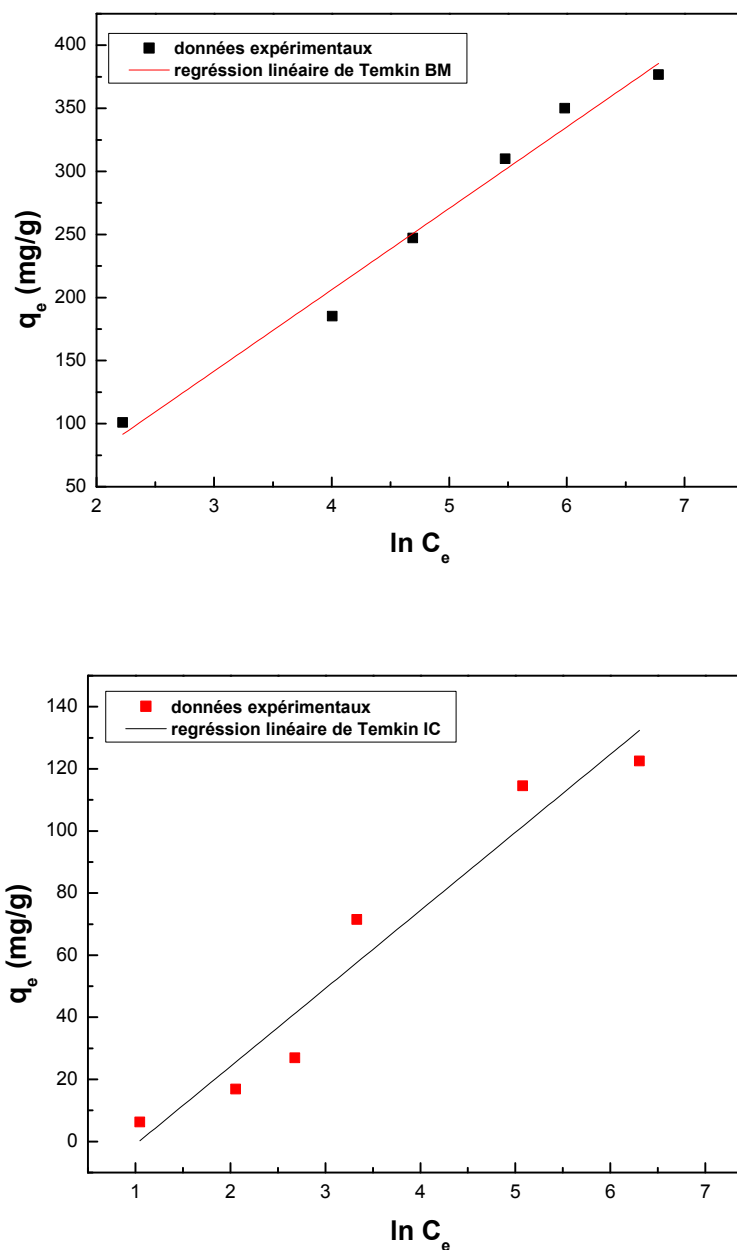


Figure III. 23 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT selon le modèle de Temkin

Afin d'avoir une idée de l'efficacité de l'adsorbant valorisé le DT utilisé, une comparaison de l'adsorption des deux colorants BM et IC et avec d'autres études pertinentes est présentée dans le tableau III.8. La capacité d'adsorption (q_{\max}) est le paramètre utilisé pour la comparaison suggérant que le BM et IC pourrait être facilement adsorbé sur DT.

Tableau III. 8 : étude comparative avec différents adsorbant dans l'élimination du BM et IC

Adsorbant	Colorant	Quantité adsorbé max qmax (mg/g)	Références
DT de déchets d'orange de N'GAOUS	BM	398.40	Cette étude
DT de déchets d'orange de N'GAOUS	IC	130.89	Cette étude
Écorces d'orange calciné à 300°C	BM	14.31	[135]
Écorces d'orange calciné à 400°C	BM	14.85	[135]
Écorces d'orange calciné à 550°C	BM	7.30	[135]
ZnCl₂ coques de noix de cola charbon actif	BM	87.12	[240]
coques de noix de cola	IC	9.997	[241]
H₃PO₄ coques de noix de cola charbon actif	IC	5.861	[241]
KOH coques de noix de cola charbon actif	IC	12.093	[241]
Épluchure de pomme de terre	BM	33.87	[242]
Coquilles de noix du Brésil	BM	7.81	[177]
Coquilles de noix du Brésil	IC	1.09	[177]
Ecorces d'orange	BM	218	[136]
Ecorces d'amande	BM	208	[136]

On remarque que la quantité maximale adsorbée par notre support le DT est très satisfaisante et prometteuse en termes d'adsorption par des biosorbant par rapport aux résultats obtenus des chercheurs cités dans le tableau suggérant ainsi que le BM et IC pourraient être facilement adsorbé sur DT, donc ce précurseur à faible valeur marchande peut être très efficace dans l'élimination de différentes sortes de polluants.

III.4.7 Modélisation de la cinétique

Les résultats de la modélisation sont regroupés dans la figure III.24 et figure III.25 ainsi

que dans le tableau III.8. On remarque que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation obtenus pour les deux colorants MB et IC selon les droites de régression sont très proches de l'unité, ce qui confirme la linéarité des courbes.

De plus, les capacités maximales d'expérimentation et d'adsorption calculées sont très proches, ce qui confirme que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre convient pour décrire les résultats expérimentaux. On peut donc conclure que le taux global d'adsorption était contrôlé par une chimisorption, ça veut dire que les ions sont liés à la surface de l'adsorbant en formant des liaisons chimiques et tendent à trouver des sites de liaison qui augmentent leur indice de coordination avec les sites de la surface. Ces résultats sont en bon accord avec de nombreuses recherches sur l'adsorption de MB et IC, qui sont bien décrites par un modèle de pseudo-deuxième ordre.

