

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : GENIE DES PROCEDES DES POLYMERES**

Intitulé du mémoire

**ETUDE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS  
EMERGENTS SUR UN BIOCOMPOSITE  
MAGNETIQUE MACROPOREUX PREPARE A BASE  
D'ALGINATES CHIMIQUEMENT  
MODIFIE/CHITOSANE ET COBALT FERRITES**

Présenté par :  
YAGOUB Amira

ATTABA Sidali

Encadré par :  
Dr. BENSACIA Nabila

M<sup>me</sup>. AROUN Imene

Année universitaire 2020/2021

## ملخص

تعتمد هذه الدراسة على تركيب المواد الماصة الهجينة و كبيرة المسامات .

تم تمييز هذين الأخيرين ب جهاز "فوربييه" لتحويل طيف الأشعة تحت الحمراء, تحديد حمولة درجة الحموضة صفر و قياس حيود الأشعة السينية . تم إجراء اختبارات امتصاص حمض الساليسيليك على الممتزجين المركبين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية ، عند درجة حموضة تساوي 6 ، تتراوح الكتلة بين 5 مجم و 100 مجم للممتاز الثاني بنفس التركيز 10 مجم / لتر. في ظل هذه الظروف ، تم العثور على قدرة الامتصاص من أجل 4.79 مجم / جم وهو ما يتوافق مع وقت توازن قدره ساعتان للخرز الهجين وللممتاز الثاني بسعة 4.65 مجم / جم في وقت د. رصيد ساعتين.

تم كتابة حركيات الامتزاز بشكل صحيح بواسطة النموذج الحركي الزائف من الدرجة الأولى. تتفق نمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز مع نموذج لونغمير الذي يمثل بشكل أفضل النمذجة

الكلمات المفتاحية: الامتزاز - الممتزات - الكوبالت الفريت - الجينات - الشيتوزان - حمض الساليسيليك

## Résumé

Cette étude repose sur la synthèse des adsorbants les billes hybrides et les billes macroporeuses. Ces deux derniers ont été caractérisés par FTIR, détermination de pH<sub>pzc</sub> et DRX. Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les deux adsorbants synthétisés ont été effectués à une température égale à 25C<sup>0</sup> , à un pH égal à 6, une masse variée entre 5 mg et 100 mg pour le deuxième adsorbant avec mêmes concentration de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 4.79 mg/g qui correspond à un temps d'équilibre de 2h pour les billes hybrides et pour le deuxième adsorbant de capacité 4.65mg/g à un temps d'équilibre de 2h. La cinétique d'adsorption est correctement d'écrite par le modèle cinétique du pseudo première ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption est en accord avec le modèle de Langmuir qui représente mieux la modélisation avec un R<sup>2</sup>= 0.99.

**Mots clés :** Adsorption-Adsorbant - Cobalt ferrite- Alginate - Chitosane - Acide salicylique.

## Summary

This study is based on the synthesis of adsorbents, hybrid beads and macroporous beads. The latter two were characterized by FTIR, determination of pH<sub>pzc</sub> and DRX. The adsorption tests for salicylic acid on the two adsorbents synthesized were carried out at a temperature equal to 25C<sup>0</sup> , at a pH equal to 6, a mass varying between 5 mg and 100 mg for the second adsorbent with the same concentrations of 10 mg / L. Under these conditions, the adsorption capacity was found to be of the order of 4.79 mg / g which corresponds to an equilibrium time of 2 h for the hybrid beads and for the second adsorbent with a capacity of 4.65 mg / g at a time d. 'balance of 2h. The adsorption kinetics are correctly written by the pseudo first order kinetic model. The modeling of the adsorption isotherms is in agreement with the Langmuir model which better represents the modeling with an R<sup>2</sup> = 0.99.

Keywords: Adsorption-Adsorbent - Cobalt ferrite- Alginate - Chitosan - Salicylic acid.

# Remerciements

*Avant tout, nous remercions **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.*

*Nos remerciements spéciaux vont au **Dr. Bensacia Nabila** notre promotrice pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidée pas par pas dans notre travail.*

*Nous remercions **M<sup>me</sup> AROUN Imene** pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, pour ses conseils judicieux.*

*Nous remercions les membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à nos familles et nos parents.*

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

 **Dédicaces** ... 

*A mon père Abdel Aziz.*

*A ma chère mère Fatma.Zahra.*

*A ma sœurs : Amel*

*A mes frère: Mohamed , Abdelnor et Salime*

*A mes grandes mères.*

*A mes oncles et mes tantes.*

*Ainsi toute la famille YAGOUB et Bendali brahem.*

*A mon binôme Attaba Sidali pour tout ce qu'il a fait pour la  
réussite de ce travail.*

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Et toute la promotion 2020-2021 Génie des Polymères.*

***Amira***

# *D*édicaces

*J*edédie ce modeste travail avec un grand plaisir, à tous ceux qui ont crus en moi, spécialement à ceux qui ont été mes guides dans la vie :

*A ma mère que Dieu ait son âme, a mon père qui m'ont entouré de leur amour, leurs sacrifices, leur protection et de leur générosité durant toute la durée de mes études.*

*A ma tante et mon oncle pour leurs encouragements tout au long de ma vie*

*A ma grande famille, mes sœurs Yasmine, Ihssene et mon frère Abdeladhim.*

*A mon binôme Yagoub Amira pour tout ce qu'elle a fait pour la réussite de ce travail.*

*A mes amis Hadjer, Faiza, Marwa et Redha Pour tous les bons moments partagés, pour tant de gentillesse et de disponibilité, je vous dis bon courage pour votre vie professionnelle.*

*Et toute la promotion 2020-2021 génie de Polymère.*

*Sidali*

## Liste des Abréviation

### Liste des abréviations

BH : Billes hybrides.

BM : Billes macroporeuses.

AM : Alginate modifié.

BAM : Bille d'alginate modifiée.

BA : Bille d'alginate parents.

Ch : Chitosane.

PDVB: polydivinylbenzene.

PMAEM IPN : polyméthylacryléthylenediamine IPN.

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Le spinelle est l'organe d'aluminium et de magnésium.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy.

### Liste des symboles

t : Temps (min).

K<sub>1</sub> : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $min^{-1}$ ).

K<sub>2</sub> : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $g\ mol^{-1}min^{-1}$ ).

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K<sub>f</sub> : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

1/n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L).

K<sub>L</sub> : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

pH : Potentiel hydrogène.

Pzc : Point de charge nulle.

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg /L).

C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

W ou m : Masse de l'adsorbant en (g).

λ<sub>max</sub> : Longueur d'onde au maximum d'absorption (nm).

λ: représente le taux d'inversion ou degré d'inversion.

T : Température en kelvin.

Q<sub>s</sub> : Charge de surface (mol.g<sup>-1</sup>).

$Q_e$  : Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_t$  : Quantité adsorbée de polluant à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_{\text{max}}$  : Capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_{\text{totale}}$  : Quantité adsorbée totale ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$C_a$  : Concentration d'acide ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$C_b$  : Concentration de base ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$Q_{\text{th}}$  : Quantité adsorbée théorique calculée d'après le modèle d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$Q_{\text{exp}}$  : Quantité adsorbée expérimentale ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$R$  : Taux d'élimination (%).

$R_m$  : Rendement massique (%).

## Liste des Figures

### Chapitre I

Figure I.1 : Les biopolymères.....	4
Figure I.2 : Algues brunes .....	5
Figure.I.3 : Alginate de sodium .....	7
Figure I.4 : Structure d'alginate de sodium .....	7
Figure I.5 : Structure chimique du Chitosane .....	8
Figure I.6 : Carapace des crustacés.....	8
Figure I.7 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ .....	11
Figure I.8 : Structure spinelle .....	11
Figure I.9 : Cobalt ferrite en poudre.....	14
Figure I.10 : Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement.....	18

### Chapitre II

Figure II.1 : Montage expérimental.....	23
Figure II.2 : La chitine .....	24
Figure II.3 : Déminéralisation des carapaces .....	24
Figure II.4 : La déprotéinisation de chitine .....	25
Figure II.5 : L'étape de Blanchiment par les peroxyde d'hydrogène .....	25
Figure II.6 : Le Chitosane obtenue après le séchage .....	26
Figure II.7 : Structure chimique de l'acide salicylique .....	31

### Chapitre III

Figure III.1 : Les adsorbants synthétisés.....	37
Figure III.2 : Billes synthétisées .....	37
Figure III.3 : Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des BH .....	39
Figure III.4 : Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des BM .....	39
Figure III.5 : Spectre IRTF du Chitosane.....	40
Figure III.6 : Spectre IRTF d'alginate .....	41
Figure III.7 : Spectre IRTF d'alginate modifier par l'urée .....	42
Figure III.8 : Spectre IRTF de cobalt ferrite .....	42
Figure III.9 : Spectre IRTF des billes hybrides .....	43
Figure III.10 : Spectre IRTF des billes macroporeuses .....	44
Figure III.11 : Diffraction Rayon X d'alginate .....	45
Figure III.12 : Diffraction Rayon X des billes macroporeuses .....	46

Figure III.13 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique .....	47
Figure III.14 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de temps.....	48
Figure III.15 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de temps.....	48
Figure III.16 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de la masse.....	49
Figure III.17 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de la masse.....	49
Figure III.18 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de pH.....	50
Figure III.19 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de pH.....	51
Figure III.20 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de la concentration initiale.....	52
Figure III.21 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de la concentration initiale.....	52
Figure III.22 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique.....	53
Figure III.23 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique sur les deux adsorbants.....	54
Figure III.24 : Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich. (a) : BH, (b) : BM.....	56
Figure III.25 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide Salicylique. (a) : BH, (b) : BM .....	56
Figure III.26 : Modélisation non-linéaire par la modèle de Freundlich de BM.....	58
Figure III.27 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Langmuir de BM.....	58

## Liste des Tableaux

### Chapitre I

Tableau I.1 : Positions des différents sites dans le groupe d'espace Fd3m.....12

Tableau I.2 : Liste de substances émergentes du projet NORMAN.....16

### Chapitre II

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisée.....22

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique d'acide salicylique.....31

Tableau II.3 : Solubilité de l'acide salicylique dans les différents solvants (g/L).....31

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.....32

Tableau II.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.....33

Tableau II.6 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH .....33

Tableau II.7 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.....34

### Chapitre III

Tableau III.1: Diamètre des billes.....38

Tableau III.2: Pourcentage d'eau des billes .....38

Tableau III.3 : Condition opératoire pour les différents paramètres d'adsorption .....47

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés .....55

Tableau III.5 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.....57

# SOMMAIRE

Résumé	
Remerciement	
Dédicaces	
Liste des Abréviations	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I</b>	<b>Synthèse bibliographique</b>
I.1. Les biopolymères .....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2. Différentes familles des biopolymères.....	4
I.1.3. Les Alginates.....	5
I.1.3.1. Composition des alginates.....	6
I.1.3.2. Procédés de fabrication.....	6
I.1.3.3. Propriétés des alginates.....	6
I.1.3.4. Alginate de sodium.....	7
I.1.3.5. Caractéristiques de l'alginate de sodium.....	7
I.1.4. Le Chitosane.....	8
I.1.4.1. Propriétés du chitosane.....	8
I.1.4.2. Application du chitosane dans traitement des eaux usées.....	8
I.1.4.3. Production et marché.....	9
I.2. Généralités sur les ferrites.....	9
I.2.1. Définition des ferrites.....	9
I.2.2. Les Ferrites et leurs symétries structurales.....	9
a. Les Ferrites de grenats.....	9
b. Les Ferrites hexagonales.....	10

c. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques).....	10
I.2.3. Structure des ferrites.....	10
I.2.3.1. Structure spinelles.....	10
I.2.4. Spinelles directs et inverses.....	12
I.2.5. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle.....	13
I.2.5.1. Propriétés électriques.....	13
a. Conduction par saut d'électrons ou par bande.....	13
b. Conduction par saut de polarons.....	13
c. Conduction au sein des ferrites spinelles.....	13
I.2.6. Classe des matériaux magnétiques.....	13
I.2.6.1. Matériaux ferromagnétiques.....	13
I.2.6.2. Matériaux paramagnétiques.....	13
I.2.6.3. Matériaux diamagnétiques.....	14
I.2.7. Cobalt de ferrite.....	14
I.2.8. Quelques travaux sur l'application des ferrites magnétiques.....	14
I.3. Polluants émergents.....	15
I.3.1 Définition des polluants émergents.....	15
I.3.2. Classes des polluants émergents.....	15
I.3.3. Les médicaments.....	16
I.3.4. Contamination des milieux aqueux par les substances pharmaceutiques.....	17
I.3.5. impact de l'acide salicylique sur l'environnement.....	18
I.3.6. Quelques travaux sur les polluants émergents.....	19
<b>Chapitre II</b>	<b>Matériels et Méthodes</b>
II.1. Matériels.....	22
II.1.2. Les produits.....	22

II.2. Synthèse des adsorbants.....	23
II.2.1. synthèse du cobalt ferrite.....	23
II.2.2. Extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette.....	23
II.2.2.1. Préparation du chitosane.....	23
II.2.2.2. Extraction de la chitine.....	23
a. Déminéralisation.....	24
b. Déprotéinisation.....	24
c. Blanchiment.....	25
II.2.2.3. Préparation du chitosane.....	26
II.2.4. Préparation de billes d'alginate modifiées par l'urée (BAM).....	26
II.2.5. Préparation de billes hybrides (alginate modifié/ Chitosane/ Cobalt Ferrite).....	27
II.2.6. Préparation de billes macroporeuses (alginate modifié/ Chitosane/Cobalt Ferrite).....	27
II.3. Caractérisation des différents adsorbants.....	28
II.3.1. Calcul du diamètre.....	28
II.3.2. Calcul du pourcentage d'eau.....	28
II.3.3. Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc).....	28
II.3.4. Détermination de la concentration des sites actifs.....	29
II.3.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	30
II.3.6. Diffractomètre Rayons X (DRX).....	30
II.3.7. Etude du procédé d'adsorption en batch.....	30
II.3.7.1. Préparation des adsorbants.....	30
II.3.7.2. Présentation du polluant.....	31
a. Acide salicylique.....	31
II.3.8. Essais d'adsorption.....	31
II.3.9. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	32

II.3.9.1.Effet du temps.....	32
II.3.9.2.Effet de masse de l'adsorbant.....	33
II.3.9.3.Effet de Ph.....	33
II.3.9.4.Effet de la concentration initiale.....	33
II.3.10. Modélisation de la cinétique.....	34
II.3.11. Etude des isothermes d'adsorption.....	34

### **Chapitre III**

### **Résultats et discussion**

III.1. Préparation des Adsorbants.....	37
III.2. Caractérisation des différents adsorbants.....	37
III.2.1. Calcul du diamètre.....	37
III.2.2. Calcul du pourcentage d'eau.....	38
III.2.3. Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc).....	38
III.2.3.1. Billes hybrides.....	38
III.2.3.1. Billes macroporeuses.....	38
III.2.4. Détermination de la concentration des sites actifs (carboxyliques et amines).....	39
III.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	39
III.2.5.1. Spectre IRTF du chitosane.....	39
III.2.5.2. Spectre IRTF de l'alginate de sodium.....	40
III.2.5.3. Spectre IRTF de l'alginate modifié par l'urée.....	41
III.2.5.4. Spectre IRTF du Cobalt ferrite.....	42
III.2.5.5. Spectre IRTF des Billes hybrides (alginate modifié/ chitosane /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	43
III.2.5.6. Spectre IRTF des Billes macroporeuses (alginate modifié/chitosane/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	43
III.2.6. Diffraction des rayons X.....	44
III.3. Etude d'adsorption en batch.....	46
III.3.1. Effet des différents paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption de l'acide salicylique.....	47
III.3.1.1.Effet du temps sur la cinétique d'adsorption.....	47
III.3.1.2. Effet de la masse.....	49
III.3.1.3. Effet du Ph.....	50

III.3.1.4. Effet de la concentration initiale.....	51
III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	53
III.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	53
III.4.2 : Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	54
III.5. Isothermes d'adsorption.....	55
III.5.1 : Modèle de Freundlich.....	55
III.5.2. Modèle de Langmuir.....	56
III.5.3. Modèle de Freundlich non-linéaire.....	58
Conclusion général.....	59
Référence bibliographie .....	61

## Introduction générale

Les biopolymères sont des polymères d'origine végétale, animale, microbienne ou synthétique qui présentent des propriétés fonctionnelles d'épaississement ou de gélification des systèmes aqueux. Les polysaccharides sont des polymères carbohydrates constitués d'unités monosaccharides liées entre elles par des liaisons glycosidiques C-O-C. Leur structure peut être linéaire ou ramifiée. Ces molécules ont des propriétés qui dépendent de leur structure et peuvent être amorphes ou même insolubles dans l'eau. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à deux biopolymères (l'alginate et le chitosane). L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines (Phéophycées). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc. Le chitosane est le dérivé principal de la chitine qui est un biopolymère de haut poids moléculaire, non toxique et biodégradable. Le chitosane est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent sa dissolution dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines [1].