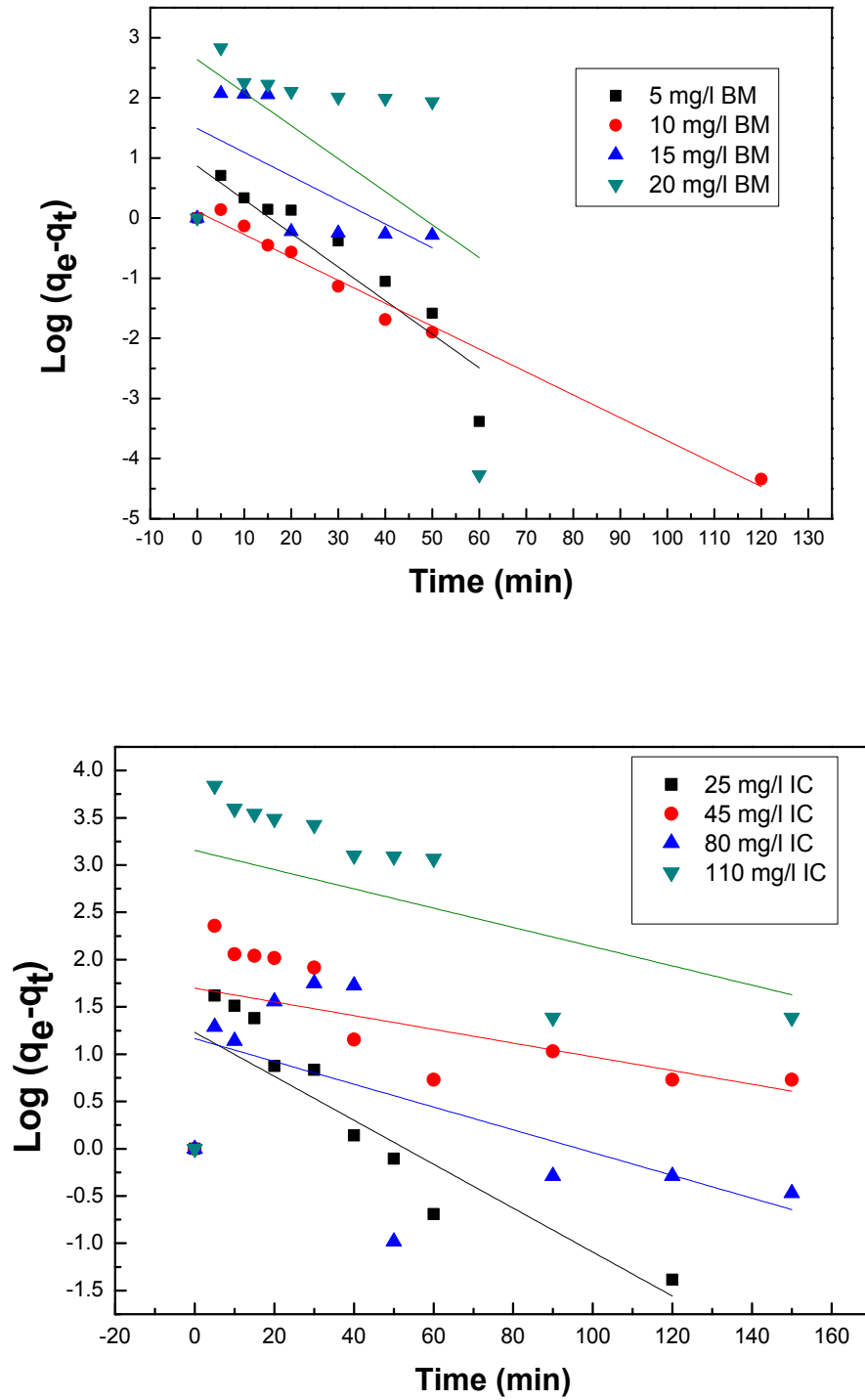


Figure III.24 : Modélisation cinétique pseudo premier ordre

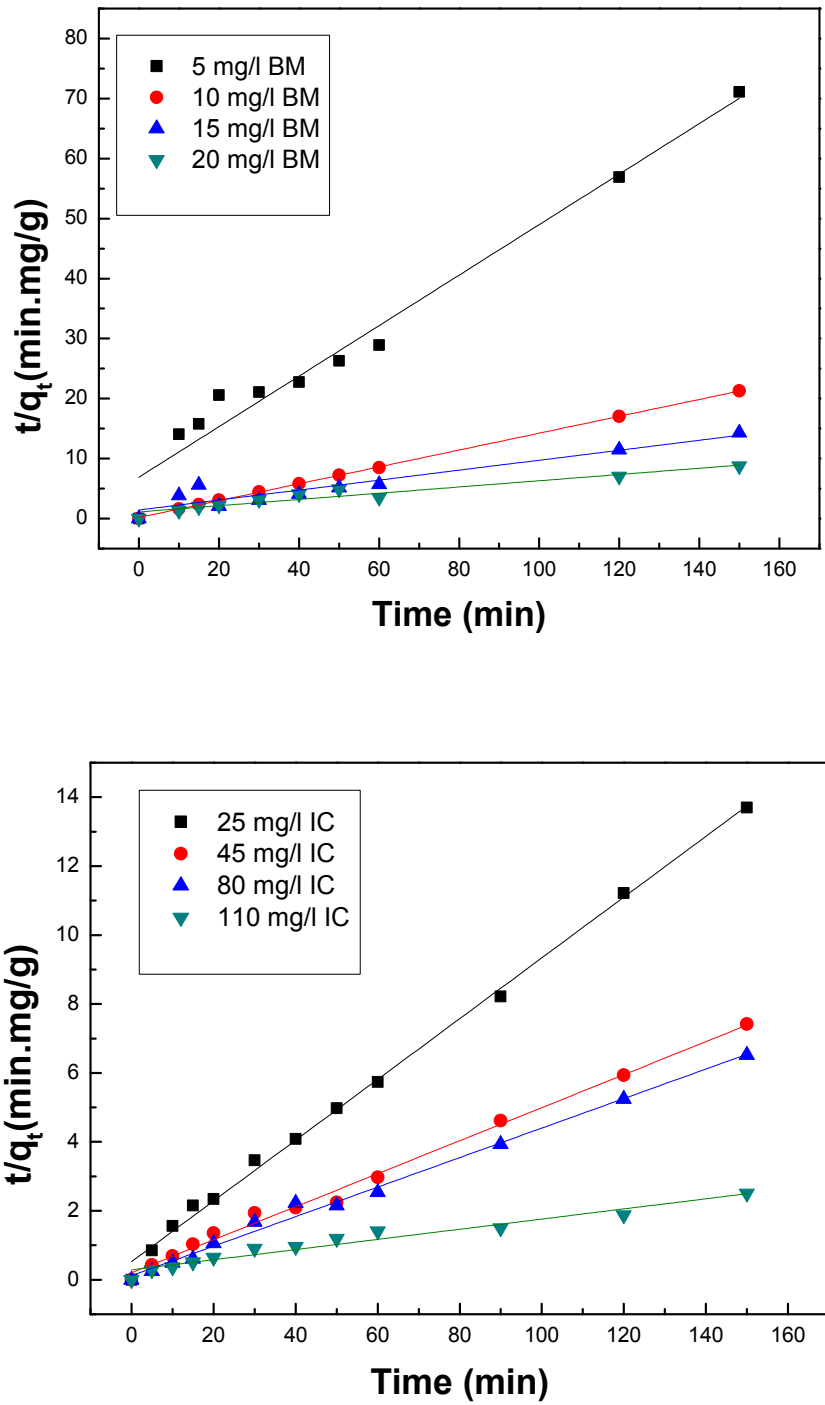


Figure III. 25 : Modélisation cinétique pseudo deuxième ordre

Tableau III. 9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM et IC sur l'adsorbant DT

	$q_{e,exp}$ (mg/g)	C (mg/l)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
			K (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R ²	K (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R ²
BM	2.109	5	0.055	2.371	0.812	6.900	2.375	0,969
	7.05	10	0.108	1.114	0.985	0.178	7.113	0,999
	10.479	15	0.039	4.436	0.237	1.433	12.056	0,889
	17.13	20	0.054	13.940	0.164	1.108	19.227	0,921
IC	10.95	25	0.023	3.423	0,655	0.524	11.345	0,996
	22.3	45	0.007	5.466	0,142	0.202	20.876	0,993
	23.625	80	0.012	3.203	0,274	0.119	23.359	0,992
	64	110	0.010	23.473	0,040	0,286	67.842	0,949

III.4.8 Effet de la température et calcul des paramètres thermodynamiques

D'après les courbes de la figure III.26, nous remarquons que la température a un effet sur la capacité d'adsorption selon deux manières différentes. Pour le BM une augmentation de la quantité adsorbée est remarqué par l'augmentation de la température cela indique que le processus était endothermique.

Pour l'IC contrairement au BM, le processus est exothermique et l'augmentation de température défavorise l'adsorption.

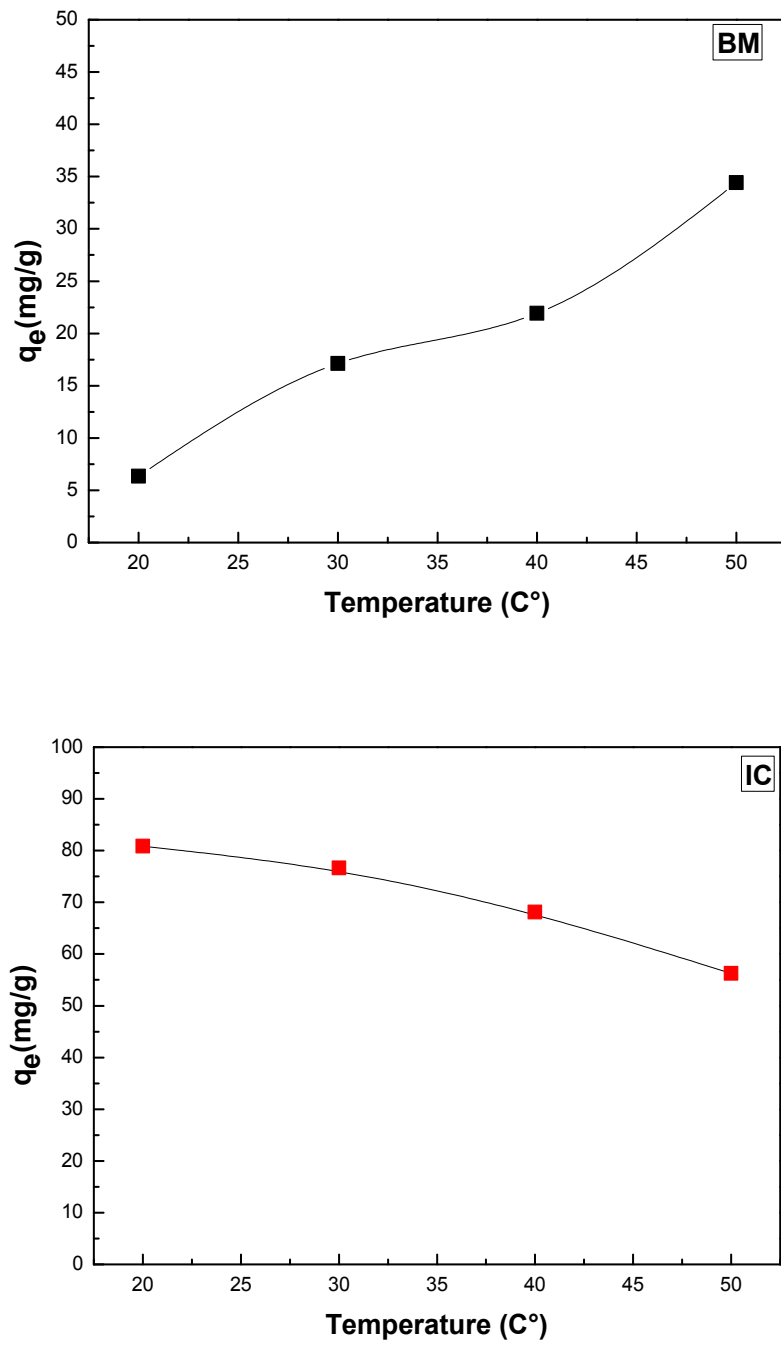


Figure III. 26 : Effet de température sur la quantité adsorbé des colorant BM 100 mg/l pH=6.5, IC 100mg/l pH=3.4.

Le tableau III.10 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques calculés.

Tableau III. 10: Paramètres thermodynamiques

	T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)	ΔG (kJ/mol)	R^2
BM	293,15	117.50	484.42	-24.50	0,9288
	303,15			-29.34	
	313,15			-34.19	
	323,15			-39.04	
IC	293,15	-72.16	-84.87	-47.28	0,9563
	303,15			-46.42	
	313,15			-45.59	
	323,15			-44.73	

Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 kJ/mol, alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 kJ/mol. L'enthalpie libre est négative dans le cas de l'indigo carmine, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique ainsi qu'une température plus élevée défavorise l'adsorption.

Pour le BM Les résultats montrent que la réaction d'adsorption est endothermique (enthalpie libre ΔG est positive) et qu'elle est spontanée. L'enthalpie ΔH étant supérieure à 80 kJ/mol nous renseigne que l'adsorption se fait par monocouche et la désorption est difficile, et ce qui signifie aussi que l'adsorption du BM par le DT est de nature chimique. Elle nous informe également que la cinétique d'adsorption est lente.

D'après le tableau on constate que ΔG est négatif donc le système est instable et l'adsorption se déroule spontanément quel que soit la température. Hong [243] et Almeida [244] ont révélé que l'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite et la Montmorillonite respectivement est spontanée et endothermique.

Références

- [1] Q. Perrier, C. Guivarch, O. Boucher, «Zéro émissions nettes»: Signification et implications, (2018).
- [2] H.A. Duoss-Jennings, T.B. Schmidt, T.R. Callaway, J.A. Carroll, J.M. Martin, S.A. Shields-Menard, P.R. Broadway, J.R. Donaldson, Effect of citrus byproducts on survival of O157: H7 and non-O157 Escherichia coli serogroups within in vitro bovine ruminal microbial fermentations, *International journal of microbiology*, 2013 (2013).
- [3] A. Farhat, A.-S. Fabiano-Tixier, M. El Maataoui, J.-F. Maingonnat, M. Romdhane, F. Chemat, Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract's global yield and mechanism, *Food Chemistry*, 125 (2011) 255-261.
- [4] M. Boukroufa, C. Boutekedjiret, L. Petigny, N. Rakotomanomana, F. Chemat, Bio-refinery of orange peels waste: a new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin, *Ultrasonics Sonochemistry*, 24 (2015) 72-79.
- [5] S. Pandharipande, H. Makode, Separation of oil and pectin from orange peel and study of effect of pH of extracting medium on the yield of pectin, *Journal of Engineering Research and Studies*, 3 (2012) 06-09.
- [6] B. Rivas, A. Torrado, P. Torre, A. Converti, J.M. Domínguez, Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 2380-2387.
- [7] S. Lagha-Benamrouche, K. Madani, Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria: peels and leaves, *Industrial Crops and Products*, 50 (2013) 723-730.
- [8] X.-M. Chen, A.R. Tait, D.D. Kitts, Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities, *Food chemistry*, 218 (2017) 15-21.
- [9] Y.-C. Wang, Y.-C. Chuang, H.-W. Hsu, The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan, *Food chemistry*, 106 (2008) 277-284.
- [10] A. Wikiera, M. Mika, A. Starzyńska-Janiszewska, B. Stodolak, Development of complete hydrolysis of pectins from apple pomace, *Food chemistry*, 172 (2015) 675-680.
- [11] X. Wang, Q. Chen, X. Lü, Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water, *Food Hydrocolloids*, 38 (2014) 129-137.
- [12] A.K. Tiwari, S.N. Saha, V.P. Yadav, U.K. Upadhyay, D. Katiyar, T. Mishra, Extraction

and Characterization of Pectin from Orange Peels, *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 13 (2017) 39-47.

[13] D. Mohnen, Pectin structure and biosynthesis, *Current opinion in plant biology*, 11 (2008) 266-277.

[14] L.R. Adetunji, A. Adekunle, V. Orsat, V. Raghavan, Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review, *Food Hydrocolloids*, 62 (2017) 239-250.

[15] P. Mathis, H. Bichat, *La biomasse, énergie d'avenir?*, Quae, 2013.

[16] R. Moletta, *Le traitement des déchets*, Éd. Tec & Doc/Lavoisier, 2009.

[17] M. Ochoa-Villarreal, E. Aispuro-Hernández, I. Vargas-Arispuro, M.Á. Martínez-Téllez, Plant cell wall polymers: function, structure and biological activity of their derivatives, in: *Polymerization*, InTech, 2012.

[18] G.M. Cooper, *La cellule: une approche moléculaire*, De Boeck Supérieur, 1999.

[19] J. Harholt, A. Suttangkakul, H.V. Scheller, Biosynthesis of pectin, *Plant physiology*, (2010) pp. 110.156588.

[20] C. Stevens, *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications*, John Wiley & Sons, 2010.

[21] H. Krässig, J. Schurz, R.G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, *Cellulose*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, (2000).

[22] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 612-626.

[23] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate polymers*, 71 (2008) 343-364.

[24] I. Spiridon, V.I. Popa, Hemicelluloses: major sources, properties and applications, in: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier, 2008, pp. 289-304.

[25] A.K. Chandel, O.V. Singh, L.V. Rao, Biotechnological applications of hemicellulosic derived sugars: state-of-the-art, in: *Sustainable Biotechnology*, Springer, 2010, pp. 63-81.

[26] E. Ämmälähti, G. Brunow, M. Bardet, D. Robert, I. Kilpeläinen, Identification of side-chain structures in a poplar lignin using three-dimensional HMQC– HOHAHA NMR spectroscopy, *Journal of agricultural and food chemistry*, 46 (1998) 5113-5117.

[27] A. García, A. Toledano, L. Serrano, I. Egüés, M. González, F. Marín, J. Labidi, Characterization of lignins obtained by selective precipitation, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009) 193-198.

[28] D. She, F. Xu, Z. Geng, R. Sun, G.L. Jones, M.S. Baird, *Physicochemical*

characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem, *Industrial Crops and Products*, 32 (2010) 21-28.

[29] K.M. Holtman, H.-M. Chang, H. Jameel, J.F. Kadla, Elucidation of lignin structure through degradative methods: Comparison of modified DFRC and thioacidolysis, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51 (2003) 3535-3540.

[30] S.Y. Lin, C.W. Dence, *Methods in lignin chemistry*, Springer Science & Business Media, 2012.

[31] A.G. Voragen, G.-J. Coenen, R.P. Verhoef, H.A. Schols, Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls, *Structural Chemistry*, 20 (2009) 263.

[32] H.A. Schols, E. Vierhuis, E.J. Bakx, A.G. Voragen, Different populations of pectic hairy regions occur in apple cell walls, *Carbohydrate Research*, 275 (1995) 343-360.

[33] S. Pérez, M. Rodríguez-Carvajal, T. Doco, A complex plant cell wall polysaccharide: rhamnogalacturonan II. A structure in quest of a function, *Biochimie*, 85 (2003) 109-121.

[34] W.G. Willats, J.P. Knox, J.D. Mikkelsen, Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel, *Trends in Food Science & Technology*, 17 (2006) 97-104.

[35] F.C. Codex, Committee on Food Chemicals Codex, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy of Sciences. Published: National Academy Press, Washington, DC, (1996).

[36] Z.I. Kertesz, *Pectic substances*, Interscience Publishers, Inc.; New York, 1951.

[37] Z. Berk, *Braverman's Introduction to the Biochemistry of Foods*, Elsevier Scientific Publishing Co., 1976.

[38] M. Joslyn, H. Deuel, The extraction of pectins from apple marc preparations, *Journal of Food Science*, 28 (1963) 65-83.

[39] H. Owens, H. Lotzkar, T. Schultz, W. Maclay, Shape and size of pectinic acid molecules deduced from viscometric measurements, *Journal of the American Chemical Society*, 68 (1946) 1628-1632.

[40] K.H. Meyer, H.F. Mark, *Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, (1930).

[41] G.L. Baker, High-Polymer Pectins and Their Deesterification¹, in: *Advances in food research*, Elsevier, 1948, pp. 395-427.

[42] W.E. Elwell, W.M. Dehn, Pectic content of plant materials, *Plant physiology*, 14 (1939) 809.

[43] N. Carpita, The cell wall, *Biochemistry and molecular biology of plants*, (2000) 52-109.

[44] J.-P. Vincken, H.A. Schols, R.J. Oomen, M.C. McCann, P. Ulvskov, A.G. Voragen, R.G. Visser, If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell

wall architecture, *Plant physiology*, 132 (2003) 1781-1789.

[45] T.A. Sonia, C.P. Sharma, *Oral Delivery of Insulin*, Elsevier, 2014.

[46] C. Lanza, *CITRUS FRUITS| Processed and Derived Products of Oranges*, (2003).

[47] S.S. Hosseini, F. Khodaiyan, M.S. Yarmand, Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties, *International journal of biological macromolecules*, 82 (2016) 920-926.