Parmi de nombreux oxydes magnétiques, la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a beaucoup attiré l'attention en raison de sa forte anisotropie magnétique qui est avantageuse dans les applications de supports d'enregistrement magnétique à haute densité. Cependant, il existe des études limitées sur la synthèse des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dont la forme est contrôlée. A titre d'exemple, des matériaux à base d'alginate et de chitosane, contenant des nanoparticules magnétiques ont été étudiés afin d'éliminer des polluants [2].

La dépollution des eaux usées nécessite une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques et biologiques [3]. Le traitement des eaux usées est une alternative susceptible de résoudre les différents problèmes de pollution des milieux aquatiques récepteurs surtout celle liée aux polluants émergents [4].

L'adsorption [5] est actuellement, l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour décontaminer les eaux usées. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans les procédés d'adsorption liquide/solide. L'utilisation des composites ou nanocomposites autant qu'adsorbant tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de leur production à partir de sources renouvelables.

L'objet de cette étude repose sur l'utilisation d'un adsorbant constitué des biopolymères tels que le chitosane et l'alginate qui possèdent plusieurs groupements fonctionnels d'une part. D'autre part, les cobalts ferrites qui possèdent un pouvoir magnétique très intéressant et cela dans le but d'élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées.

Le plan de ce mémoire est composé de trois chapitres :

-Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les biopolymères utilisés dans ce travail, une autre partie sur les ferrites magnétiques et une dernière sur les polluants émergents et quelques études qui ont été faites sur ces derniers,

-Le deuxième chapitre, englobe le protocole de synthèse de différents matériaux à base de cobalt ferrite, alginate et chitosane ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. La fin du chapitre est dédiée à l'adsorption de l'acide salicylique.

-Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats trouvés et à leurs interprétations en passant par la synthèse des matériaux adsorbants, leurs caractérisations et enfin leurs applications dans l'élimination de l'acide salicylique à partir des solutions contaminées.

Enfin, on achève par conclusion où elle regroupe l'essentiel des résultats trouvés et les perspectives envisagés pour la présente étude.

**SYNTHESE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Les biopolymères

### I.1.1 Définition

Les biopolymères « figure I.1 » sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés. Caractère biodégradable [6].



Figure I.1: Biopolymères (PVC)

### I.1.2. Différentes familles des biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles [6] :

- **Les polysaccharides** : par exemple comme l'alginate, le Chitosane, la chitine, l'amidon, la cellulose.

Les polysaccharides (parfois appelés glycines, polyosides, polyholosides ou glucides complexes) de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sont des polymères de la famille des glucides constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons osidiques.

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales et microbiennes).

- **Les protéines ou polypeptides** : par exemple comme collagène, gélatine.
- **Les polyesters synthétisés par des bactéries** : par exemple comme les polyhydroxyalcanoates (PHA).
- **Les poly nucléotides** : par exemple comme l'ADN et l'ARN.

### I.1.3. Les Alginates

Les alginates sont des polysaccharides obtenus à partir d'algues brunes : les laminaires ou les fucus. De couleur variant du blanc au brun jaunâtre, ils sont vendus sous forme filamenteuse, granulaire ou en poudre [7].

Les alginates, présents dans tous les types de phéophycée (algues brunes) représenté par la figure I.2, sont des polysaccharides structuraux capables non seulement d'apporter la rigidité à l'algue mais aussi d'en prévenir le dessèchement dû à l'exposition à l'air à marée basse (Andresen, 1977). On les trouve dans le mucilage des algues brunes, sous la forme d'un sel insoluble, constituant parfois jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. Les alginates sont souvent considérés comme l'équivalent marin en termes de propriétés physiologiques- de la cellulose des plantes terrestres. Les principales espèces à partir desquelles sont extraits les alginates sont [8] :

❖ *Macrocystis Pyrifera*, récoltée sur les côtes Australiennes et du Sud de la Californie.

❖ *Laminaria Hyperborea*, *Laminaria Digitata* et *Ascophyllum Nodosum*, récoltées sur les côtes Européennes.



**Figure I.2** : Algues brunes

### **I.1.3.1. Composition des alginates**

L'alginate est un polymère formé de deux monomères liés ensemble : le mannuronate ou acide mannuronique dont certains sont acétylés et le guluronate ou acide guluronique. La liaison se fait via  $\beta$ -1-4. La proportion et la distribution de ces deux monomères sont déterminantes pour une large expansion des propriétés physiques et chimiques de l'alginate. Sa composition chimique varie selon les diverses espèces d'algues, les différentes parties de la même plante et est sujette aux changements saisonniers. Néanmoins par sélection de matières premières aux différentes propriétés, il est possible de fabriquer une variété d'alginate aux caractéristiques constantes [7].

### **I.1.3.2. Procédés de fabrication**

L'algue est coupée et nettoyée après la récolte. Ensuite, elle est mise à macérer dans un acide minéral dilué pour être déminéralisée. L'alginate contenu dans l'algue est ainsi transformé en acide alginique et, en même temps, certains constituants indésirables sont éliminés. Les algues déminéralisées sont broyées en présence d'un alcali ou d'un sel alcalin afin de neutraliser l'acide alginique et de solubiliser celui-ci sous forme de sel correspondant. L'alginate est extrait et traité. Il est précipité, pressé, lavé et essoré, puis neutralisé, séché et moulu à la granulométrie désirée. On obtient alors différents sels aux propriétés bien précises : les alginates de métaux alcalins (sodium, potassium, magnésium, etc.) sont solubles dans l'eau tandis que l'acide alginique et son dérivé calcique (calcium, aluminium, fer, etc.) y sont pratiquement insolubles. Les sels solubles se dissolvent à basse température et forment des solutions épaisses et visqueuses, des gels résistants à la chaleur [7].

### **I.1.3.3. Propriétés des alginates**

- **Solubilité/viscosité** : La solubilité dans l'eau des alginates dépend du cation associé aux groupements carboxyliques des acides les composants. L'acide alginique est insoluble dans l'eau. Les alginates de sodium, potassium, magnésium, obtenus par l'incorporation de différents sels dans une solution d'acide alginique, sont solubles dans l'eau froide et forment des solutions visqueuses. Tandis que les alginates de calcium sont seulement solubles en milieu basique. Les alginates ont un comportement pseudo plastique : la viscosité chute au cours du traitement thermique. Au refroidissement, elle augmente mais elle est inférieure à celle de départ (alginate dépolymérisé à la chaleur) [9].

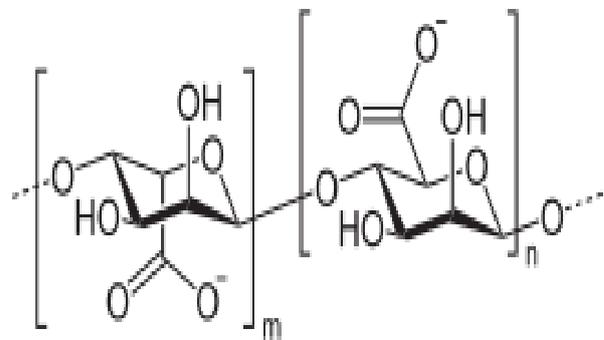
- **Propriétés gélifiantes** : Pour obtenir un gel, il faut des réactifs capables de neutraliser les charges répulsives des carboxylates de manière à permettre le rapprochement des chaînes. L'addition d'ions calcium remplit cette fonction. Les segments guluroniques des chaînes d'alginate forment des rubans déformés en solution. En présence de calcium, ces segments s'associent pour former des agrégats similaires à des boîtes à œufs. Cette structure forme un gel fort à froid qui peut être irréversible thermiquement si les liens calcium sont forts et nombreux. La gélification peut être contrôlée en utilisant des séquestrants de calcium (famille des phosphates), sels de calcium convenables et acides minéraux (permet le relargage du calcium) [9].

#### I.1.3.4. Alginate de sodium

L'alginate de sodium ou polymannuronate sodique, de formule brute  $(C_6H_7NaO_6)_n$ , est un additif alimentaire (E401), utilisé dans les boissons, constitué d'alginate et de sodium. Il se présente sous forme de poudre blanche à blanc crème représenté par la figure I.3, inodore et sans saveur, très soluble dans l'eau. Il s'agit d'une longue molécule synthétisée à partir de l'acide alginique, extraite d'algues brunes, constituée d'unités glucidiques formant une chaîne (figure I.4) pas de gras pour les figures [10].



**Figure I.3** : Alginate de sodium.



**Figure I.4**: Structure d'alginate de sodium

#### I.1.3.5. Caractéristiques de l'alginate de sodium

- **Épaississement** : l'alginate de sodium pourrait être facilement dissous dans l'eau et former la solution avec une viscosité élevée. Il est largement utilisé comme agent épaississant dans les industries alimentaires, chimiques et autres [11].

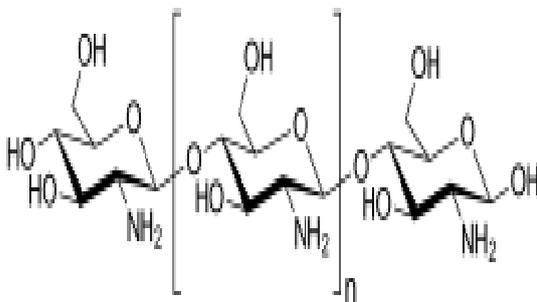
- **Gélification** : lorsque l'alginate de sodium rencontre un échange d'ions calcium, une action d'échange d'ions se produit rapidement pour former un gel et le gel est anti-réversible. Le gel d'alginate à haute teneur en G est croustillant mais beaucoup plus rigide,

tandis que le gel d'alginate à haute teneur en M à la propriété opposée, flexibles avec moins de rigidité. Différentes forces de gel faites par différentes proportions. Avec un gel différent, l'alginate peut être utilisé pour la différence des aliments imités, des matériaux médicaux, des masques faciaux, des agents de traitement de l'eau, du film plastique...etc [11].

#### I.1.4. Le Chitosane

Le chitosane est une substance dérivée de la chitine, composant principal de la carapace des insectes et des crustacés. Comme la chitine, le chitosane est une molécule complexe formée de dérivés de sucres, dont la glucosamine [12].

Le chitosane a une formule brute de  $(C_5H_{10}N_9O_3)_n$  est un polysaccharide comme l'indique la figure I.5, il est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble, il est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine, le composant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) figure I.6. Cette matière première est déminéralisée par traitement à l'acide chlorhydrique, puis déprotéinée en présence de soude ou de potasse et enfin décolorée grâce à un agent oxydant [13].



**Figure I.5 :** Structure chimique du chitosane

**Figure I.6:** Carapace des crustacés

##### I.1.4.1. Propriétés du chitosane

Le chitosane est biodégradable et biocompatible (notamment hémocompatible). Il est également bactériostatique et fongistatique. [13]

##### I.1.4.2. Application du chitosane dans traitement des eaux usées

Comme c'est un polymère cationique, il permet de complexer les métaux lourds (liens de coordination), les graisses et certains composés phosphorés et réduit la turbidité de l'eau de

manière plus efficace que le sable. Il agit aussi comme aide-coagulant, réduisant ou éliminant ainsi les produits à base de polyacrylamide, d'aluminium (alun), actuellement utilisé dans les traitements d'eaux usées [13].

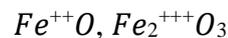
#### **I.1.4.3. Production et marché**

En 2003, il existait environ 65 producteurs de chitosane dans le monde dont 95 % utilisent des crustacés comme source de matières premières, on peut également le produire à partir de certains végétaux. Le marché du chitosane est en pleine croissance grâce aux applications de plus en plus nombreuses [13].

## **I.2. Généralités sur les ferrites**

### **I.2.1. Définition des ferrites**

Les ferrites sont des oxydes métalliques complexes, dérivés de la magnétite par remplacement de l'atome de fer divalent par un atome d'un autre métal. La formule de magnétite étant :



La formule générale d'une ferrite sera donc :



Les métaux de remplacement utilisables sont évidemment des métaux divalents tels que le manganèse, le magnésium, le nickel, le cuivre, le cobalt, le zinc et le cadmium. Cependant, les propriétés du matériau obtenu dépendent de la nature du métal de remplacement et de ses proportions [14].

### **I.2.2. Les Ferrites et leurs symétries structurales**

Les ferrites ont trois différentes symétries structurales : grenat, hexagonal et cubique. Ce dernier est déterminé par la taille et charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions de l'oxygène, et leur parent montant [15].

### a. Les Ferrites de grenats

La formule générale pour des grenats est  $Me_3Fe_5O_{12}$ , l'un des ions en métal de terre rare, comprend Y, La et Gd. La cellule d'unité cubique contient 8 unités de formule ou 160 atomes, qui peuvent être décrits comme arrangement spatial de 96 ions  $d'O^{-2}$  avec les cations interstitiels. Yttrium, fer et grenat  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) est un grenat bien connu [15].

### b. Les Ferrites hexagonales

Les ferrites hexagonales sont employées couramment en tant qu'aimants permanents et sont caractérisés par possession d'une coercivité élevée. Leur formule générale est  $MO_6Fe_2O_3$  où je peux être Ba, Sr, ou Pb. Le treillis hexagonal de ferrite est semblable à la structure spinelle, avec les ions de l'oxygène étroitement emballés, mais quelques couches incluent les ions en métal, qui ont pratiquement les mêmes rayons ioniques que les ions de l'oxygène [15].

### c. Les Ferrites de spinelles (les ferrites cubiques)

Les ferrites de spinelle avec la formule générale  $MOFe_2O_3$  ou  $M^{II}Fe_2^{III}O_4$  o,  $M^{II}$  vous homogénéiser les indices soit  $M^{++}$  ou  $M^{II}$  représentent un cation bivalent en métal tel que le manganèse, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, le Cd, magnésium,  $Fe^{III}$  et le cation trivalent de fer, ont la même structure cristallographique que le spinelle minéral ( $MgAl_2O_4$ ), qui était déterminé par Bragg. La cellule d'unité de la ferrite de spinelle appartient à la structure cubique (groupe d'espace  $Oh_7-F3dm$ ) et présente le cube constitué par 8 molécules  $MOFe_2O_3$  et se compose de 32 anions  $O^{2-}$ [15].

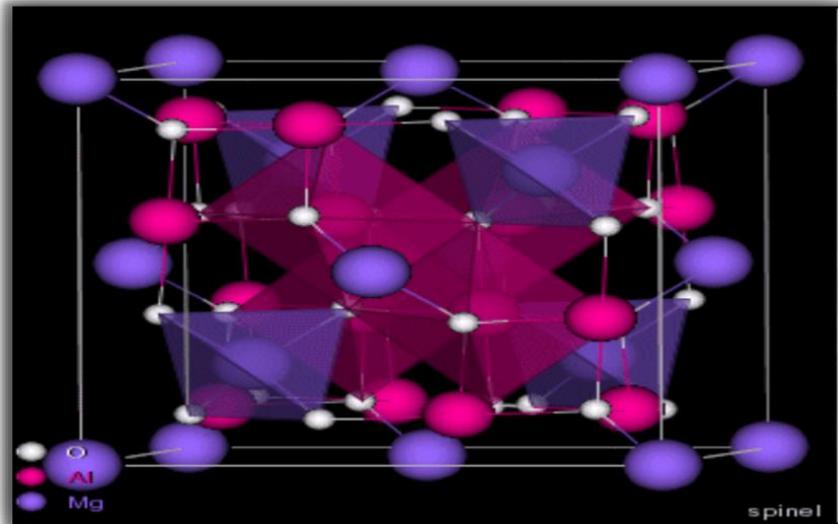
## I.2.3. Structure des ferrites

### I.2.3.1. Structure spinelles

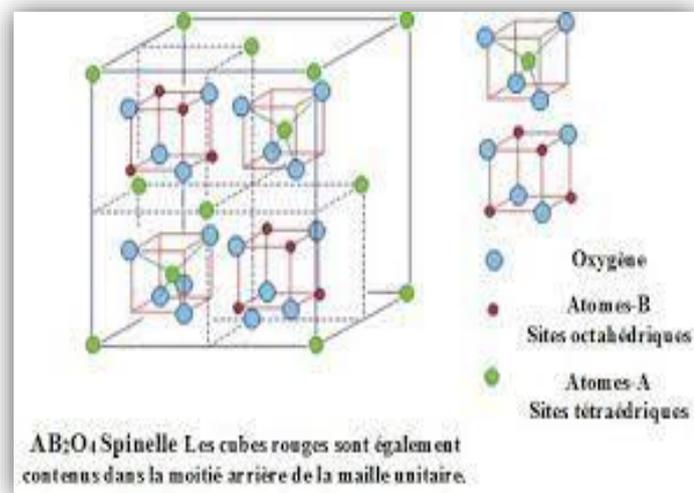
Les ferrites spinelles doit son nom au minéral  $MgAl_2O_4$  de structure cubique appartient à l'une des plus jolie structure cristalline comme l'indique la figure 7 celle du spinelle, cubique faces centrées (CFC) a été observé par la première fois par Nishikawa et Bragg. Ils constituent une famille de céramiques dites « magnétiquement douces » utilisées en électronique [16].

La formule des ferrites de structure spinelle s'écrit en formule chimique  $MeFe_2O_4$  où Me représente un ou des cations appartenant la plupart du temps à des métaux de transition. Nous retrouvons  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ (11), appartient à une structure dite  $Fd3M(n^\circ 227$  dans les tables internationales) de symétrie cubique à faces

centrées présenté par la figure 8. Dont la maille élémentaire mesure environ 80 nm et comporte 32 ions oxygène développant des sites octaédriques (site B) et tétraédriques (site A), 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont occupés par les cations métalliques [16].



**Figure I.7 :** Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$



**Figure I.8 :** Structure spinelle

La maille de spinelle est décrite dans les tables de cristallographie avec deux origines possibles soit sur un site tétraédrique occupé (en  $4\bar{3}m$ ) soit sur un site octaédrique vide (en  $3\bar{m}$ ). Pour passer d'une origine à l'autre, il suffit d'effectuer une translation de  $(1/8, 1/8,$

1/8). Nous préciserons toujours l'origine utilisée. Les différents sites présents dans la maille cubique élémentaire de spinelle sont donnés dans le Tableau I.2 [17].

**Tableau I.1. :** Positions des différents sites dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ .

Site cristallin	Équipoint (notation de Wyckoff)	Symétrie	Cordonnées des Positions équivalentes (origine en $\bar{4}3m$ )	Cordonnées des positions équivalentes (origine en $\bar{3}m$ )
Site cationique Tétraédrique (A)	8 a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0 ; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$
Lacune tétraédrique	8 b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ; $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$
Site cationique Octaédrique (B)	16 d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$ ; $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4},$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
Lacune octaédrique	16 c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ; $\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ; $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$ ; $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	0, 0, 0 ; 0, $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4}, 0,$ $\frac{1}{4}$ ; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$

#### I.2.4. Spinelles directs et inverses

Les spinelles sont dits directs si les cations B sont de même type et dits inverses si, au contraire, ils se partagent sur les sites A et B. Le tableau qui suit montre que toutes les ferrites sont de type inverse, l'ion  $Fe^{3+}$  étant à la fois sur les sites A (tétraédrique) et B (octaédrique), sauf la ferrite de zinc qui est direct [18]. Les spinelles sont une très grande famille de composés qui diffèrent par leur caractère direct, inverse ou intermédiaire bien que leur formule soit identique  $AB_2O_4$ . Il existe de type de spinelle [16] :

- Un spinelle direct a pour formule  $[A] [B]_2O_4$  et le type de site occupé est  $[Td] [Oc]_2O_4$ : un atome A est dans un site tétraédrique et deux atomes B sont dans des sites octaédriques [16].
- Un spinelle inverse a pour formule  $[B] [AB] O_4$  et le type de site occupé est  $[Td] [Oc]_2O_4$  : un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques [16].

Les spinelles inverses sont caractérisés par leur taux d'inversion ( $\lambda$ ) que l'on définit par la fraction d'atome B dans des sites tétraédriques. ( $\lambda$ ) représente le taux d'inversion ou degré d'inversion. ( $0 \leq \lambda \leq 0.5$ ).

Pour un spinelle normal  $\lambda = 0$ .

Pour un spinelle intermédiaire  $0 < \lambda < 0,5$ .

Pour un spinelle inverse  $\lambda = 0,5$ .

## **I.2.5. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle**

### **I.2.5.1. Propriétés électriques**

Pour pouvoir appréhender les propriétés de conduction des oxydes de métaux de transition, il est nécessaire d'avoir une description adéquate des électrons externes c'est-à-dire placés à la périphérie de couches ou de sous-couches atomiques complètement remplies. Il existe deux grandes théories limites pour décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons localisés et la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) [19].

- a. Conduction par saut d'électrons ou par bande :** Dans un ion métallique isolé à l'état gazeux, les cinq orbitales d sont dégénérées [19].
- b. Conduction par saut de polarons :** Suivant la valeur de l'interaction électron-réseau, le porteur de charge peut former un polaron [19].
- c. Conduction au sein des ferrites spinelles :** Verwey<sup>40, 41</sup> a démontré dans les années 1950 que la conduction électronique à température ambiante au sein des ferrites spinelles était réalisée par saut de polarons entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisations différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents [19].

## **I.2.6. Classe des matériaux magnétiques**

Les matériaux magnétiques sont classés en trois catégories [20] :

### **I.2.6.1. Matériaux ferromagnétiques**

Ils peuvent être fortement magnétisés. Leur aimantation persiste plus ou moins lorsque le champ magnétisant est supprimé [20].

**Exemples :** Fer, Nickel, Acier, Cobalt.

### **I.2.6.2. Matériaux paramagnétiques**

Ils s'aimantent faiblement dans le sens du champ magnétisant. Leur aimantation cesse dès que le champ magnétisant est supprimé [20].

**Exemples :** Aluminium, Platine, Manganèse.

### **I.2.6.3. Matériaux diamagnétiques**

Ils s'aimantent faiblement dans le sens opposé au champ magnétisant. Leur aimantation cesse dès que le champ magnétisant est supprimé [20].

**Exemples :** Cuivre, Zinc, Or, Argent.

### **I.2.7. Cobalt de ferrite**

La ferrite de cobalt est une ferrite semi-dure de formule chimique  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) où la figure I.9 représente la poudre de ferrite de cobalt. La substance peut être considérée comme un matériau magnétique doux et dur et est généralement classée comme matériau semi-dur [21].



**Figure I.9 :** cobalt ferrite en poudre

### **I.2.8. Quelques travaux sur l'application des ferrites magnétiques**

Les ferrites de cobalt ont attiré l'attention de nombreux groupes de recherche du fait de leur sensibilité à différents gaz, de leur activité catalytique intéressante pour différentes réactions, alliées à un faible coût de production et une excellente stabilité chimique et une faible toxicité [22]. Récemment, des études ont été réalisées sur la catalyse de l'oxydation du monoxyde de carbone CO par des ferrites de cobalt, mais aussi sur la détection de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , qui montrent les potentialités de ces matériaux dans le domaine des

capteurs et des énergies propres [23]. L'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> est en effet une étape de purification dans la production d'hydrogène, H<sub>2</sub>, à partir du reformage du méthane [24].

Lopes-Moriyama est réalisé la catalyse du CO avec des nanooctaèdres de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces nanooctaèdres ont aussi montré une grande sensibilité au gaz NO<sub>2</sub>, plus grande que celle de particules de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de forme quelconque et de même taille. D'autre part, d'après Ajroudi et al. (2010) le taux de cobalt dans les ferrites Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> influence les propriétés catalytiques de ces poudres [24].

### **I.3. Polluants émergents**

#### **I.3.1 Définition des polluants émergents**

Les polluants émergents sont une nouvelle classe de polluants qui connaît un intérêt croissant depuis cette dernière décennie. Ce sont très souvent de composés retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques. En effet, grâce aux avancés technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis [25].

« Les polluants émergents » sont des molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires [26].

#### **I.3.2. Classes des polluants émergents**

On peut regrouper les polluants émergents dans 3 classes :

- Des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire.
- Des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...).
- Des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules) [27].

Dans le cadre du projet NORMAN, une liste classée en catégories et sous-catégories a été dressée, telle que présentée dans le Tableau I.1 [28].

**Tableau I.2 :** Liste des substances émergentes du projet NORMAN (Mise à jour novembre2010).

<b>Catégorie</b>	<b>Sous-catégorie</b>	<b>Nombre de substance individuelle</b>
Toxines algales	Cyanotoxines	3
Anticorrosifs	-	8
Agents anti-mousse	-	1
Agents antifouling	Organo étains ou organostannane	6
Antioxydants		5
Biocides	Biocides Agents antimicrobiens	4
Agents complexant		4
Détergents	Sulfonates aromatiques Linear, Alkyl benzene sulfonates(LAS) Ethoxylates/Carboxylates of octyl/nonyl Phenols et autres	10
Sous-produits de désinfection de l'eau potable		67
Drogues		5
Retardateurs de flamme	Composé bromés PolybromoDiphénylEther (PBDEs) Oraganophosphates Paraffine chlorée	18
Additifs alimentaires		3
Fragrances	Muscs nitrés Muscs polycycliques	30
Additifs pour le pétrole	Etherdialkylque	1
Produits chimiques industriels		31

### I.3.3. Les médicaments

Un médicament est toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Le code de la santé publique (article L.5111-1) définit ainsi le médicament : « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique[29]».

Le médicament contient :

**Un principe actif**, substance d'origine chimique ou naturelle caractérisée par un mécanisme d'action curatif ou préventif précis dans l'organisme.

**Des excipients**, substances d'origine chimique ou naturelle qui facilitent l'utilisation du médicament mais ne présentent pas d'effet curatif ou préventif.

### I.3.4. Contamination des milieux aqueux par les substances pharmaceutiques

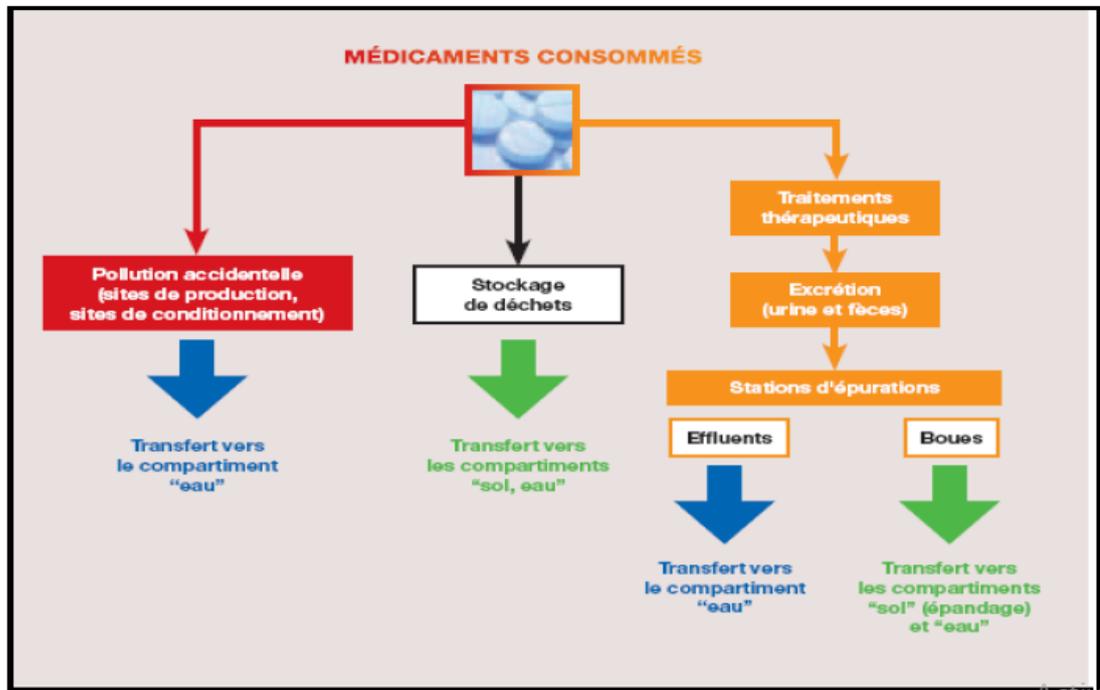
La pollution de l'environnement se manifeste selon différentes façons :

\* La contamination par les substances pharmaceutiques à usage humain représente la première source de contamination des milieux ; le médicament administré est rejeté dans les eaux usées. Ace niveau, le résidu qui n'a été dégradé en une partie est rejeté par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface. Alors qu'une partie du résidu peut s'absorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci.

\* Une autre source de contamination se caractérise par les effluents hospitaliers qui peuvent présenter une manière spécifique de contamination à cause des substances pharmaceutiques antibiotiques, anti-infectieux, produits de contraste iodés et anticancéreux. Ces dernières se retrouvent dans les eaux usées des agglomérations et peuvent présenter la contamination des eaux de surface.

La contamination par les médicaments vétérinaires est différente car ceux-ci peuvent être dispersés soit directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ), soit indirectement par épandage de lisier contaminé par exemple.

Enfin, les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement peuvent entraîner une contamination des eaux par les substances pharmaceutiques. La figure I.10. Ci-dessous montre les différentes voies de contamination.



**Figure I.10:** Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement [30]

### I.3.5. impact de l'acide salicylique sur l'environnement

Les données statistiques ont montré que les contaminants pharmaceutiques les plus couramment trouvés dans l'environnement sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) et parmi cette classe, l'acide acétylsalicylique (aspirine) est un polluant régulier.

La présence d'AINS dans l'environnement a eu un impact néfaste sur d'autres espèces. Chez les poissons et les oiseaux. Les AINS ont entraîné une insuffisance rénale, une mauvaise qualité de la coquille des œufs et un déséquilibre dans la sex-ratio de certains poissons.

La plupart de ces polluants pharmaceutiques proviennent des ménages, des hôpitaux, des maisons, de soins infirmiers, et des effluents des industries de fabrication de médicaments principalement en raison d'une élimination inappropriée [31].

### I.3.6. Quelque travaux sur les polluants émergents

En 2017, S. Zhu et ses collaborateurs [32] ont testé et prouvé la capacité d'oxyde de graphène d'éliminer rapidement et efficacement la metformine, ils ont démontré que l'adsorption atteint les 80% d'élimination de la métformine pendant 20 min avec un pH égal à 6 et à une température de 288K.

En 2017, S. Alvarez et ses collaborateurs [33] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption des résidus pharmaceutiques non biodégradables et qui se trouvent dans les rejets hospitaliers en utilisant différents matériaux basés sur le carbone, l'étude a trouvé que le matériau utilisé possède une grande affinité vis-à-vis des polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g, 264mg/g pour le carbamazépine et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 °C et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

En 2016 G. Xiao et ses collaborateurs [34] ont synthétisé polydivinylbenzène / polyméthylacrylate éthylène diamine IPN (PDVB / PMAEM IPN). Les effets de l'hydrophobicité de ce matériau vis-à-vis de l'acide salicylique et de l'acide 5-sulfosalicylique. Une plus grande capacité d'adsorption de l'acide salicylique que celle de l'acide 5-sulfosalicylique a été constatée. Les valeurs absolues de  $AH$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$  de l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN étaient supérieures à celles de l'acide 5-sulfosalicylique, indiquant que l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN a été favorisée. Ce mécanisme d'adsorption a été attribué à la forte hydrophobicité de l'acide salicylique.

En 2015, F. Zhenyu et ses collaborateurs [35] ont synthétisé un nouveau réseau de polymères hydrophile-hydrophobe pour l'élimination par adsorption de l'acide salicylique à partir des solutions aqueuses. Il a été remarqué que l'adsorption est nettement supérieure sur l'acide salicylique (228,9 mg /g à une concentration d'équilibre de 100 mg / L). La capacité d'adsorption saturée dynamique a été mesurée à 297,0 mg / g.

En 2014, Y. Patino et ses collaborateurs [36] ont été intéressés par l'adsorption de trois polluants émergents représentatifs sur différents types d'adsorbants carbonés qui ont été étudiés, Les adsorbats ont été l'acide nalidixique, le 1,8-dichloroéthane et le méthylphénoxy-éthanol. Les charbons actifs, les nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone et les graphites ont été testés en tant qu'adsorbants. Les isothermes d'adsorption, réalisés dans un système discontinu, ont été ajustées en utilisant à la fois un modèle de Langmuir et

un modèle de Freundlich. Il a été montré que la capacité d'adsorption suit l'ordre 1,8  
Dichlorooctane << Nalidixic acide << Methyl phenoxy éthanol.

# **Chapitre II**

## **Matériels et Méthodes**

## II.1. Matériels

L'objectif principal de cette présente étude de l'élimination des polluants émergents sur un biocomposite magnétique macroporeux préparé à base d'alginate chimiquement modifié/chitosane et de cobalt ferrite.

Ce chapitre aborde, dans la première partie, les produits utilisés pour préparer les adsorbants ainsi leurs protocoles de préparation, puis les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude. La deuxième partie concerne la description de l'élimination du polluant émergent par adsorption en batch et cela en utilisant deux adsorbants à savoir (le cobalt ferrite seul et le composite (Alginate modifié/ Chitosane/ Cobalt ferrite) en variant plusieurs paramètres tels que le temps, le pH, la masse et la concentration initiale du polluant.