[48] D. Oakenfull, The chemistry of high-methoxyl pectins, *The chemistry and technology of pectin*, (1991) 87-108.

[49] M. Axelos, J. Thibault, The chemistry of low-methoxyl pectin gelation, *The chemistry and technology of pectin*, 6 (1991) 109-108.

[50] B.R. Thakur, R.K. Singh, A.K. Handa, M. Rao, Chemistry and uses of pectin—a review, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37 (1997) 47-73.

[51] H. Schols, A. Voragen, Complex pectins: structure elucidation using enzymes, in: *Progress in biotechnology*, Elsevier, 1996, pp. 3-19.

[52] M.H. Canteri-Schemin, H.C.R. Fertoni, N. Waszczynskyj, G. Wosiacki, Extraction of pectin from apple pomace, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48 (2005) 259-266.

[53] Y. Zouambia, K.Y. Ettoumi, M. Krea, N. Moulai-Mostefa, A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 480-487.

[54] H. Guolin, S. Jeffrey, Z. Kai, H. Xiaolan, Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of pectin from lemon peels, *Journal of analytical methods in chemistry*, 2012 (2012).

[55] A.L. Lira-Ortiz, F. Reséndiz-Vega, E. Ríos-Leal, J.C. Contreras-Esquivel, N. Chavarría-Hernández, A. Vargas-Torres, A.I. Rodríguez-Hernández, Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa* Scheinvar 'Reyna'): Chemical and rheological properties, *Food Hydrocolloids*, 37 (2014) 93-99.

[56] Webber et Herbert, *Histoire des agrumes en europe*, in, 1967.

[57] FAO, *Citrus fruit fresh and processed - Statistical Bulletin 2016 - FAO*, in, 2016.

[58] Y. Goto, K. Takanashi, T. Maruta, M. Dairaku, Pectin-containing jelly formulation, in, *Google Patents*, 2015.

[59] M.-C. Martini, M. Seiller, *Actifs et additifs en cosmétologie*, (1999).

[60] F.R. Lupi, D. Gabriele, L. Seta, N. Baldino, B. de Cindio, R. Marino, Rheological investigation of pectin-based emulsion gels for pharmaceutical and cosmetic uses, *Rheologica*

Acta, 54 (2015) 41-52.

[61] H. Yokoi, T. Obita, J. Hirose, S. Hayashi, Y. Takasaki, Flocculation properties of pectin in various suspensions, *Bioresource Technology*, 84 (2002) 287-290.

[62] A. Kamiya, Shampoo compositions, in, Google Patents, 2001.

[63] R. Gentilini, S. Bozzini, F. Munarin, P. Petrini, L. Visai, M.C. Tanzi, Pectins from Aloe Vera: Extraction and production of gels for regenerative medicine, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014).

[64] W.-B. ZHANG, C.-Z. LIU, L. GAO, Modified Citrus Pectin: Preparation, Characterization and Anti-cancer Activities [J], *Chemical Journal of Chinese Universities*, 5 (2010) 022.

[65] W. Zhang, P. Xu, H. Zhang, Pectin in cancer therapy: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 44 (2015) 258-271.

[66] S. Conti, A. Vexler, L. Hagoel, L. Kalich-Philosoph, B.W. Corn, N. Honig, N. Shtraus, Y. Meir, I. Ron, I. Eliaz, Modified Citrus Pectin as a Potential Sensitizer for Radiotherapy in Prostate Cancer, *Integrative cancer therapies*, (2018) 1534735418790382.

[67] S. Piriyaarasarth, P. Sriamornsak, Flocculating and suspending properties of commercial citrus pectin and pectin extracted from pomelo (*Citrus maxima*) peel, *Carbohydrate polymers*, 83 (2011) 561-568.

[68] C.D. May, Industrial pectins: sources, production and applications, *Carbohydrate polymers*, 12 (1990) 79-99.

[69] J.L. Da Silva, M. Rao, 11 Pectins: Structure, Functionality, and Uses, *Food polysaccharides and their applications*, (2006) 353.

[70] M.-C. Ralet, J.-F. Thibault, Interchain heterogeneity of enzymatically deesterified lime pectins, *Biomacromolecules*, 3 (2002) 917-925.

[71] T. Pichler, K. Young, N. Alcantar, Eliminating turbidity in drinking water using the mucilage of a common cactus, *Water Science and Technology: Water Supply*, 12 (2012) 179-186.

[72] B. Mounir, Z. Abdeljalil, A. Abdallah, Comparison of the efficacy of two bioflocculants in water treatment, *Int J Sci Eng Technol*, 3 (2014) 734-737.

[73] B. Mounir, Z. Abdeljalil, A. Abdallah, CLAY FLOCCULATION WITH A NATURAL POLYELECTOLYTE.

[74] M. Celus, C. Kyomugasho, Z.J. Kermani, K. Roggen, A.M. Van Loey, T. Grauwet, M.E. Hendrickx, Fe²⁺ adsorption on citrus pectin is influenced by the degree and pattern of methylesterification, *Food hydrocolloids*, 73 (2017) 101-109.

- [75] A.R. Nestic, S.J. Velickovic, D.G. Antonovic, Novel composite films based on amidated pectin for cationic dye adsorption, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 116 (2014) 620-626.
- [76] E.F. Lessa, A.L. Medina, A.S. Ribeiro, A.R. Fajardo, Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads, *Arabian Journal of Chemistry*, (2017).
- [77] W. Zhang, Z. Zhou, Citrus Pectin-Derived Carbon Microspheres with Superior Adsorption Ability for Methylene Blue, *Nanomaterials*, 7 (2017) 161.
- [78] R. Kumar, A. Kumar, K. Chauhan, R. Gupta, J.-H. Ahn, G.S. Chauhan, Removal of As (V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach, *Bioresource technology*, 100 (2009) 1474-1477.
- [79] M.T. Kartel, L.A. Kupchik, B.K. Veisov, Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions, *Chemosphere*, 38 (1999) 2591-2596.
- [80] M. Panouillé, J.-F. Thibault, E. Bonnin, Cellulase and protease preparations can extract pectins from various plant byproducts, *Journal of agricultural and food chemistry*, 54 (2006) 8926-8935.
- [81] C. Rolin, Commercial pectin preparations, *Pectins and their manipulation*, (2002) 222-241.
- [82] Q. Wang, J. Pagan, J. Shi, Pectin from fruits, *Functional foods: Biochemical and processing aspects*, 2 (2002) 264-295.
- [83] S. Minkov, A. Minchev, K. Paev, Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin, *Journal of Food Engineering*, 29 (1996) 107-113.
- [84] N. Ptichkina, O. Markina, G. Romyantseva, Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes, *Food hydrocolloids*, 22 (2008) 192-195.
- [85] A. Khan, M. Butt, M. Randhawa, R. Karim, M. Sultan, W. Ahmed, Extraction and characterization of pectin from grapefruit (Duncan cultivar) and its utilization as gelling agent, *International Food Research Journal*, 21 (2014) 2195.
- [86] I. Panchev, N. Kirchev, C. Kratchanov, Improving pectin technology. II. Extraction using ultrasonic treatment, *International Journal of Food Science & Technology*, 23 (1988) 337-341.
- [87] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food additives*, Food chemistry, (2009) 429-466.
- [88] T. Sakai, M. Okushima, Protopectin-solubilizing enzyme from *Trichosporon penicillatum*, *Agricultural and Biological Chemistry*, 42 (1978) 2427-2429.
- [89] N.L. Rojas, S.F. Cavalitto, C.F. Mignone, R.A. Hours, Role of PPase-SE in *Geotrichum*

klebahnii, a yeast-like fungus able to solubilize pectin, *Electronic Journal of Biotechnology*, 11 (2008) 126-133.

[90] A.D.Z. Zapata, C.A.G. Montoya, S.F. Cavalitto, R.A. Hours, B.A. Rojano, Enzymatic maceration of albedo layer from sour orange (*Citrus aurantium* L.) with protopectinase-se and measurement of antioxidant activity of the obtained products, *LWT-Food Science and Technology*, 45 (2012) 289-294.

[91] J.-y. Hao, W. Han, B.-y. Xue, X. Deng, Microwave-assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L, *Separation and Purification Technology*, 28 (2002) 191-196.

[92] M. Kratchanova, E. Pavlova, I. Panchev, The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin, *Carbohydrate polymers*, 56 (2004) 181-185.

[93] J.P. Maran, V. Sivakumar, K. Thirugnanasambandham, R. Sridhar, Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel, *Carbohydrate polymers*, 97 (2013) 703-709.

[94] S.S. Hosseini, F. Khodaiyan, M.S. Yarmand, Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties, *Carbohydrate polymers*, 140 (2016) 59-65.

[95] A. Ebringerová, Z. Hromádková, An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides, *Central European Journal of Chemistry*, 8 (2010) 243-257.

[96] M. Esclapez, J. García-Pérez, A. Mulet, J. Cárcel, Ultrasound-assisted extraction of natural products, *Food Engineering Reviews*, 3 (2011) 108.