### II.1.2. Les produits

Pour préparer les solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques rapportés avec leurs différentes propriétés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** :Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
chlorure de cobalt	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	-	Biochem
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	30%	Prolabo
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	98%	Aldrich
Acide hydrochlorique	$\text{HCL}$	37%	Prolabo
Acide acétique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100%	Prolabo
Acide acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		Biochem
Acide nitrique	$\text{HNO}_3$	65%	Biochem
Chlorure de calcium	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0,1M]	-	MERCK
Calcium de carbonate	$\text{CaCO}_3$	-	FlukaGuarantee
Phénolphtaléine indicateur coloré	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	0.01 – 50%	-
Alginate de sodium	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$	-	Aldrich
Acide salicylique	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	-	Aldrich
Chitosane extrait à partir des carapaces des crevettes			

## II.2. Synthèse des adsorbants

### II.2.1. synthèse du cobalt ferrite

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [37] :

Un mélange de 12.9 g de  $\text{CoCl}_2$  et de 25.34 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été solubilisés dans 100 ml d'eau distillée, le pH a été ajusté en utilisant une solution de NaOH (9M) pour maintenir un pH égal à 9. La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2h à une température  $T = 90^\circ\text{C}$ . La figure II.1 représente le montage expérimental). Le précipité a été récupéré par centrifugation ensuite rincé avec l'eau distillée jusqu'à l'observation de la ré-dissolution partielle. Le précipité a été séché dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  sous air. Après séchage, le produit a été broyé.



**Figure II.1.** Montage expérimental.

### II.2.2. Extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette

#### II.2.2.1. Préparation du chitosane

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevette rouge *aristeus antennatus*, qui ont été préparés selon une étude précédente. Elles sont décortiquées à température ambiante, les carapaces sont ensuite lavées puis séchées à l'air libre.

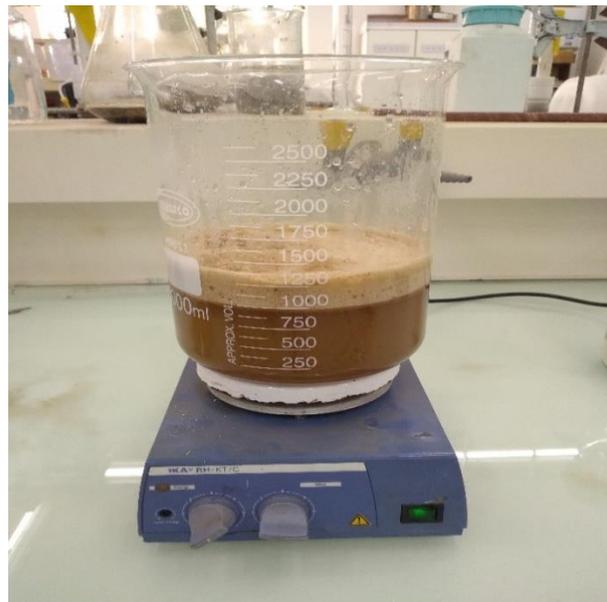
#### II.2.2.2. Extraction de la chitine

Les fragments obtenus ont été séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h puis broyés et triés sur des tamis afin de les séparer en plusieurs tailles la figure II.2 présente la chitine. L'extraction chimique consiste en une déminéralisation acide et une déprotéinisation basique.



**Figure II.2 :** La chitine

**a. Déminéralisation :** la déminéralisation a été effectuée en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1h à température ambiante. La réaction produit un violent dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert, la déminéralisation des carapaces est représentée par la figure II.3. Le contenu a été ensuite filtré sur papier Whatman et rincé abondamment avec de l'eau distillée et ensuite, il a été séché dans étuve à 60°C pendant 24h.



**Figure II.3 :** Déminéralisation des carapaces.

**b. Déprotéinisation :** le produit résultant de la déminéralisation a été pesé, une masse de l'ordre de 16,36g a été introduite dans un flacon en pyrex dans lequel, il a été ajouté un volume d'une solution de soude (1,25M) (1 :10) (m : v). La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux à une température de 90°C pendant 18h. La déprotéinisation de chitine est représenté par la figure II.4. Le contenu du flacon a été de nouveau filtré et rincé abondamment avec l'eau distillée.



**Figure II.4 :**Déprotéinisation de chitine.

c. **Blanchiment** : quand l'eau de rinçage n'est plus colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20mL de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) pour blanchir le produit obtenu. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles, puis le contenu du flacon a été à nouveau rincé abondamment avec l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le filtrat a été transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à  $50^\circ C$  pendant 24h. La figure II.5 illustre le produit obtenu, après le séchage le produit a été broyé et pesé. Le nouveau poids de la coupelle, contenant le produit sec, permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

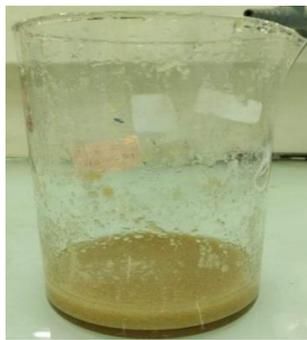
$$Rm\% = (mf \div mi) \times 100 \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec :

Rm : Rendement massique en pourcentage.

mi : Masse avant le séchage.

mf : Masse du filtrat après le séchage.



**Figure II.5 :** Blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

### II.2.2.3. Préparation du chitosane

La chitine a été trouvée de l'ordre de 16,36g ensuite elle a été traitée avec une solution de soude (à 50%) de volume égal à 163,6 ml, la solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 24h à 100°C. Au terme de la réaction, la solution a été filtrée, le chitosane retenu a été lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité, ensuite, il été rincé avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 80°C pendant 24h, le chitosane a été broyé et pesé. La figure II.6 ci-dessous montre la quantité trouvée.



**Figure II.6** : Le chitosane obtenue après le séchage

### II.2.4. Préparation de billes d'alginate modifiées par l'urée (BAM)

- **A. Billes d'alginate seules (BA)** sont préparées en mélangeant 3g de poudre et 84 ml d'eau distillée ; le mélange est mis goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  de concentration 0,2M sous une faible agitation et une température constante [38].

- **B. Billes d'alginate modifiées par l'urée (BAM)** : l'alginate a été utilisé sans purification au préalable, l'étude de sa modification par l'urée a été faite dans le cadre d'une autre étude de master selon le protocole suivant [38]. Une masse de 3g d'alginate a été solubilisée dans 84 ml d'eau distillée, ensuite une quantité de 1,116g d'urée a été ajoutée au mélange réactionnel ensuite le mélange obtenu a été hydrolysé par chauffage à reflux pendant 3h à 50°C.

Le mélange est mis goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  concentration 0,2M sous une faible agitation et une température constante.

- **C. Billes d'alginate modifié en poudre (PAM)**

Est obtenu après séchage à l'étuve ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ) et broyage.

## **II.2.5. Préparation de billes hybrides (alginate modifié/ Chitosane/ Cobalt Ferrite)**

### **BH. (AM/Ch/CoFe)**

Les billes hybrides d'alginate modifié/Chitosane/Cobalt Ferrite sont préparées en se basant sur la méthode de gélification ionique :

Après hydrolyse par chauffage à reflux de la suspension d'alginate de sodium et d'urée, 3g de Cobalt ferrite ; dispersé dans 16 ml d'eau distillée ; est progressivement ajoutée à ce mélange ; cette dernière est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène ; 0,75g de chitosane est mis sous agitation avec 36 ml d'eau distillée ; la réaction de dissolution est réalisée par l'ajout de 1 ml d'acide acétique ; cette dernière est ajoutée progressivement au mélange préparé précédemment sous une agitation magnétique.

Le mélange est ensuite introduit goutte à goutte à l'acide d'une seringue dans la solution de  $\text{CaCl}_2$  (0,2M) afin de produire les billes composites. Les billes sont récupérées, filtrées puis lavées avec de l'eau distillée et séchées dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  sous air.

### **II.2.6. Préparation de billes macroporeuses (alginate modifié/ Chitosane/Cobalt Ferrite) BM. (AM/Ch/CoFe)**

Les billes macroporeuses (alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) ont été synthétisées par dissolution de carbonate de calcium dans les billes. Après hydrolyse par chauffage à reflux de la suspension d'alginate de sodium et d'urée, 3g de Cobalt ferrite; dispersée dans 16 ml d'eau distillée; et 3g de  $\text{CaCO}_3$  sont progressivement ajoutée à ce mélange; cette dernière est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène; 0,75 g de chitosane est mis sous agitation avec 36 ml d'eau distillée ; la réaction de dissolution est réalisée par l'ajout de 1ml d'acide acétique ; cette dernière est ajoutée progressivement au mélange préparé précédemment sous une agitation magnétique.

Les suspensions d'un mélange AM/Ch/CoFe et  $\text{CaCO}_3$  ( $w/w/w=1/0,25/1/1$ ) sont agitées et introduites goutte à goutte dans la solution de  $\text{CaCl}_2$  (0,2M) pour obtenir les billes composites (alginate modifié/Chitosane/CoFe/ $\text{CaCO}_3$ ). Les billes obtenues sont ensuite placées dans une solution d' $\text{HCl}$  (0,5M) pendant 30 min et les pores sont créés au moment de la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  par  $\text{HCl}$ . Pour renforcer la structure des billes poreuses, après

la création de la macroporosité, les billes sont replacées dans la solution de réticulant correspondant ( $\text{CaCl}_2$ ). [39]

## II.3. Caractérisation des différents absorbants

### II.3.1. Calcul du diamètre

Le changement des dimensions des billes d'alginate a été caractérisé par la détermination des diamètres des billes humides et séchées à l'air libre par analyse statistique sur plusieurs échantillons (photographies à l'échelle) en utilisant un papier millimétriques.

### II.3.2. Calcul du pourcentage d'eau

Afin de déterminer le pourcentage d'eau (W%), maintenu de manière intrinsèque sous la forme structurale dans les billes, les échantillons ont été séchés à 50-60°C puis pesés à nouveau. Le facteur W est calculé à partir de l'équation suivante :

$$W\% = 100(W_w - W_d) / W_w$$

Où :  $W_w$  et  $W_d$  sont respectivement les poids en (g) de la bille humide et séché.

### II.3.3. Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc)

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique est un concept relatif au phénomène d'adsorption et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Il est généralement déterminé en fonction du pH de l'électrolyte et la valeur pzc est affectée à un substrat donné ou une particule colloïdale. Point de charge zéro est d'une importance fondamentale dans les sciences de surface.

Durant ce travail, le point de charge nulle (de pzc) a été déterminé par titrage potentiométrique [40].

Le titrage a été réalisé à l'aide d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (0,01M) et d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (0,01M).

La solution a titré (100mL d'eau distillée contenant l'adsorbant) est dosée ensuite par  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre de marque INOLAB PH Level 1. Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface  $Q_s$  selon l'équation suivante :

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface  $Q_s$  selon l'équation suivante :

- Pour l'acide :  $Q_{S1} = (C_a - [\text{H}^+])/m$
- Pour la base :  $Q_{S2} = (-C_b + [\text{OH}^-])/m$

Avec :  $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$  ;  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface  $Q_s$  selon l'équation suivante :

$$Q_s = (C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])/m \dots \dots \dots (II.1)$$

Avec

$Q_s$  : Charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>.

$C_a$  : Concentration d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$C_b$  : Concentration de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$m$  : prise d'essai en g.

#### **II.3.4. Détermination de la concentration des sites actifs**

- **Teneur en groupes carboxyliques**

Dans le cas de l'estimation, par calcul, de la teneur en fonction carboxyle, nous avons opté pour la méthode rapportée par Atiaet al [41,42]. Une quantité de 0,005g de l'adsorbant est agitée dans 50mL de solution aqueuse de NaOH [0,2M] à une température de 25°C pendant 6h. Le mélange est, ensuite, filtré et la concentration de NaOH n'ayant pas réagi est déterminée par titrage de 20mL du filtrat avec du HCL [0,2M] en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Par conséquent, la concentration des groupes carboxyles (mmol/g) dans le solide est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Teneur en groupes carboxyles (mmol/g)} = (M_1 - M_2) \times \frac{V}{W}$$

Où :  $M_1$  et  $M_2$  sont les concentrations initiales et finales de NaOH,

$V$  est le volume de NaOH, et  $W$  est le poids de l'adsorbant.

- **Teneur en groupes amines**

La teneur en amines de nos adsorbants a été estimée à l'aide d'une méthode volumique [42,43]. Ainsi, 50 mL de solution de HCL [0,2M] sont ajoutée à 0,005g d'adsorbant sous agitation pendant 15h. La concentration résiduelle de HCL est estimée par titrage contre la solution de NaOH [0,2M] en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur colorée. Le nombre de moles de HCL ayant interagi avec les groupes amines. Par conséquent, la concentration en groupes amines (mmol/g) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Concentration des groupes amines (mmol/g de N)} = (M1 - M2) \times \frac{50}{0.005}$$

Où :  $M_1$  et  $M_2$  sont respectivement les concentrations initiales et finales de HCL.

### **II.3.5.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) est basée sur l'adsorption résultant de phénomènes de vibration et de relation des molécules. Une molécule ne peut absorber un rayonnement infrarouge et entrer en résonance vibrationnelle que si son moment dipolaire peut varier. Les spectres d'adsorption FTIR permettent ainsi de déterminer à la fois la nature des liaisons chimiques composant une molécule et sa structure moléculaire [44].

Les spectres FTIR ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu=1/\lambda$ ) compris entre  $400$  et  $4000\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR-8900 en utilisant des pastilles de KBr.

### **II.3.6.Diffractomètre Rayons X (DRX)**

Le diffractomètre de rayons X (DRX) est l'un des outils non-destructifs les plus importants pour analyser tous les types de matière allant des fluides, poudres et cristaux. Le DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux et le contrôle de la qualité.

Le diffractogramme de diffraction des rayons X (DRX) des matériaux étudiés, a été enregistré sur un diffractomètre Perkin Elmer (rayonnement  $K\alpha$ ,  $2\theta = 0,154$  nm, 40k, 100 mA). L'expérience a été effectuée directement sur l'échantillon étudié dans la gamme de  $2\theta$  qui varie de  $5^\circ$  jusqu'à  $75^\circ$ .

### **II.3.7. Etude du procédé d'adsorption en batch**

#### **II.3.7.1.Préparation des adsorbants**

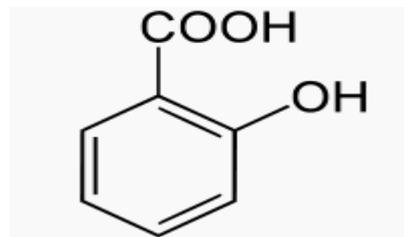
Afin de bien mener cette étude plusieurs essais d'adsorption ont été effectués sur les différentes formes d'adsorbants synthétisés à savoir :

- Adsorbant billes hybrides (alginate modifié/chitosane / cobalt ferrite),
- Adsorbant billes macroporeuses (alginate modifié /chitosane / cobalt ferrite).

### II.3.7.2. Présentation du polluant

#### a. Acide salicylique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho. C'est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, dont le saule (d'où il tire son nom), utilisé comme médicament et comme précurseur de l'acide salicylique et l'aspirine. La figure ci-dessous représente sa structure chimique. Les tableaux ci-dessous regroupent ses propriétés physico-chimiques et sa solubilité dans divers solvants respectivement.



**Figure II.7 :** Structure chimique de l'acide salicylique

**Tableau II.2 :** Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique

polluant	Formule brute	Point de fusion(°C)	Point d'ébullition(°C)	PKa	$\gamma_{max}$ (nm)	Mm (g/mol)
Acide salicylique (ASA)	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	195	211	3.01	298	138.12

**Tableau II.3 :** Solubilité de l'acide salicylique dans les différents solvants (g/L)

Ether éthylique	Alcool	Eau à 20 °C	chloroforme	Benzène	Eau à 100°C
2,1	2,2	14,5	62	118	458

### II.3.8. Essais d'adsorption

La détermination des concentrations du polluant émergent est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type « ShimadzuUvSpectrophothmeter, UV-1700 ». Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser avec une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée s'étendant du proche UV au très proche

IR, soit entre 180 et 1100 nm (Ultraviolet :  $200 \leq \lambda \leq 400$  nm et Visible :  $400 \leq \lambda \leq 800$ nm). Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution [45].

Pour la quantification des concentrations du polluant étudié, des cuves en quartz d'épaisseur ( $l=1$ cm) ont été utilisées. La capacité d'adsorption de l'adsorbant a été calculée comme suit :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{w} \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec :

$Q_e$  : Capacité d'adsorption (mg/g),

$C_o$  et  $C_e$  : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement,

$V$  : Volume de la solution (L) et  $W$  est la masse de l'adsorbant en g.

### II.3.9. Protocoles expérimentaux d'adsorption

#### II.3.9.1. Effet du temps

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à un pH égal à 4 et à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 10 mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45  $\mu$ m de marque Sertorius. Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde appropriée. Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	100
Temps d'agitation (h)	2h
pH	4

### II.3.9.2. Effet de masse de l'adsorbant

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de l'adsorbant de 5 jusqu'à 80 mg, en utilisant un volume de 10 mL de solution de l'acide salicylique de concentration initiale égale à 10 mg/L. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.5.

**Tableau II.5 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[10 à 100]
Temps d'agitation (h)	2h
pH	4

### II.3.9.3. Effet de pH

Le pH de chacune des solutions est ajustée par une solution 0,1 N de NaOH ou bien de 0,1 N de HCl à l'aide d'un pH mètre de marque (MARTINI ; Mi 151). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 12. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.6.

**Tableau II.6 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 10]
Temps d'agitation (h)	2h
pH	4

### II.3.9.4. Effet de la concentration initiale

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les concentrations initiales de l'acide salicylique de 10 à 60 mg/L en utilisant un volume de 10 mL de solution et une masse de 5 mg. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.7.

**Tableau II.7 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale

$C_0$ (mg /L)	[10 ; 60]
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	2h
pH	4

**II.3.10. Modélisation de la cinétique :**

- **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :**

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_1 - Q_t) \dots \dots \dots (II.2)$$

Avec

$Q_e$  : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$t$  : le temps de contact (min),

$K_1$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $min^{-1}$ ).

- **Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :**

$$\frac{t}{Q_t} = \left( \frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left( \frac{t}{Q_e} \right) \dots \dots \dots (II.3)$$

Avec :

$K_2$  constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g /mol .min),  $Q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g) .

**II.3.11. Etude des isothermes d'adsorption****A- Modèle de Freundlich (1926)**

Le modèle simple et empirique de Freundlich [46](VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique de nombre cas, notamment dans le cas d'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q = K_F \cdot C_e \exp(1/n) \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec :

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

$K_f$  : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$  : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

La formule exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (II.5)$$

### **B- Modèle de Langmuir (1915)**

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir les hypothèses initiales sont [47]:

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- L'adsorption est monocouche
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

En appelant  $Q_m$  la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et  $K$  la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient :

$$Q_e = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C_e)) \dots\dots\dots (II.6)$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

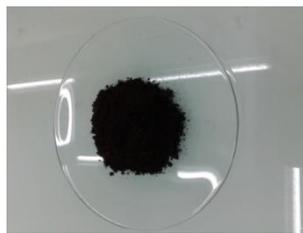
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \dots\dots\dots (II.7)$$

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSIONS**

### III.1. Préparation des Adsorbants

Pour cette étude, nous avons préparé des billes hybrides et macroporeuses à base de cobalt ferrite, chitosane et d'alginate modifié par l'urée. Les adsorbants synthétisés sont présentés sur la figure III.1

Le rendement massique du chitosane extrait dans notre étude est de 11.13%.



Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )



Chitosane



Alginate modifié

**Figure III.1 :** Adsorbants synthétisés.

Les billes synthétisées sur la figure III.2 :

	BA	BAM	BH	BM
Humides				
Séchées				

**Figure III.2 :** Billes synthétisées

### III.2. Caractérisation des différents adsorbants

#### III.2.1. Calcul du diamètre

Le diamètre des billes sèches est calculé avec un papier millimétré, les résultats sont montrés par le tableau III.1 :

**Tableau III.1 : Diamètre des billes.**

	BA	BAM	BH	BM
Diamètre moyen des billes séchées (mm)	1	1	1.5	1.5

**III.2.2. Calcul du pourcentage d'eau**

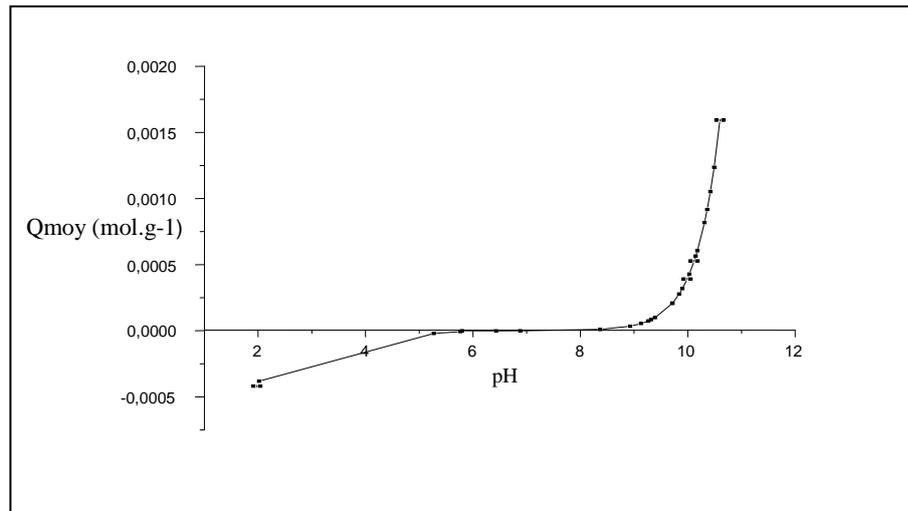
Les résultats du pourcentage d'eau des différentes billes préparées sont représentés sur le tableau III.2 ci-dessous :

**Tableau III.2 : Pourcentage d'eau des billes**

Les billes	BA	BAM	BH	BM
<b>Masse des billes humides (g)</b>	11,76	16,30	40	25,24
<b>Masse des billes séchées (g)</b>	0,51	0,58	1,01	0,90
<b>Pourcentage d'eau (%)</b>	<b>95,66</b>	<b>96,44</b>	<b>97,47</b>	<b>96,43</b>

**III.2.3. Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc)****III.2.3.1. Billes hybrides**

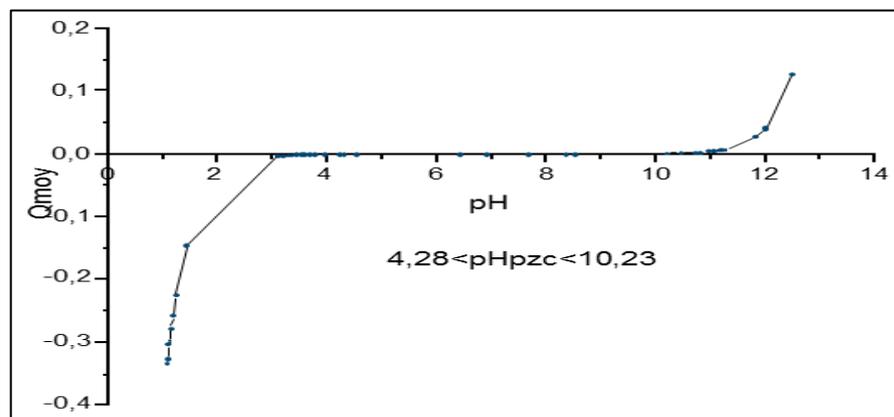
La figure III.4 représente l'évolution de la charge de surface  $Q$  en fonction du pH pour les billes hybrides. Analysant la figure ci-dessous, le pH<sub>pzc</sub> a été trouvé entre [5.83 ; 8.37]. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à pH<sub>pzc</sub> et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à pH<sub>pzc</sub>.



**Figure III.3 :** Détermination du point de charge nulle (pHpzc) des BH

### III.2.3.1. Billes macroporeuses

La figure III.4 représente l'évolution de la charge de surface  $Q$  en fonction du pH pour les billes macroporeuses. Analysant la figure, le pH<sub>pzc</sub> a été trouvé entre [4.28 ; 10.23]. La surface est chargée Positivement lorsque le pH est inférieur à pH<sub>pzc</sub> et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à pH<sub>pzc</sub>.



**Figure III.4 :** Détermination du point de charge nulle (pHpzc) des BM

### III.2.4. Détermination de la concentration des sites actifs (carboxyliques et amines)

Les teneurs en groupes carboxyliques et amines ont été trouvées de l'ordre de  $T_1 = 1.332 \text{ mol.g}^{-1}$  et  $T_2 = 1.15 \text{ mol/g}$  respectivement.

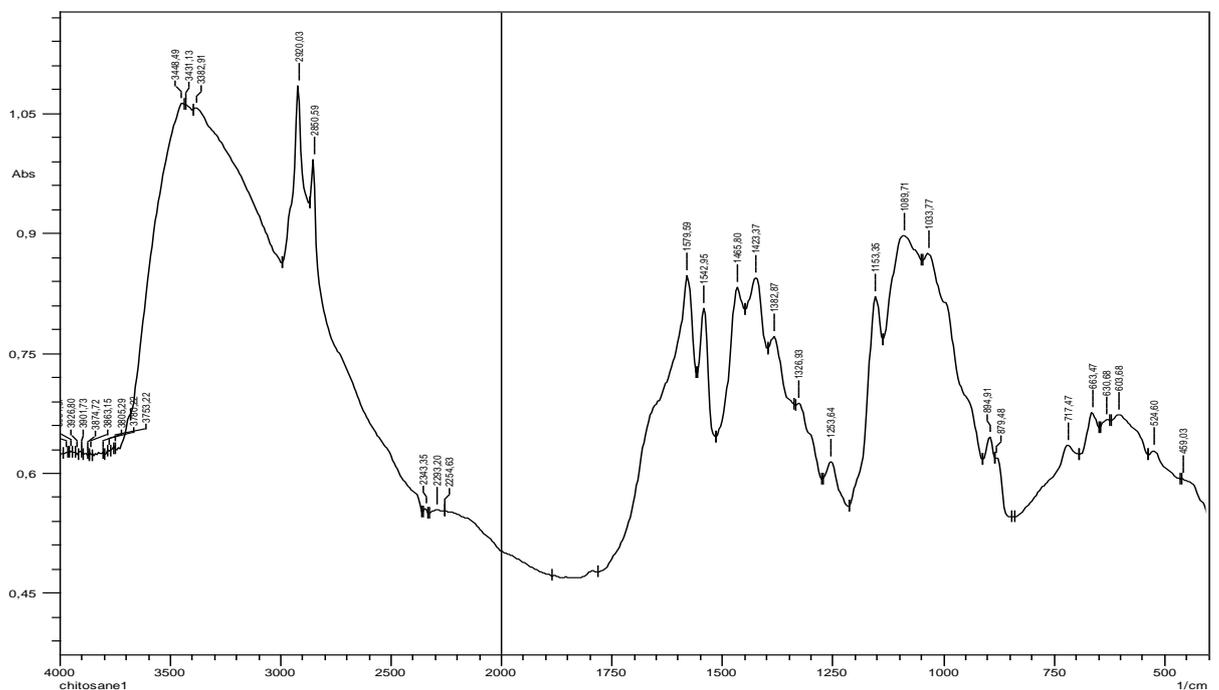
### III.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

#### III.2.5.1. Spectre IRTF du chitosane

La figure III.5 représente le spectre IRTF du chitosane. Les bandes caractéristiques sont

les suivantes :

- 3448.49  $\text{cm}^{-1}$  : large bande caractéristique des groupements OH et NH.
- 2920.03 et 2850.59  $\text{cm}^{-1}$  : bandes caractéristiques d'élongation des groupements  $\text{CH}_3$ .
- 1579.59  $\text{cm}^{-1}$  : bande moyenne caractéristique des groupements  $\text{NH}_2$ .
- 1542.95  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H.
- 1382.87  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-O-H.
- 1089.71  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-O-C.
- 1033.77  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations C-N.
- 663.47  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique de la vibration de déformation de la liaison N-H.



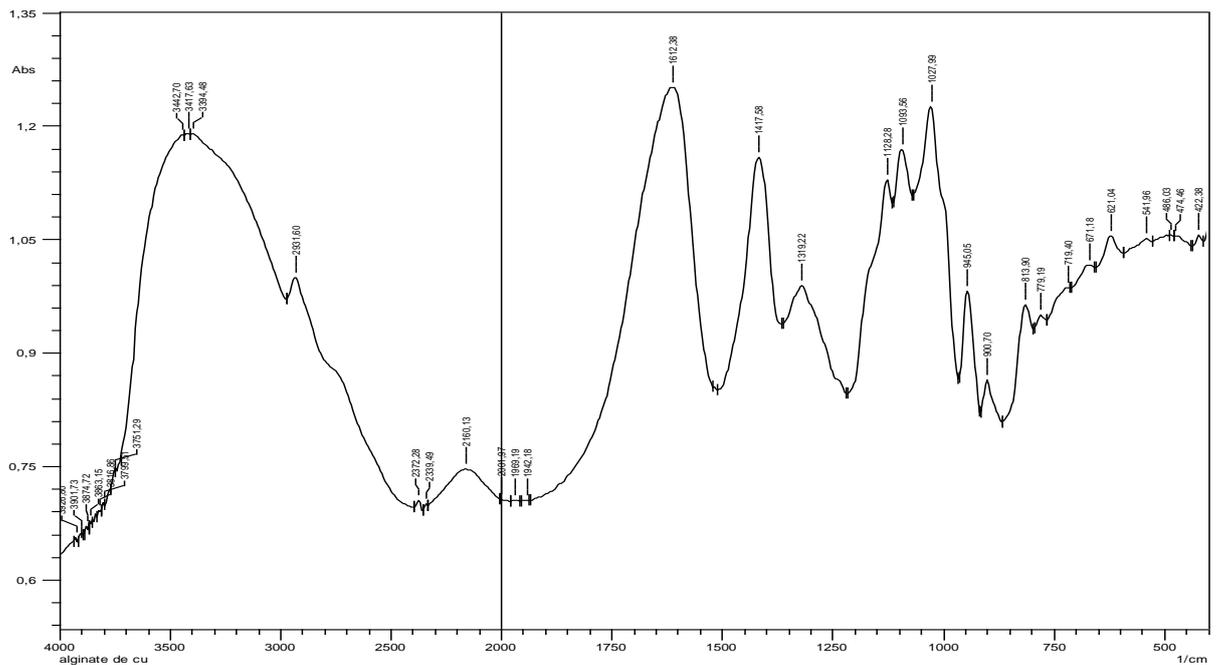
**Figure III.5:** Spectre IRTF du chitosane.

### III.2.5.2. Spectre IRTF de l'alginate de sodium

Le spectre infrarouge d'alginate est présenté sur la figure III.6, les bandes caractéristiques sont :

- 3417.63  $\text{cm}^{-1}$  : une large bande caractéristique des groupements O-H
- 2850.59  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements carboxylique C=O asymétrique.
- 1417.58  $\text{cm}^{-1}$  : Combinaison des vibrations de d'élongation symétrique O-C-O et des vibrations de déformation C-OH.

- $1319.22\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H.
- $1128.26\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
- $1027.99\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C.
- $945.05\text{ cm}^{-1}$  et  $813.90\text{ cm}^{-1}$  sont des vibrations typiques des acides uroniques.



**Figure III.6:** Spectre IRTF d'alginate

### III.2.5.3. Spectre IRTF de l'alginate modifié par l'urée

Le spectre infrarouge de l'alginate modifié par l'urée est présenté sur la figure III.7, les bandes caractéristiques sont :

- $3340.48\text{ cm}^{-1}$  et  $3483.20\text{ cm}^{-1}$  : bandes caractéristiques des vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement N-H.
- $2802.38\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
- $1677.95\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation du groupement carboxylate N-H/COO-
- $1465.80\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation de C-N.
- $1151.42\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation de l'amine primaire.
- $1000.99\text{ cm}^{-1}$  : combinaison de plusieurs bandes associées à la liaison C-O-C (*unité de pyranose*), l'élongation du C-N et l'élongation de C-O [49].

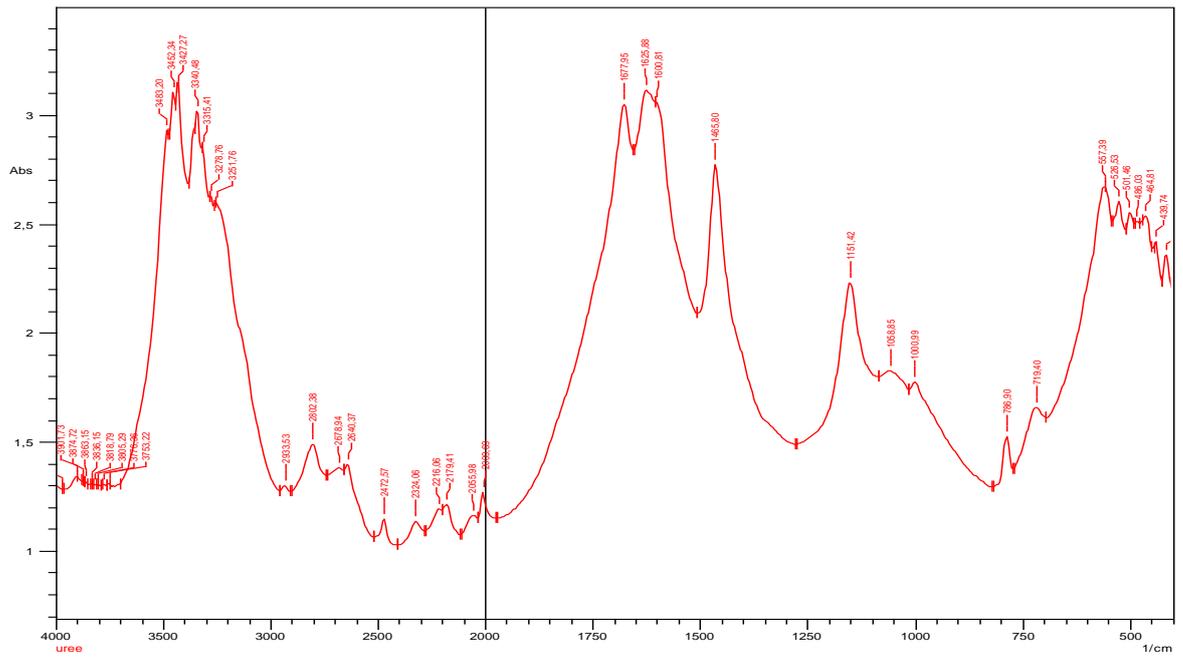


Figure III.7 : Spectre IRTF de l'alginate modifié par l'urée.