[97] H. Bagherian, F.Z. Ashtiani, A. Fouladitajar, M. Mohtashamy, Comparisons between conventional, microwave-and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (2011) 1237-1243.

[98] I. Panchev, N. Kirtchev, C.G. Kratchanov, On the production of low esterified pectins by acid maceration of pectic raw materials with ultrasound treatment, *Food Hydrocolloids*, 8 (1994) 9-17.

[99] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*, De Boeck Supérieur, 2007.

[100] O. Jolliet, M. Saadé, P. Crettaz, *Analyse du cycle de vie: comprendre et réaliser un écobilan*, PPUR Presses polytechniques, 2010.

[101] P.A.d.E. Renouvelables, *La valorisation des boues des stations d'épuration*, in, 2014.

- [102] R.D. Letterman, R.W. Pero, Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment, *Journal-American Water Works Association*, 82 (1990) 87-97.
- [103] R. Rojas-Reyna, S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze, J. Bohrisch, Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes, *Carbohydrate polymers*, 81 (2010) 317-322.
- [104] T.A. Mohammad, E.H. Mohamed, M.J.M.M. Noor, A.H. Ghazali, Dual polyelectrolytes incorporating *Moringa oleifera* in the dewatering of sewage sludge, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2015) 3613-3620.
- [105] W.K. Tat, A. Idris, M.J.M.M. Noor, T.A. Mohamed, A.H. Ghazali, S.A. Muyibi, Optimization study on sewage sludge conditioning using *Moringa oleifera* seeds, *Desalination and water treatment*, 16 (2010) 402-410.
- [106] K.A. Ghebremichael, B. Hultman, Alum sludge dewatering using *Moringa oleifera* as a conditioner, *Water, air, and soil pollution*, 158 (2004) 153-167.
- [107] K.T. Mahmood, T. Mugal, I.U. Haq, *Moringa oleifera*: a natural gift-A review, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2 (2010) 775.
- [108] H. Betatache, A. Aouabed, N. Drouiche, H. Lounici, Conditioning of sewage sludge by prickly pear cactus (*Opuntia ficus Indica*) juice, *Ecological Engineering*, 70 (2014) 465-469.
- [109] H. Betatache, A. Aouabed, Sewage Sludge Conditioning using *Opuntia Ficus Indica* Juice, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 28 (2015) 67-72.
- [110] H. Hocine, J. Olivier, A. Debab, Bioflocculation des boues résiduaires urbaines, in: *FrancoFilt 2017*, 2017.
- [111] S.W. Lau, S. Tang, H. Ang, T. Sen, H.B. Chua, Dual-conditioning of sludge using chitosan and metal cations, *Water Practice and Technology*, 10 (2015) 381-389.
- [112] H. Zemmouri, N. Mameri, H. Lounici, Chitosan use in chemical conditioning for dewatering municipal-activated sludge, *Water Science and Technology*, 71 (2015) 810-816.
- [113] W. Steele, G. Zgrablich, W. Rudzinski, *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, Elsevier, 1996.
- [114] E. Worch, *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*, Walter de Gruyter, 2012.
- [115] F.M. Lian-Ming SUN, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO Adsorption- Aspects théoriques, in, *Techniques de l'ingénieur*, 2016.
- [116] P. Deshmukh, G. Khadse, V. Shinde, P. Labhasetwar, Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Dried Banana Peels as An Adsorbent: Kinetics and Equilibrium Modeling, *J Bioremediat Biodegrad*, 8 (2017) 2.

- [117] V.S. Munagapati, D.-S. Kim, Adsorption of anionic AZO DYE congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder, *Journal of Molecular Liquids*, 220 (2016) 540-548.
- [118] M. Al-Zaben, W. Mekhamer, Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1523-S1529.
- [119] N. Sarker, A. Fakhruddin, Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent, *Applied Water Science*, 7 (2017) 1459-1465.
- [120] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of hazardous materials*, 185 (2011) 49-54.
- [121] M. Thirumavalavan, Y.-L. Lai, J.-F. Lee, Fourier transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels before and after the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 2249-2255.
- [122] L. Sha, G. Xueyi, F. Ningchuan, T. Qinghua, Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73 (2009) 10-14.
- [123] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1286-1292.
- [124] S. Liang, X.-Y. Guo, N.-C. Feng, Q.-H. Tian, Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) s187-s191.
- [125] B. Chen, Z. Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere*, 76 (2009) 127-133.
- [126] A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. El-Sikaily, A. Khaled, Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 102-110.
- [127] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 100-110.
- [128] S. Schiewer, S.B. Patil, Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 1896-1903.
- [129] S. Schiewer, M. Iqbal, The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: a comparison of peels, depectinated peels and pectic acid, *Journal of hazardous materials*, 177

(2010) 899-907.

[130] M. Izquierdo, P. Marzal, P.N. Lens, Effect of organic ligands on copper (II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents, *Water, Air, & Soil Pollution*, 224 (2013) 1507.

[131] K.V. Kumar, K. Porkodi, Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 590-594.

[132] K. Foo, B. Hameed, Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation, *Bioresource technology*, 112 (2012) 143-150.

[133] A. Sayed, A. Sohair, L.B. Khalil, T. El-Nabarawy, Removal of Reactive Blue 19 dye from aqueous solution using natural and modified orange peel, *Carbon letters*, 13 (2012) 212-220.

[134] I. Khatod, Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by neem leaf and orange peel powder, *International Journal of ChemTech Research*, 5 (2013) 572-577.

[135] A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A.H. Meniai, K. Derbal, Effect of calcination on orange peels characteristics: application of an industrial dye adsorption, *CHEMICAL ENGINEERING*, 38 (2014).

[136] M. Boumediene¹, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, A. Merlin, Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions, *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17 (2015) 69-84.

[137] M. Wainwright, The development of phenothiazinium photosensitisers, *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 2 (2005) 263-272.

[138] M. Wainwright, K. Crossley, Methylene blue-a therapeutic dye for all seasons?, *Journal of chemotherapy*, 14 (2002) 431-443.

[139] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied clay science*, 20 (2002) 295-300.

[140] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of hazardous materials*, 154 (2008) 337-346.

[141] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, *Desalination*, 225 (2008) 13-28.

[142] Y. Li-Hong, W. Yu-Jun, L. Lan, Z. Yue-Hua, Univariate Degradation of Indigo Carmine in Aqueous Solution by Inactivated Biomass in *Heterobasidion Insulare*: Preliminary

Studies, Polish Journal of Environmental Studies, 25 (2016) 2221-2225.

[143] S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation, Environmental Chemistry Letters, 4 (2006) 229-233.

[144] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see, ACTA ENDOSCOPICA, 31 (2001) 125-130.

[145] C.F. Jabs, H.P. Drutz, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, American journal of obstetrics and gynecology, 185 (2001) 1368-1373.

[146] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, Journal of environmental health, 40 (1978) 256-263.

[147] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, Igaku No Ayumi, 79 (1971) 421-422.

[148] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, Urology, 9 (1977) 180-181.

[149] J. Erickson, B. Widmer, The vasopressor effect of indigo carmine, Anesthesiology: The Journal of the American Society of Anesthesiologists, 29 (1968) 188-188.

[150] W. KENNEDY JR, K. Wirjoatmadja, T. Akamatsu, J. Bonica, Cardiovascular And Respiratory Effects Of Indigo Carmine, Survey of Anesthesiology, 14 (1970) 14-15.

[151] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirmli, Reaction to indigo carmine, The Journal of urology, 116 (1976) 132-133.

[152] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, Endoscopy, 14 (1982) 119-123.

[153] A.G. Prado, J.D. Torres, E.A. Faria, S.I.C. Dias, Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, 277 (2004) 43-47.

[154] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 591-602.

[155] C.N. Arenas, A. Vasco, M. Betancur, J.D. Martínez, Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA), Process Safety and Environmental Protection, 106 (2017) 224-238.

[156] G. Enaime, K. Ennaciri, A. Ounas, A. Baçaoui, M. Seffen, T. Selmi, A. Yaacoubi, Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: application to Indigo carmine adsorption, J. Mater. Environ. Sci, 8 (2017)

4125-4137.

[157] T. Oymak, E. Bağda, Crosslinked Egg White as Eco-Friendly, Reusable, and Cost-Effective Biosorbent for Rapid Removal of Indigo Carmine, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 46 (2018) 1700186.

[158] F. Mbarki, A. Kesraoui, M. Seffen, P. Ayrault, Kinetic, thermodynamic, and adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto corn stigmata: nonlinear and stochastic analyses, *Water, Air, & Soil Pollution*, 229 (2018) 95.

[159] M. Barkat, S. Chegrouche, A. Mellah, B. Bensmain, D. Nibou, M. Boufatit, Application of algerian bentonite in the removal of cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4 (2014) 210.

[160] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck Supérieur, 2003.

[161] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC press, 2011.

[162] H.K. Kim, Y.H. Choi, R. Verpoorte, NMR-based metabolomic analysis of plants, *nature protocols*, 5 (2010) 536.

[163] M.Y. Sayah, R. Chabir, E. Nadia, F. Chahdi, H. Touzani, F. Errachidi, Comparative Study on Pectin Yield According To the State of the Orange Peels and Acids Used, *Int J Innov Res Sci Eng Technol*, 3 (2014) 15658-15665.