### III.2.5.4. Spectre IRTF du Cobalt ferrite

La figure III.8 présente le spectre FTIR du cobalt ferrite. Le pic localisé à  $669,25 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode vibrationnel de Fe–O. Ce résultat a été aussi prouvé par les travaux de [49, 50].

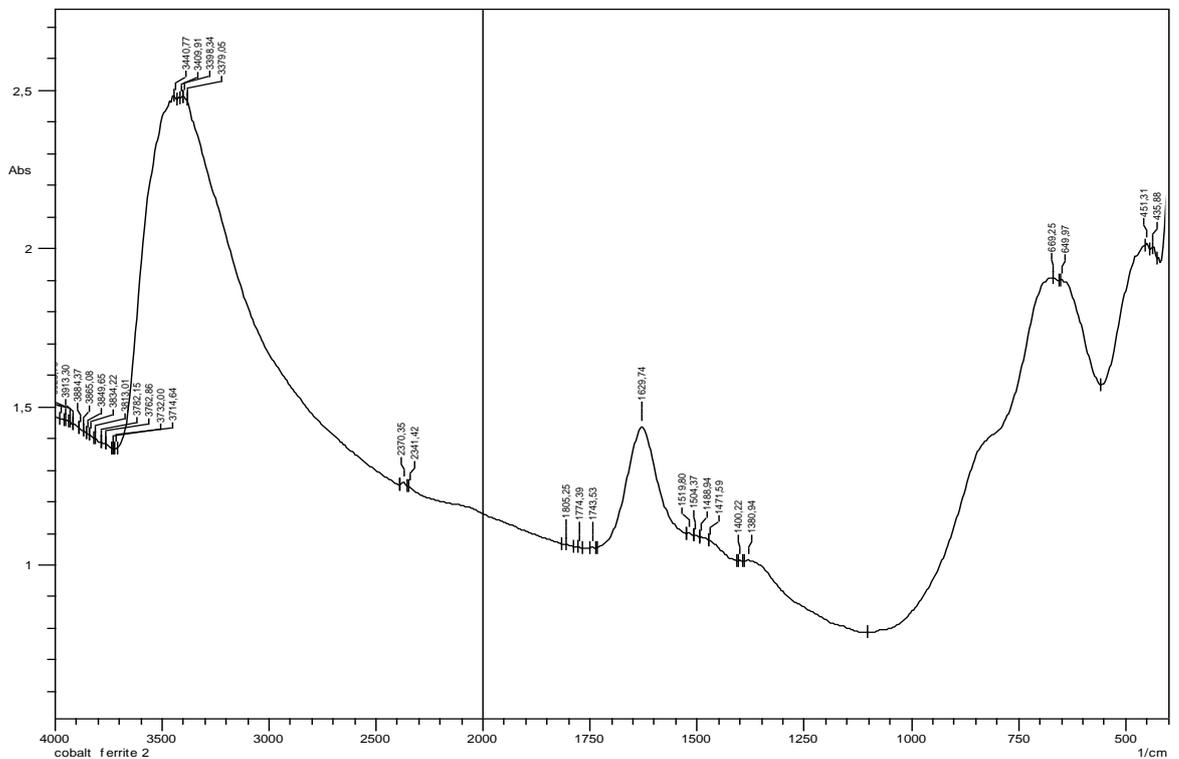
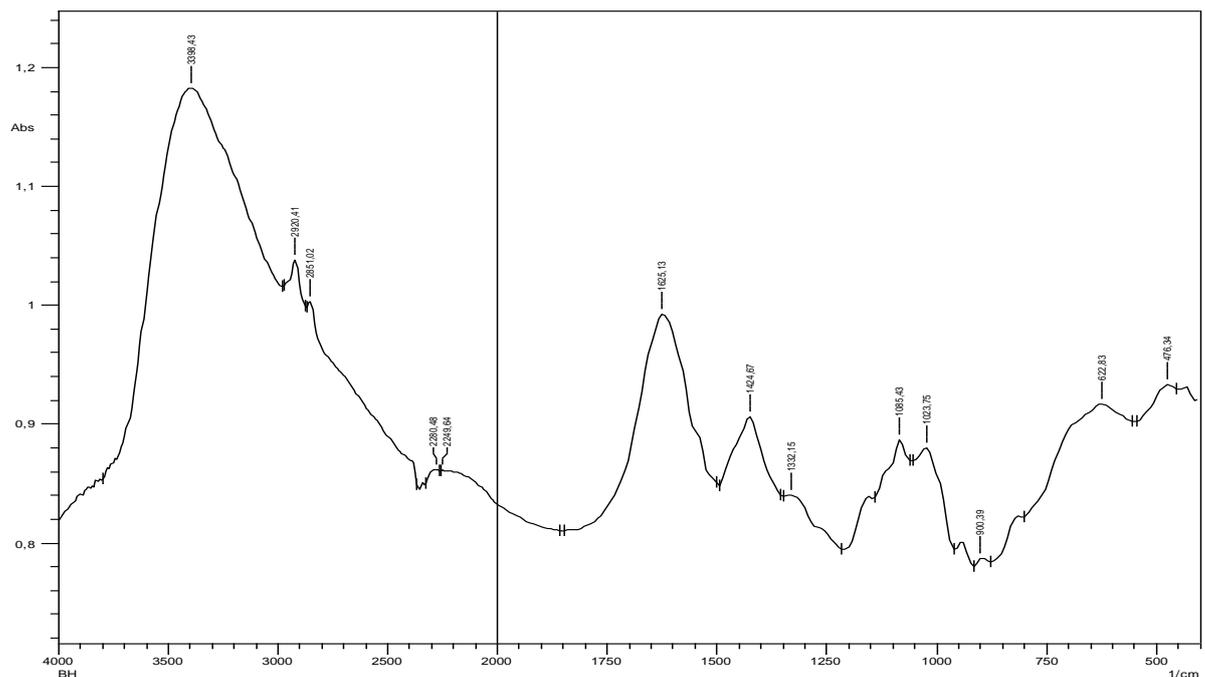


Figure III.8 : Spectre IRTF de cobalt ferrite.

### III.2.5.5. Spectre IRTF des Billes hybrides (alginate modifié/chitosane/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

La figure III.9 présente le spectre infrarouge de billes hybrides. Les bandes caractéristiques sont :

- $3398.43\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique d'une vibration d'élongation  $-\text{OH}$  des groupements hydroxyles et de vibration des groupements N-H.
- $2920.41\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
- $2249.64\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements nitrile CN.
- $1625.13\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C=O.
- $1424.67\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des liaisons hydrogène des groupements amine  $-\text{NH}_2$  du chitosane [51].
- $1085.43\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-O.
- $626.82\text{cm}^{-1}$  : mode vibrationnel de Fe-O.



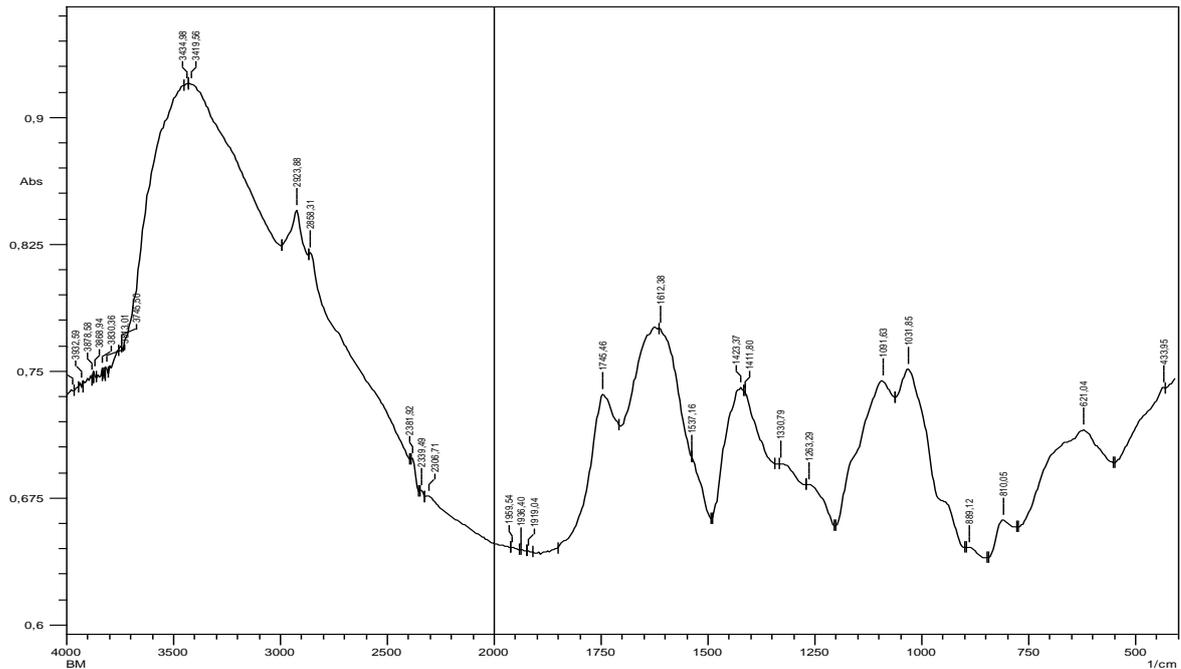
**Figure III.9** : Spectre IRTF des billes hybrides

### III.2.5.6. Spectre IRTF des Billes macroporeuses (alginate modifié/chitosane/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

La figure III.10 représente le spectre infrarouge de billes macroporeuses. Les bandes caractéristiques sont :

- $3434.98\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique d'une vibration d'élongation  $-\text{OH}$  des groupements hydroxyles et de vibration des groupements N-H.

- 1745.46  $\text{cm}^{-1}$  : faible épaulement C-O et vibration d'élongation C-N [48]
- 2923.88  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C=O.
- 1423.37  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des liaisons hydrogène des groupements amine  $-\text{NH}_2$  du chitosane [51].
- 1031.85  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-O.
- 621.04  $\text{cm}^{-1}$  : mode vibrationnel de Fe-O.



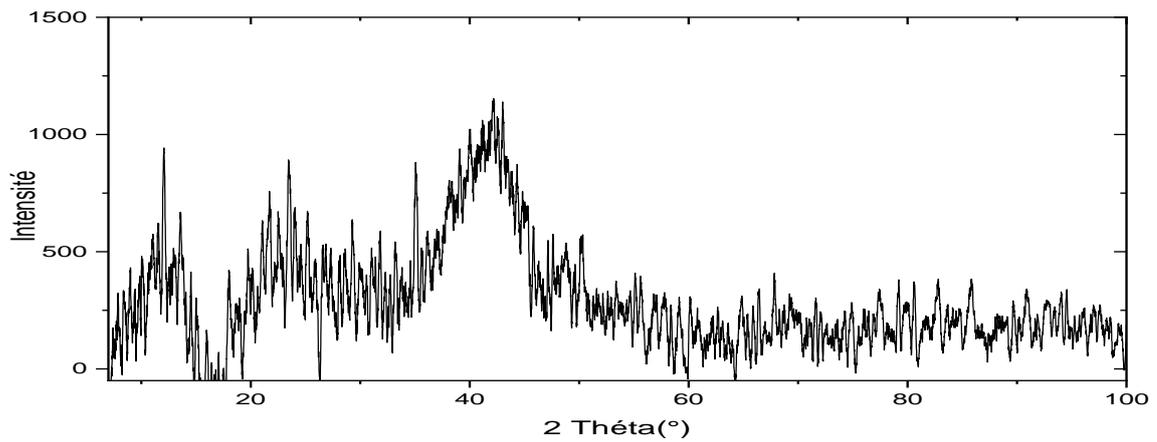
**Figure III.10** : Spectre IRTF des billes macroporeuses.

Les deux figures III.9 et III.10 révèlent bien l'existence de l'alginate modifié, du chitosane et du cobalt ferrite ce qui prouve que notre synthèse a été bien réussite.

### III.2.6. Diffraction des rayons X

La figure III.11 représente le Diffractogramme de l'alginate. Analysant la figure, il a été remarqué que :

Les pics de diffraction à  $2\theta$  égal à  $12,04604^\circ$  ;  $23,54649^\circ$  ;  $35,20887^\circ$  et  $42,20631^\circ$ . Représentent des réflexions correspondantes à des pics caractéristiques de l'alginate.



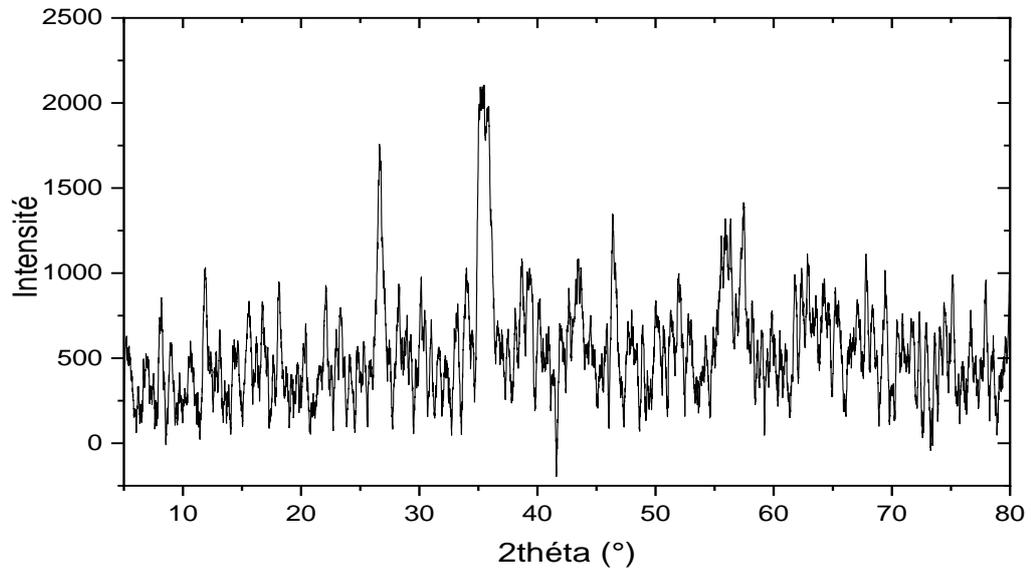
**Figure III.11 :** Diffractogramme Rayons X d'Alginate.

La figure III.12 représente le Diffractogramme du biocomposite magnétique (Alginate modifié / Chitosane/Cobalt ferrite), analysant la figure, il a été remarqué que :

Les pics situés à  $2\theta$  égal à  $26^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $47^\circ$  ;  $47,98^\circ$  et  $57,45^\circ$  sont attribués à des pics caractéristiques du cobalt ferrite [52].

Les pics localisés à  $2\theta$  égal à  $11,89^\circ$  ;  $23,3^\circ$  ;  $35,48^\circ$  et  $43.47^\circ$  représentent des pics qui correspondent à des pics caractéristiques d'alginate.

Le pic localisé à  $2\theta$  égal à  $51.97^\circ$  correspond à un pic caractéristique de l'urée [53]. Le pic situé à  $2\theta$  égal à  $67,82^\circ$  et à  $72,38^\circ$  est attribués à des pics caractéristiques du chitosane [54]. Les résultats trouvés par DRX montrent clairement que l'adsorbant synthétisé renferme l'alginate, l'urée, le chitosane et le cobalt ferrite ce qui prouve que notre réaction de synthèse a été bien réussite.

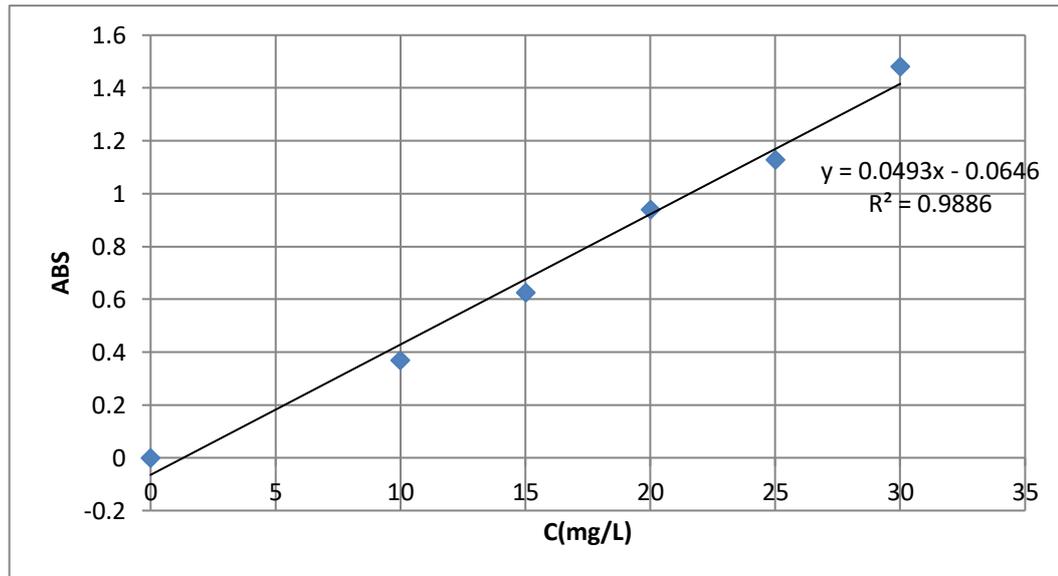


**Figure III.12 :** Diffractogramme des Rayons X des billes macroporeuses.

### III.3. Etude d'adsorption en batch

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés par le test de l'efficacité des adsorbants synthétisés au cours de cette étude (BH et BM) pour l'élimination de l'acide salicylique à partir des solutions contaminées.

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 1000mg/L de l'acide salicylique, cette dernière possède un pH égal à 6. A partir de laquelle, nous avons préparé par dilution successive une série de solutions filles de concentration variée [0, 10, 15, 20, 25,30 mg/L]. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda=296$  nm. Par la suite nous avons établi des courbes d'étalonnages représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution et cela pour la détermination des différentes concentrations. La figure III.13 représente la courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.



**Figure III.13 :** Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.

### III.3.1. Effet des différents paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption de l'acide salicylique

L'étude en batch de l'adsorption de l'acide salicylique a été effectuée en variant plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de l'acide salicylique, la masse de l'adsorbant et le pH.

Cette étude débute par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres, les expériences ont été réalisées en faisant varier un paramètre tout en maintenant les autres constants. Les domaines de variation des conditions opératoires sont englobés dans le tableau suivant :

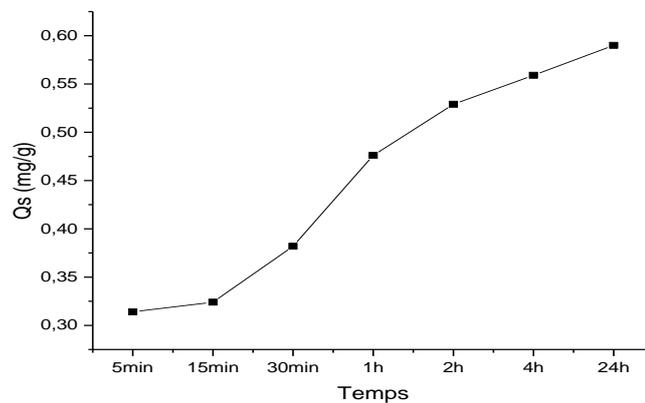
**Tableau III.3 :** Conditions opératoires pour les différents paramètres d'adsorption étudiés

Les paramètres variables	intervalle de variation
Temps	5min à 24h
Concentration de solution mg/L	10-80
La masse mg	10-100
Le pH	2-10

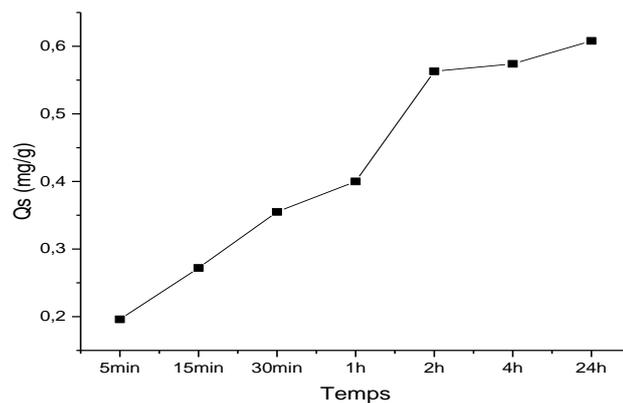
#### III.3.1.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption de l'acide salicylique est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. De la mise en contact d'une suspension de l'adsorbant avec la molécule émergente résulte une

interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées à une température égale à  $25C^0$  et pH 6, avec des concentrations en l'acide salicylique égales à 10 mg/L. En utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 50 ml. En faisant varier le temps de 5 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés en utilisant un papier filtre de 45  $\mu\text{m}$  ainsi des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées. Les figures ci-dessous représentent la variation du temps sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides et les billes macroporeuses respectivement.



**Figure III.14 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de temps.



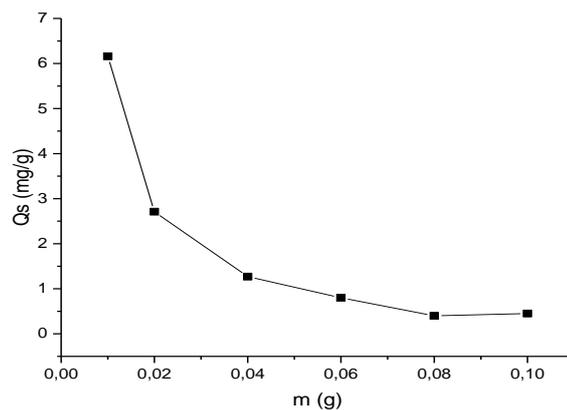
**Figure III.15 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de temps.

La figure III.14 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction du temps, l'allure de cette courbe permet de mettre en évidence deux zones : la première partie de 0 à 2h environ révèle une adsorption rapide de l'acide salicylique. La deuxième partie une adsorption lente.

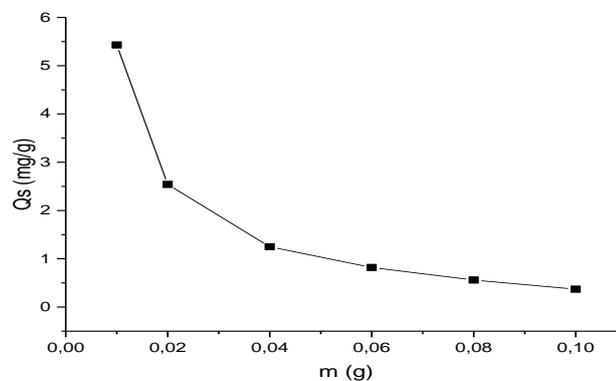
La figure. III.15 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction du temps. Analysant la figure III.15, il a été remarqué une adsorption rapide dans les premiers temps de l'opération en suite après 2h l'adsorption devient lente. Par conséquent un temps d'équilibre 2h a été considérée comme un temps d'équilibre.

### III.3.1.2. Effet de la masse

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH et BM ont été effectués à une température égale à  $25C^0$ , à un pH égal à 4.50 et concentrations en l'acide salicylique égale à 10 mg/L. Afin de bien mener cette étude, plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons. En prenant des quantités d'adsorbant qui varie de 10 mg jusqu'à 100 mg. Les figures ci-dessous représentent la variation de la masse sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les BH et les BM respectivement.



**Figure III.16 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de la masse.



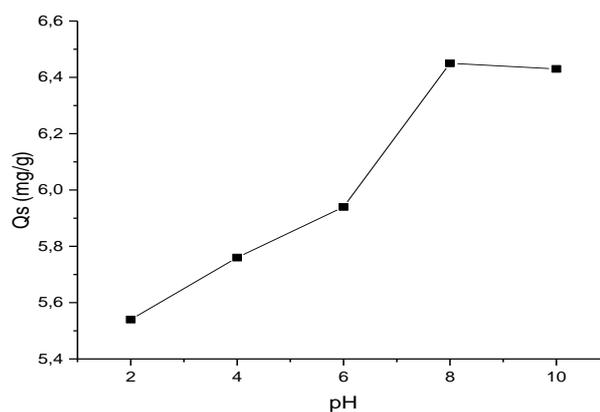
**Figure III.17 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de la masse.

Analysant la figure III.16, il a été observée que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de l'adsorbant BH jusqu'à l'équilibre à 0,8 mg/g. La figure III.17 montre la variation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de l'augmentation de la masse de l'adsorbant BM. Analysant cette dernière, il a été constaté que la capacité d'adsorption est maximale de l'ordre de 5,43 (mg/g) pour une masse de 10mg.

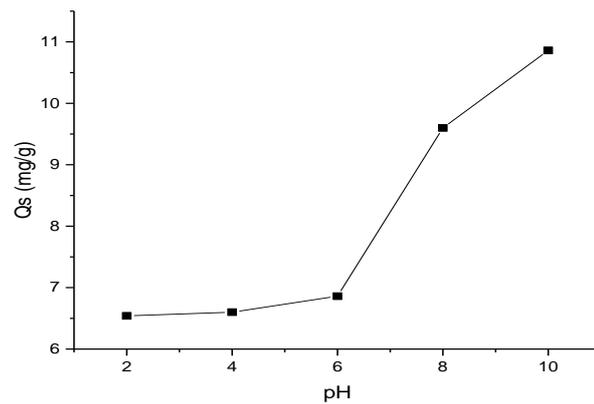
L'augmentation de la masse implique l'augmentation de nombre des groupements fonctionnels qui conduit à une surface très chargée ce qui défavorise l'adsorption de la molécule de l'acide salicylique qui est une molécule volumineuse. Il y a des agrégats de particules qui réduisent la surface totale du l'adsorbant et par conséquent diminuer l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette même tendance a été rapportée par D.Imessaoudene [44] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire.

### III.3.1.3. Effet du pH

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH et les BM ont été effectués à une température égale à  $25C^0$ , avec une masse de l'adsorbant de l'ordre de 5mg. Nous avons préparé plusieurs solutions en variant le pH de 2 à 10. Les figures ci-dessous représentent la variation du pH sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les BH et les BM respectivement.



**Figure III.18 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de pH.



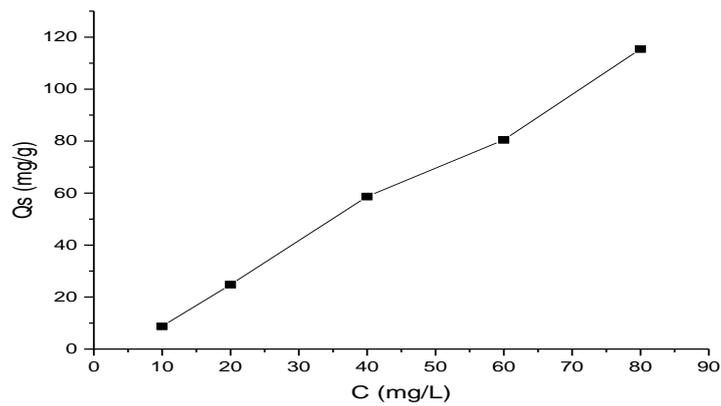
**Figure III.19 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de pH.

La figure III.18. Montre la variation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction du pH, analysant la figure, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 8 avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 6,45 mg/g au-delà de cette valeur l'allure commence à voir un état d'équilibre de pH 8 à 10, ce dernier appartient dans le domaine de  $pH_{pzc}$ . Cela a été remarqué aussi par les travaux de [55].

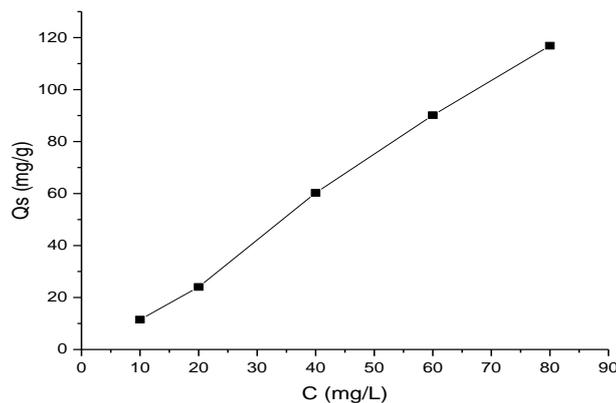
La figure III.19. Montre la variation de la capacité d'adsorption du l'acide salicylique sur les BM en fonction du pH, analysant la figure, on constate une capacité d'adsorption de l'ordre de [6,54 – 6,86] mg/g (très faible) lorsque le pH est entre [2 – 6] avec augmentation rapide de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique jusqu'à une valeur de 10,86mg/g et cela pour un pH égal à 10, ce dernier appartient dans le domaine de  $pH_{pzc}$ .

#### **III.3.1.4. Effet de la concentration initiale**

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH et les BM ont été effectués à une température égale à  $25C^0$ , à un pH égal à 6. Nous avons préparé plusieurs solutions du l'acide salicylique de différentes concentrations qui varie de 10 à 80 mg/L dans des flacons de capacité de 50 mL avec une masse d'adsorbant constante de l'ordre de 5mg. Les figures III.20 et III.21 représentent la variation de la capacité d'adsorption du BH et BM en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de l'acide salicylique.



**Figure III.20 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BH en fonction de la concentration initiale.



**Figure III.21 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les BM en fonction de la concentration initiale.

D'après la figure III.20, il a été remarqué que la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 115,44 mg/g qui correspondre à une concentration initiale de l'acide salicylique de 80 mg/L.

D'après la figure III.21, il a été remarqué que la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 116,86 mg/g qui correspondre à une concentration initiale de l'acide salicylique de 80 mg/L.

### III.4.Modélisation de la cinétique d’adsorption

Les données expérimentales concernant la quantité adsorbée du polluant émergent en fonction de la variation du temps de contact sont illustrées par la figure III.10, ces derniers nous ont permis, d'une part, de décrire la cinétique d'adsorption et d' autre part le processus d’adsorption. Pour bien mener cette étude, nous avons choisi les deux modèles suivants :

- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.
- Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.

#### III.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l’équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \dots\dots\dots (III.1)$$

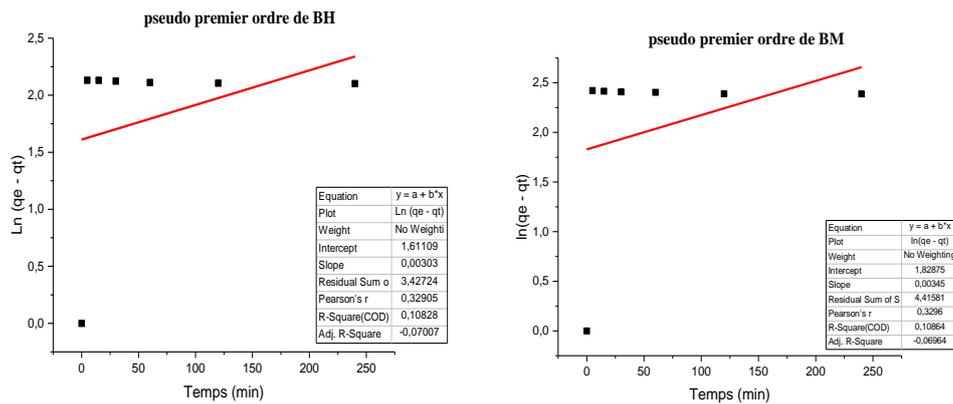
Avec

$Q_e$ : quantité adsorbée à l’équilibre (mg/g).

$Q_t$  : quantité adsorbé au temps  $t$  (mg/g).

$k_1$ : constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

En traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  et si la relation de Laguerre est vérifiée, l'allure des courbes doit être une droite de pente-  $K_1$ . La figure III.22 représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l’adsorption du l’acide salicylique pour les deux adsorbants étudiés.



**Figure III.22.**Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l’adsorption du l’acide salicylique.

**III.4.2 : Modèle cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle est décrit selon l'équation (III.2) comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e}t + \frac{1}{k_2Q_e^2} \dots\dots\dots (III.2)$$

Avec :

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

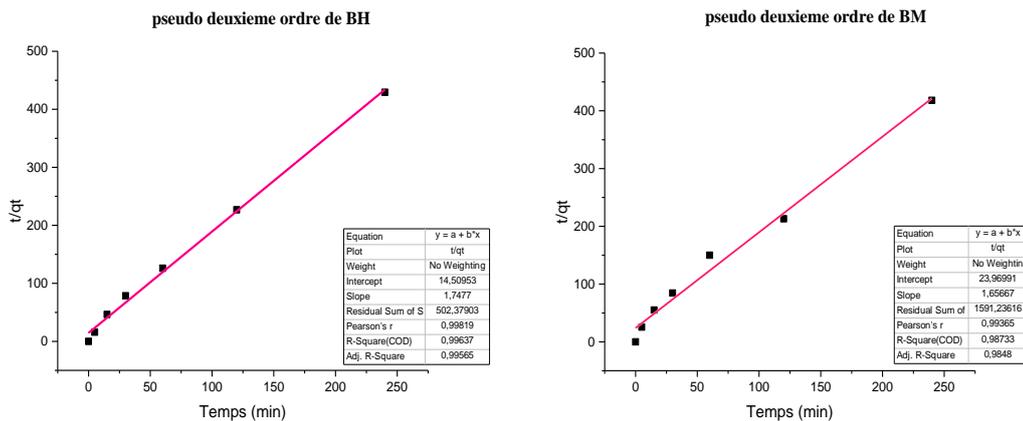
$Q_t$  : quantité adsorbé au temps t (mg/g).