[164] O. Hrabovska, H. Pastukh, O. Demenyuk, V. Miroshnyk, T. Halatenko, A. Babii, A. Dobrydnuk, Kinetics of hydrolysis-extraction of pectin substances from the potato raw materials, *Ukrainian food journal*, (2015) 596-604.

[165] C.A. Diaz-Cruz, C. Regalado-Gonzalez, E. Morales-Sanchez, G. Velazquez, E. Gonzalez-Jasso, S.L. Amaya-Llano, Thermal inactivation kinetics of partially purified mango pectin methylesterase, *Food Science and Technology (Campinas)*, 36 (2016) 282-285.

[166] H.C.R. Fertoni, A. Scabio, M.H.C. Schemin, E.B.B. Carneiro, A. Nogueira, G. Wosiacki, Influence of acid concentration on extraction and quality of apple pomace pectin, *Semina: Ciências Agrárias*, 27 (2006) 599-612.

[167] M.T. Iglesias, J.E. Lozano, Extraction and characterization of sunflower pectin, *Journal of Food Engineering*, 62 (2004) 215-223.

[168] I.M. Silva, L.V. Gonzaga, E.R. Amante, R.F. Teófilo, M.M. Ferreira, R.D. Amboni, Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 5561-5566.

- [169] M. Gee, E.A. McComb, R.M. McCready, A method for the characterization of pectic substances in some fruit and sugar-beet marcs, *Journal of Food Science*, 23 (1958) 72-75.
- [170] A.P.H. Association, A.W.W. Association, W.P.C. Federation, W.E. Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association., 1965.
- [171] B. Bolto, J. Gregory, Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water research*, 41 (2007) 2301-2324.
- [172] Y. Zouambia, N. Moulai-Mostefa, M. Krea, Structural characterization and surface activity of hydrophobically functionalized extracted pectins, *Carbohydrate polymers*, 78 (2009) 841-846.
- [173] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 439-448.
- [174] M. Pansu, J. Gautheyrou, *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [175] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical engineering journal*, 211 (2012) 310-317.
- [176] A.P. Vieira, S.A. Santana, C.W. Bezerra, H.A. Silva, J.A. Chaves, J.C. de Melo, E.C. da Silva Filho, C. Airoidi, Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1272-1278.
- [177] S.M. de Oliveira Brito, H.M.C. Andrade, L.F. Soares, R.P. de Azevedo, Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 84-92.
- [178] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soyak, M. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 281 (2011) 226-233.
- [179] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112-122.
- [180] A. Alkaim, A. Aljeboree, N. Alrazaq, S. Baqir, F. Hussein, A. Lilo, Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (2014).
- [181] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green

- dye on kaolin, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 387-395.
- [182] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the chemical society (resumed)*, (1960) 3973-3993.
- [183] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 1100-1107.
- [184] M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, (1940).
- [185] E. Lagergren, P. Over, Comparing interactive information retrieval systems across sites: The TREC-6 interactive track matrix experiment, in: *Proceedings of the 21st annual international ACM SIGIR conference on Research and development in information retrieval*, ACM, 1998, pp. 164-172.
- [186] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [187] M.H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *Journal of colloid and interface science*, 292 (2005) 354-362.
- [188] N.-g. Tao, Y.-j. Liu, J.-h. Zhang, H.-y. Zeng, Y.-f. Tang, M.-l. Zhang, Chemical composition of essential oil from the peel of Satsuma mandarin, *African Journal of Biotechnology*, 7 (2008) 1261-1264.
- [189] S. Hashmi, P. Ghatge, G. Machewad, S. Pawar, Studies on extraction of essential oil and pectin from sweet orange, *Open Access Scientific Reports*. doi, 10 (2012).
- [190] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, J. Smadja, F. Chemat, An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel, *Journal of Chromatography A*, 1112 (2006) 121-126.
- [191] C.G. Lopresto, F. Petrillo, A.A. Casazza, B. Aliakbarian, P. Perego, V. Calabrò, A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction, *Separation and Purification Technology*, 137 (2014) 13-20.
- [192] M. Viuda-Martos, Y. Ruiz-Navajas, J. Fernández-López, J. Pérez-Álvarez, Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils, *Food control*, 19 (2008) 1130-1138.
- [193] A. Arce, A. Marchiaro, O. Rodríguez, A. Soto, Essential oil terpenes by extraction using organic solvents or ionic liquids, *AIChE journal*, 52 (2006) 2089-2097.
- [194] W. Wang, X. Ma, Y. Xu, Y. Cao, Z. Jiang, T. Ding, X. Ye, D. Liu, Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the

- conventional method, *Food chemistry*, 178 (2015) 106-114.
- [195] W. Wang, X. Ma, P. Jiang, L. Hu, Z. Zhi, J. Chen, T. Ding, X. Ye, D. Liu, Characterization of pectin from grapefruit peel: A comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions, *Food Hydrocolloids*, 61 (2016) 730-739.
- [196] M. Marić, A.N. Grassino, Z. Zhu, F.J. Barba, M. Brnčić, S.R. Brnčić, An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: Ultrasound-, microwaves-, and enzyme-assisted extraction, *Trends in Food Science & Technology*, (2018).
- [197] N.P. Ivan Ivanov, Panteley Denev, PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PECTIN FROM ORANGE PEELS OBTAINED AFTER DIFFERENT EXTRACTING CONDITIONS, *INDUSTRIAL TECHNOLOGIES*, VOL. IV (1).
- [198] F.R. Marín, C. Soler-Rivas, O. Benavente-García, J. Castillo, J.A. Pérez-Alvarez, By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres, *Food chemistry*, 100 (2007) 736-741.
- [199] Y. Liu, J. Shi, T. Langrish, Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels, *Chemical Engineering Journal*, 120 (2006) 203-209.
- [200] O. Kurita, T. Fujiwara, E. Yamazaki, Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid, *Carbohydrate polymers*, 74 (2008) 725-730.
- [201] F. Kar, N. Arslan, Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions, *Carbohydrate Polymers*, 40 (1999) 285-291.
- [202] J. Copikova, M. Cerna, M. Novotna, J. Kaasova, A. Synytsya, Application of FT-IR spectroscopy in detection of food hydrocolloids confectionery jellies and in food supplements, *Czech Journal of Food Sciences*, 19 (2001) 51-56.
- [203] H. Saberian, Z. Hamidi-Esfahani, H.A. Gavlighi, M. Barzegar, Optimization of pectin extraction from orange juice waste assisted by ohmic heating, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 117 (2017) 154-161.
- [204] J.-K. Yan, Y.-Y. Wang, H.-L. Ma, Z.-B. Wang, J.-J. Pei, Structural characteristics and antioxidant activity in vivo of a polysaccharide isolated from *Phellinus linteus* mycelia, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65 (2016) 110-117.
- [205] C. Rondeau-Mouro, A. Buléon, M. Lahaye, Caractérisation par RMN des biopolymères d'origine végétale, de la molécule à l'organisation supramoléculaire, *Comptes Rendus Chimie*, 11 (2008) 370-379.
- [206] O. Bushneva, R. Ovodova, A. Shashkov, Y.S. Ovodov, Structural studies on hairy

region of pectic polysaccharide from campion *Silene vulgaris* (Oberna behen), Carbohydrate polymers, 49 (2002) 471-478.

[207] S. Hokputsa, W. Gerddit, S. Pongsamart, K. Inngjerdigen, T. Heinze, A. Koschella, S.E. Harding, B.S. Paulsen, Water-soluble polysaccharides with pharmaceutical importance from Durian rinds (*Durio zibethinus* Murr.): isolation, fractionation, characterisation and bioactivity, Carbohydrate Polymers, 56 (2004) 471-481.

[208] A. Kumar, G.S. Chauhan, Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor, Carbohydrate Polymers, 82 (2010) 454-459.

[209] A.M. Pandele, C. Andronescu, E. Vasile, I.C. Radu, P. Stanescu, H. Iovu, Non-covalent functionalization of GO for improved mechanical performances of pectin composite films, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 103 (2017) 188-195.

[210] T. Hlaing, H.Z. Myint, N.N. Win, D.H. Ngwe, Characterization and some Bioactivities of the Synthesized Citrus Pectin-ZnO Nanocomposites from Citron and Pomelo Fruits Peels, American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), 27 (2017) 189-212.

[211] A.R. Nesic, M.J. Kokunesoski, S.M. Ilic, M.V. Gordic, S.B. Ostojic, D.M. Micic, S.J. Velickovic, Biocomposite membranes of highly methylated pectin and mesoporous silica SBA-15, Composites Part B: Engineering, 64 (2014) 162-167.

[212] M. Khormaei, B. Nasernejad, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 269-274.

[213] K. Suantak, C. Majumder, S. Chand, Biosorption of Cd (II) and As (III) ions from aqueous solution by tea waste biomass, Afr. J. Environ. Sc. Technol, (2011) 1-7.

[214] E. Contreras, L. Sepúlveda, C. Palma, Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions, International Journal of Chemical Engineering, 2012 (2012).

[215] L. Romero-Cano, L. Gonzalez-Gutierrez, L. Baldenegro-Perez, M. Medina-Montes, Preparation of orange peels by instant controlled pressure drop and chemical modification for its use as biosorbent of organic pollutants, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 15 (2016).

[216] G.E.d. Nascimento, M.M.M.B. Duarte, N.F. Campos, C.M.B.d.M. Barbosa, V.L.d. Silva, Adsorption of the reactive gray BF-2R dye on orange peel: kinetics and equilibrium studies, Desalination and Water Treatment, 52 (2014) 1578-1588.

[217] S. Chikhi, B. Bouzid, A. Hamitouche, Extraction characterization and application of

- biocoagulant for treating dyes containing solution using *aristeusantenntus* and *aristaeomorphafoliacea* red shrimps, *Iner Resear J Public Environ Health*, 4 (2017) 249-258.
- [218] J.J.F. Díaz, G. BallutDajud, J.P.R. Miranda, Influence of storage time of *Moringa oleífera* seed on the coagulant activity efficiency for raw water treatment, *Indian Journal of Science and Technology*, 8 (2018).
- [219] H.M. de Paula, M.S. de Oliveira Ilha, A.P. Sarmento, L.S. Andrade, Dosage optimization of *Moringa oleifera* seed and traditional chemical coagulants solutions for concrete plant wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, 174 (2018) 123-132.
- [220] S. Ramesh, L. Mekala, TREATMENT OF TEXTILE WASTE WATER USING MORINGA OLEIFERA AND TAMARINDUS INDICA, (2018).
- [221] V. Saritha, N. Srinivas, N.S. Vuppala, Analysis and optimization of coagulation and flocculation process, *Applied Water Science*, 7 (2017) 451-460.
- [222] M. Belbahloul, A. Zouhri, A. Anouar, Comparison of the efficacy of two bioflocculants in water treatment international, *J Sci Eng Technol*, 3 (2014) 734-737.
- [223] M. Belbahloul, A. Zouhri, A. Anouar, Bioflocculants extraction from Cactaceae and their application in treatment of water and wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 7 (2015) 306-313.
- [224] P. Melquiot, *Mémento de la réglementation environnementale française et européenne*, Librairie Environnement, 2004.
- [225] Y.-B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Sludge dewatering and drying: about the difficulty of making experiments with a non-stabilized material, *Desalination and water treatment*, 57 (2016) 13841-13856.
- [226] S. Degrémont, *Mémento technique de l'eau/Degrémont*. 2 Vol, in, France, 2005.
- [227] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, R. Brunet, *L'analyse de l'eau-9e éd.: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, Dunod, 2009.
- [228] Y. Wu, P. Zhang, H. Zhang, G. Zeng, J. Liu, J. Ye, W. Fang, X. Gou, Possibility of sludge conditioning and dewatering with rice husk biochar modified by ferric chloride, *Bioresource technology*, 205 (2016) 258-263.
- [229] C. Chen, P. Zhang, G. Zeng, J. Deng, Y. Zhou, H. Lu, Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 616-622.
- [230] R. Pashley, M. Karaman, *Applied colloid and surface chemistry*, John Wiley & Sons, 2005.
- [231] R.J. Hunter, *Introduction to modern colloid science*, Oxford University Press, 1993.
- [232] Y. Qi, K.B. Thapa, A.F. Hoadley, Application of filtration aids for improving sludge

- dewatering properties—a review, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 373-384.
- [233] S. Zhong, G. Yin, H. Peng, J. Xiang, Q. Lin, H. He, Z. Chen, Preparation, characterization and sludge conditioning performance of modified coal fly ash, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78 (2017) 447-454.
- [234] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253 (2002) 77-87.
- [235] V. Gupta, Suhas, I. Ali, V. Saini, Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste, *Industrial & engineering chemistry research*, 43 (2004) 1740-1747.
- [236] S. Senthilkumar, P. Varadarajan, K. Porkodi, C. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of colloid and interface science*, 284 (2005) 78-82.
- [237] C. Namasivayam, D. Kavitha, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and pigments*, 54 (2002) 47-58.
- [238] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 280-285.
- [239] B. Hameed, D. Mahmoud, A. Ahmad, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316 (2008) 78-84.
- [240] J. Ndi Nsami, J. Ketcha Mbadcam, The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by on Methylene Blue, *Journal of chemistry*, 2013 (2013).
- [241] A.N. Odogu, K. Daouda, B.B.P. Desiré, N.J. Nsami, K.J. Mbadcam, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES & RESEARCH TECHNOLOGY REMOVAL OF INDIGO CARMINE DYE (IC) BY BATCH ADSORPTION METHOD ONTO DRIED COLA NUT SHELLS AND ITS ACTIVE CARBON FROM AQUEOUS MEDIUM, (2016) 874-887.
- [242] Y.A. Öktem, S.G.P. Soylu, N. Aytan, The adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels; equilibrium and kinetic studies, (2012).
- [243] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, Y.-S. Ho, Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 630-633.
- [244] C. Almeida, N. Debacher, A. Downs, L. Cottet, C. Mello, Removal of methylene blue

from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of colloid and interface science*, 332 (2009) 46-53.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

La valorisation des déchets verts et biomasse représente un sujet considérable qui est au cœur des enjeux du 21^{ème} siècle, dans ce contexte, vient ces travaux de thèse afin de d'examiner la potentialité d'extraire un biopolymère « la pectine » et un autre matériau en tant qu'un bio-adsorbant à partir des déchets d'orange de N'GAOUS unité de transformation des fruits en jus.

Ce déchet de faible valeur marchande constitue, en effet, une source non négligeable de pectine compte tenu des rendements ainsi que les différentes caractéristiques obtenues. L'application de la pectine extraite comme un coagulant primaire pour l'élimination de la turbidité a effectivement réduit la turbidité d'une eau turbide de synthèse de pH 3 par une dose de 6mg/l jusqu'à une valeur de turbidité résiduelle de 1.62 NTU.

L'eau est une richesse qu'on doit la protéger, c'est pour cette raison que les stations d'épuration des eaux usées ouvrent un peu partout dans l'Algérie afin de protéger l'environnement, cependant à leur tour, les STEP génèrent un autre type de pollution « les boues » qui s'avèrent très dangereuses à cause d'énormes quantités produites, en plus, nonobstant qu'elles soient chargées d'éléments toxiques comme les métaux lourds et les germes pathogènes.

Les boues activées ne sont pas destinées à la valorisation pour le moment à cause de ces éléments toxiques, alors on doit les éliminer, ces dernières sont constituées de 95% d'eau ce qui les rend assez volumineuses et encombrantes. La filière boue englobe l'ensemble des opérations visant à modifier leurs caractéristiques afin de rendre leur destination finale fiable et sans risque environnemental. Parmi ces opérations, le conditionnement permet d'améliorer les caractéristiques de déshydratation des boues. Pour cela, il faut procéder au processus de floculation en utilisant dans notre travail, trois polymères différents (SUPERFLOC8396, AF400, NF102) ainsi que la pectine extraite « protonnée ».

L'analyse des résultats a montré que la faible RSF a été observée avec la pectine protonnée pour une dose de 3.04 kg/Tonnes MS et une RSF de $0.193 \cdot 10^{13}$ m/kg. Pour le SUPERFLOC 8396, la valeur de la RSF atteint $0.50 \cdot 10^{13}$ m/kg pour une dose de 6.05 kg/Tonnes MS, ces deux résultats comparés à celle obtenue pour la boue brute avec une valeur de RSF de $1.52 \cdot 10^{13}$ m/kg représentent un gain très promoteur en terme de réduction de RSF.

En ce qui concerne la valeur de la siccité de la boue brute, elle est assez réduite de l'ordre de 4.8 - 5.7 %. Seulement, on rappelle que notre objectif était d'obtenir des siccités plus importantes ce qui est le cas avec l'ajout de la pectine protonnée et de même l'ajout du SUPERFLOC qui ont permis d'obtenir des siccités de 33.01 % et 29.19 % respectivement pour les mêmes doses qui ont données les RSF les plus faibles soient respectivement 6.05 kg/Tonnes MS et 3.04 kg/Tonnes MS.

En se basant sur les résultats trouvés et l'analyse de la résistance spécifique à la filtration (RSF) et ainsi que la siccité, et on les comparant avec ceux des valeurs observées pour la boue déshydratée par la méthode utilisée dans la STEP de Bouira les filtres plateaux (18-22%) et la boue brute (4.8-5.7%), nous pouvons affirmer que les résultats obtenus sont très prometteurs. Le gain de siccité des boues déshydratées et la diminution du volume des boues produites nous permettent d'envisager une diminution des couts de transport et faciliter ainsi leurs éliminations.

Le résidu (DT) récupéré après l'extraction de la pectine a été préalablement caractérisé, ensuite l'accent a été mis sur l'étude de l'adsorption de deux colorants le bleu de méthylène et l'indigo carmine, évalués sous l'influence de divers paramètres à savoir l'effet de pH, l'effet de concentration en polluant, effet de température et de la dose.

Les résultats obtenus ont montré que le matériau à un point de charge nulle (pH_z) de 4.56 et qu'il est contient des groupements fonctionnels. La capacité d'adsorption de bleu de méthylène a atteint le maximum au bout de 60 minutes dans l'intervalle de pH de 6 à 10, par contre l'indigo carmine a présenté une capacité maximale d'adsorption au bout de 50 minutes dans des pH acides. Pour les gammes de charges initiales examinées, les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Langmuir pour les Bleu de Méthylène et l'indigo carmine.

La cinétique d'adsorption des deux colorants a été aussi étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre et après modélisation l'adsorption suit bien le modèle pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation proche de l'unité. L'étude de l'effet de température a montré que l'adsorption des deux colorants bleu de méthylène et l'indigo carmine étudiés est influencé par la température selon deux manières différentes endothermique et exothermique respectivement. A la lumière des résultats obtenus, il apparait que l'abondance naturelle de cette biomasse pourrait offrir un nouveau support d'adsorption moins coûteux et contribuer à la dépollution des eaux de rejets colorées.

Cette démarche de valorisation est parfaitement transportable au coproduits d'autres variétés exploitées à l'échelle industriel et il est aussi à noter que cette convenance a été une tentative de comprendre le processus de coagulation avec un biopolymère biodégradable, respectueux de l'environnement ainsi le mode de fixation des polluants organiques par un biomatériau en solution synthétique aqueuse par le procédé d'adsorption.

D'autres travaux complémentaires peuvent être réalisés au futur :

- L'exploitation d'autres méthodes d'extraction de la pectine afin d'augmenter le rendement et minimiser l'utilisation des solvants organiques (l'éthanol et l'acétone).
- Effectuer des modifications chimiques sur la pectine pour améliorer les propriétés et essayer sur des eaux de surface (barrages).
- Choisir plusieurs échantillons de boues de différentes STEP (urbaine et industrielle) et faire des tests comparatifs en termes de RSF et siccité avec la cellule de filtration sous pression et en utilisant la pectine comme conditionneurs naturelle.
- Préparer des charbons actifs à partir de l'adsorbant récupéré par activation chimique ou physique à grande capacité d'adsorption.
- Etudier et suivre les changements morphologiques de la surface de l'adsorbant activé selon les conditions et la comparé avec l'adsorbant brute.
- Etablir un plan d'expérience pour l'étude paramétrique de l'adsorption.
- Faire les tests d'adsorption en colonne et sur une eau récupérée directement des usines de textiles.

Publication

Résumé :

Ce travail de thèse représente une contribution à la valorisation complète des déchets d'oranges récupéré de l'unité de transformation des fruits en jus N'GAOUS en un biopolymère « la pectine » et un autre matériau en tant qu'un bio-adsorbant à faible valeur marchande. Par ailleurs une caractérisation physico-chimique des sous produits sujettes d'étude à été effectuée. La pectine récupérée a été utilisée pour éliminer la turbidité en fonction de deux paramètres à savoir le pH et la dose de la pectine et aussi dans la déshydratation des boues de STEP de Bouira avec une cellule de filtration conçue au laboratoire. L'adsorbant élaboré a été utilisé pour l'élimination des Colorants bleu de méthylène et l'indigo carmine. Le procédé de la biosorption a été évalué sous l'influence de divers paramètres à savoir, le pH, la teneur en biosorbant et la charge initiale de la solution des colorants, ainsi qu'une modélisation de l'isotherme est de la cinétique d'adsorption et la détermination des paramètres thermodynamiques.

Les résultats ont montré que ce déchets constitue une source non négligeable de pectine ainsi la de réduction de la turbidité est effectivement en faveur de cette dernière, ajoutée à sa biodégradabilité et non toxicité feront d'elle une alternative meilleur ou polyélectrolytes synthétiques utilisé nuisant à la santé et à l'environnement. Les résultats obtenus pour le biosorbant révèlent qu'il est riche en groupements fonctionnels et montrent que les isothermes d'adsorption sont parfaitement décrites par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 398.4mg/g pour le bleu de méthylène et de 130.89 mg/g pour l'indigo carmine. La modélisation des cinétiques des deux polluants montre que la cinétique de pseudo- second ordre décrit mieux les résultats expérimentaux et l'étude thermodynamique révèle un processus endothermique, non spontané pour le bleu de méthylène et exothermique spontané pour l'indigo carmine. A la lumière de ces résultats, il apparaît que le biosorbant utilisé pourrait offrir un nouveau support d'adsorption moins coûteux et abondant afin de contribuer à la dépollution des eaux de rejets colorées.

Mots clefs : Déchets, valorisation, biopolymère, biosorbant, pectine, turbidité, boues, colorants

ملخص

الاستخراج الصناعي لعصير البرتقال ينتج كمية كبيرة من الكتلة الحيوية تعتبر كنفايات. هذه النفايات هي مصدر لكثير من المشاكل البيئية بما في ذلك التلوث على الرغم من حقيقة أنها يمكن أن تمثل منتج نبييل قيمتها اذا تم تجميعها الى مواد اولية. وللاستفادة الكاملة من هذه الكتلة الحيوية فمناهبها العمل كمساهمة في تجميع النفايات المستخرجة من وحدة معالجة الفواكه نقاوس متمثلة في استخلاص بوليمر الحيوي "البكتين" ومادة أخرى ذات قيمة سوقية منخفضة كمنز حيوي. وعلاوة على ذلك، تم إجراء تحليلات فيزيائية وكيميائية للمنتجات المستخلصة الخاضعة للدراسة. تم استخدام البكتين المسترجع لإزالة التعكر على أساس اثنين من العوامل، وهما درجة الحموضة وجرعة البكتين وكذلك في تجفيف حمأ محطة تصفية المياه للبويرة باستخدام خلية تصفية مصممة في المختبر. تم استخدام الممنز المحضر لإزالة الصبغات ازرق الميثيلين والنيلي القرمزي. تم تقييم طريقة الامتزاز الحيوي تحت تأثير مختلف العوامل، وهي درجة الحموضة، كتلة الممنز وتركيز الأصباغ، وكذلك نماذج من الأيسوثرم، حركية الامتزاز وتحديد العوامل الديناميكية الحرارية. وإضافة الى التحلل البيولوجي والغير سمية أظهرت النتائج أن هذه النفايات هي مصدر كبير للبكتين وبالنسبة للحد من التعكر هو في الواقع لصالح هذا الأخير مما جعله أفضل بديل للبوليمرات الاصطناعية المضرة بالصحة والبيئة. كشفت النتائج أن الممنز الحيوي المستعمل غني بالمجموعات الوظيفية وتبين أن نموذج Langmuir توافق بشكل مثالي مع النتائج النظرية بقدره امتزاز قصوى تصل إلى 398.406 ملغ / غ لازرق الميثيلين و 130.89 ملغم / غرام للنيلي القرمزي. إن نمودجة حركية الملوئين تظهر أن حركية الترتيب الثنائي توصف بشكل أفضل النتائج التجريبية والدراسة الديناميكية الحرارية تكشف عن العملية ماصة للحرارة، غير عفوية لازرق الميثيلينو العفوي التلقائي للنيلي القرمزي طارد للحرارة. في ضوء هذه النتائج، يبدو أن المادة الممنزة الحيوية يمكن أن تقدم دعماً جديداً وأقل تكلفاً لامتزاز من أجل المساهمة في التخلص من مياه الصرف الملوثة.

الكلمات المفتاحية: النفايات، تجميع، بوليمير حيوي، البكتين، الممنز الحيوي، التعكر، الحمأ، الصبغات

Abstract

This work represents a contribution to the full recovery of orange waste recovered from orange juice factory N'GAOUS into a biopolymer "pectin" and another material as a low market value bio-adsorbent. Furthermore, a physico-chemical characterization of the sub-products subject to study has been carried out. Recovered pectin was used to remove turbidity based on two parameters, namely pH and pectin dose and in dehydration of sludge using a filtration cell elaborate in laboratory.

The prepared adsorbent was used for the removal of methylene blue dyes and indigo carmine. The biosorption process was evaluated under the influence of various parameters namely, pH, biosorbent content and initial charges of the dye solution, as well as isothermal modeling and the kinetics of adsorption and determination of thermodynamic parameters. The results showed that this waste constitutes a significant source of pectin so that the reduction of turbidity is indeed in favor of the latter, added to its biodegradability and nontoxicity will make it a better alternative or synthetic polyelectrolytes used Harmful to the environment and health. The results obtained for the biosorbent reveals that it is rich in functional groups and show that the adsorption isotherms are perfectly described by the Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 398.406 mg / g for methylene blue and 130.89 mg / g for indigo carmine.

The modeling kinetics of the two pollutants shows that the pseudo-second order kinetics describes better the experimental results and the thermodynamic study reveals an endothermic, non-spontaneous process for methylene blue and spontaneous exothermic for indigo carmine. In light of these results, it appears that the biosorbent used could offer a new, less expensive and abundant adsorption support in order to contribute to the depollution of colored wastewater.

Keys Words: waste, recovery, biopolymer, pectin, bio-adsorbent, turbidity, sludge, dyes