$k_2$ : constante de vitesse de pseudo second ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ).

La figure(III.23) représente la variation de  $\frac{t}{Q_t}$  en fonction de  $t$ , si l'équation (III.2) est

vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente  $\frac{1}{Q_e}$  et une ordonnée à

l'origine égale à  $\frac{1}{k_2Q_e^2}$ .



**Figure III.23.** Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique sur les deux adsorbants.

Le tableau (III.5) regroupe les paramètres de modélisation pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

**Tableau III. 4 :** Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés.

Adsorbants	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
Billes Hybride (BH)	0,0049	0,9956
Billes Macroporeuse (BM)	0,0048	0,9848

Ces modèles, nous a permis de calculer la valeur R<sup>2</sup>, d'après les valeurs on a remarqué que le modèle de pseudo second ordre est le meilleur pour représenter nos résultats expérimentaux.

### III.5. Isothermes d'adsorption

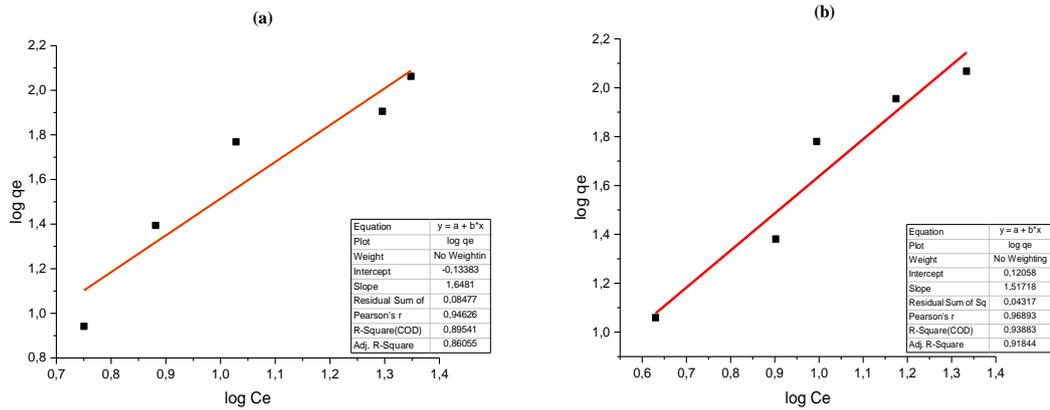
Pour décrire l'adsorption d'acide salicylique étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats ont été effectués à une température de 25°C, un pH égal à 6 et le temps de contact de l'adsorption de l'acide salicylique pour les adsorbants étudiés à savoir les BH et les BM a été pris comme étant le temps de pseudo équilibre approprié pour chaque adsorbant.

#### III.5.1 : Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (III.3)$$

En traçant  $\log (Q_e) = f(\log C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par la figure(III.24), d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .



**Figure III.24.** Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich  
(a): BH(b): BM

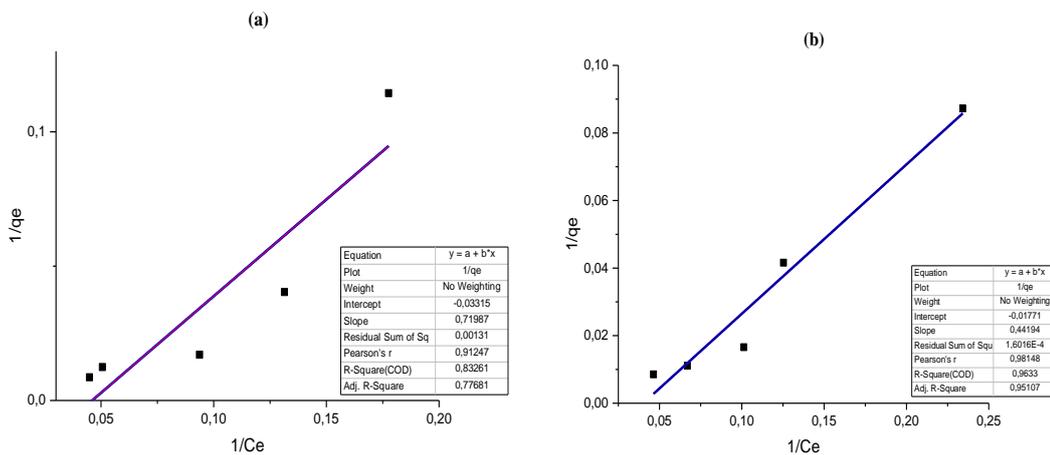
**III.5.2. Modèle de Langmuir**

Langmuir propose le modèle représenté par son équation linéaire suivante :

Langmuir propose le modèle suivant :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot KL} \dots\dots\dots (III.4)$$

En traçant (Ce/Qe) = f(Ce), les résultats obtenus sont représentés par la figure(III.25), d'où la pente de la droite est 1/Q<sub>m</sub> et l'ordonnée à l'origine log 1/Q<sub>m</sub>.kl



**Figure III.25 :** Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide Salicylique.

(a) : BH (b) : BM

Le tableau (III.6) regroupe les paramètres de l'étude des isothermes effectuées et les calculs de différents paramètres à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

**Tableau III.5 :** Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$	$K_L$	$Q_m$ (mg/g)
Billes Hybride (BH)	0,8605	0,7348	0.6067	0,7768	-41,9047	-30,1659
Billes macroporeuse (BM)	0,9184	1,3200	0,6591	0,9510	-127,767	-56,4652

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [47]. Dans le présent travail, deux modèles ont été étudiés à savoir Freundlich et Langmuir où les paramètres de la modélisation relatives aux isothermes d'adsorption étudiés pour l'acidesalicylique sont regroupés dans le tableau(III.6), les résultats trouvés indique que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir pour les billes macroporeuses (BM) qui indique une homogénéité de distribution des groupement fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés [56]. Pour les billes hybrides (BH) le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Freundlich

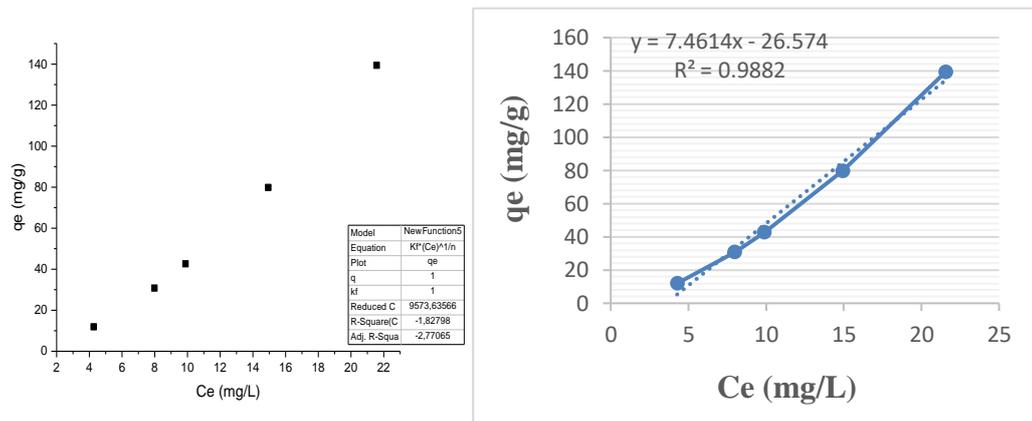
Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que pour l'isotherme de Freundlich de BH le  $R^2 > 0.86$  cependant cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée par le modèle de Langmuir ( $R^2 > 0.78$ ). Donc le modèle de Freundlich décrit convenablement l'adsorption de l'acide salicylique sur les BH.

Pour les BM ; Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que pour l'isotherme de Langmuir le  $R^2 > 0.96$  cependant cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée par le modèle de Freundlich ( $R^2 > 0.92$ ). Donc le modèle de Langmuir décrit convenablement l'adsorption de l'acide salicylique sur les BM. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats [48,57]. Selon les restrictions de Langmuir, nous avons probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie

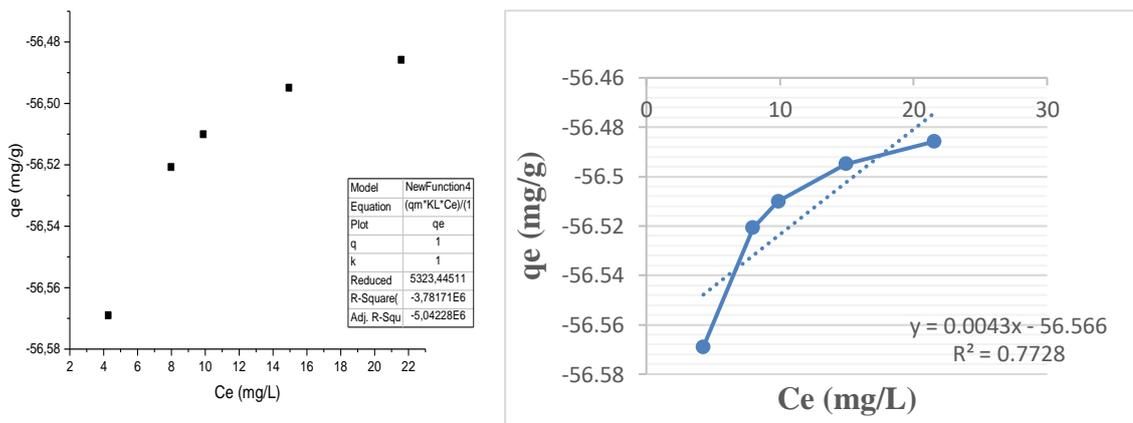
d'adsorption est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins.

Lors de l'utilisation des formes linéaires des modèles isothermes, les isothermes d'adsorption expérimentales doivent être linéarisées pour une régression linéaire. Les erreurs dans la mesure de Q ou C seront déformées par la linéarisation. Certaines études ont estimé l'utilisation d'une régression non linéaire basée sur les formes originales des isothermes de Langmuir et Freundlich afin de mieux représenter les isothermes d'adsorption expérimentales. Dans notre cas, nous avons tracé les figures ci-dessous en utilisant la régression non linéaire pour les billes macroporeuses afin de prendre en considération tous les points trouvés expérimentalement.

**III.5.3 : Modélisation non-linéaire**



**Figure III.26 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Freundlich de BM**



**Figure III.27 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Langmuir de BM**

## Conclusion

Cette présente étude a été consacrée à la synthèse d'un matériau biocomposites magnétiques à base des deux biopolymères (alginate modifié et chitosane) et de cobalt ferrite pour l'élimination des polluants émergents. Dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

L'alginate et le chitosane d'une part possèdent de très bonnes nombreuses propriétés à savoir : épaississants, stabilisants, gélifiants et filmogènes, d'autre part les produits à base de ferrite magnétique possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude a été consacrée en une synthèse bibliographique dont la première partie est dédiée au biopolymères ensuite les polluants émergents. Cependant la deuxième étape a été destinée pour la synthèse des différents adsorbants à savoir : les billes hybrides (BH) et billes macroporeuses (BM)), ces derniers ont été caractérisés par la détermination du pHPzc, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction par les rayons X (DRX). Ces techniques ont montré l'existence des biopolymères dans leurs compositions à savoir l'alginate et le chitosane d'une part, d'autre part l'apparition des molécules de Fe- O qui indique la présence du cobalt ferrite.

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité des adsorbants synthétisés dans l'élimination de l'acide salicylique. L'influence de certains paramètres tels que la cinétique d'adsorption, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de l'acide salicylique a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les adsorbants BH et BM, ont été effectués à une température égale à  $25C^0$ , à un pH égal à 6, une masse variée entre [5-100] mg et une concentration de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 11,46 mg/g pour les BM et 8,74mg/g pour les BH qui correspond à un temps d'équilibre de 2h.
- L'application du modèle de premier-second ordre pour la cinétique d'adsorption s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, le modèle de pseudo-second ordre a parfaitement représenté nos résultats expérimentaux.

- L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Langmuir est favorable pour d'écrire l'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant BM étudié ce qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des adsorbants étudiés.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous ont permis de dire, que les billes préparées à base d'alginate modifié/chitosane/cobalt ferrite, constituent un capteur efficace pour l'acide salicylique.

En perspectives, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation des adsorbants étudiés avec d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), analyse élémentaire (CHNO), surface spécifique BET...etc.,
- Compléter l'étude d'adsorption en augmentant la plage de concentration étudiée jusqu'à avoir l'équilibre et aussi en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation ...etc.
- Etude de la désorption sur l'adsorbant synthétisé afin de reconnaître le nombre de régénérations du matériau.

## REFERANCES

- [1] L. GhannoumObeid, « Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux ». Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, (2014).
- [2] L. T. Lu, Ngo T. Dung, Le. D. Tung, Cao T. Thanh, Ong K. Quy, Nguyen V. Chuc, S. Maenosonoe, N. T. K. Thanh, "Synthesis of magnetic cobalt ferrite nanoparticles with controlled morphology, monodispersity and composition: the influence of solvent, surfactant, reductant and synthetic conditions" journal Issue 46 (2015).
- [3] Mr. METAHRIMohammed Saïd, « Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes ». Mémoire de master, université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou (2012).
- [4] A. Feraudet, « Biotechnologies et Eau : Détection des polluants émergents dans l'eau », Rapport (2009).
- [5] S. TEABI, « Etude de l'adsorption de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque sur des argiles organophiles ». Université de Setif (2014)
- [6] « Les biopolymères: différents familles, propriétés et applications ». Livre blanc, (France 2020).
- [7] A. Nussinovitch, « Alginates. In : Hydrocolloid Applications », publié sur le site Springer Verlag (2019).
- [8] V. PALLUAULT, « Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables : Application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique ». Thèse de doctorat, l'université de bordeaux 1 (2010).
- [9] J. Claude Marot « Propriétés des alginates ».(2016)
- [10]  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Alginate\\_de\\_sodium#:~:text=Utilisations,utilis%C3%A9%20comme%20%C3%A9mulsifiant%20et%20g%C3%A9lifiant.&text=M%C3%A9decine%200%3A%20l'alginate%20de%20sodium,m%C3%A9dicament%20pour%20favoriser%20la%20digestion.](https://fr.wikipedia.org/wiki/Alginate_de_sodium#:~:text=Utilisations,utilis%C3%A9%20comme%20%C3%A9mulsifiant%20et%20g%C3%A9lifiant.&text=M%C3%A9decine%200%3A%20l'alginate%20de%20sodium,m%C3%A9dicament%20pour%20favoriser%20la%20digestion.)
- [11] Qingdao Hyzlin Biology Development Co., Ltd. All Rights Reserved (2020).
- [12] Th. Healthcare, "Guide des compléments alimentaires", (2008), PDR for Nutritional Supplements, (2001).
- [13]  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Chitosane#:~:text=Le%20chitosane%20ou%20chitosan%20est,%20Dglucosamine%20\(unit%C3%A9%20ac%C3%A9tyl%C3%A9\).](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chitosane#:~:text=Le%20chitosane%20ou%20chitosan%20est,%20Dglucosamine%20(unit%C3%A9%20ac%C3%A9tyl%C3%A9).)
- [14] Mr. BOUDJERDA Mounir, « isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms ». Mémoire magistère, université de Ferhat Abbas -Setif (2012).

- [15] R. BENZINA, « Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  par voie sol-gel », mémoire de master. Université de Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [16] L. AJROUDI, « Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques ». Thèse de doctorat, université du Sud Toulon-Yar, (2011).
- [17] [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/ Public/34/053/34053405.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/34/053/34053405.pdf)
- [18] [http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/ternaires\\_spinelle.htm](http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/ternaires_spinelle.htm)
- [19] S.Capdeville, « Couche minces de ferrites spinelles a propriétés semi conductrice destinées a la relisation de micro bolomètres » Thèse de doctorat, Toulouse III – Paul Sabatier (2005).
- [20] <http://www.epsic.ch/branches/electrotechnique/theorie/matmag/210.html>
- [21] [https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\\_ferrite](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_ferrite)
- [22] Albuquerque et al. 2012 ; Kharisov et al. 2014 ; Šutka& Gross, 2016.
- [23] Bagade&Rajpure, 2016 ; Thomas et al. 2017.
- [24] I.Aritana FERNANDES DE MEDEIROS « Nano structuration de ferrites de cobalt  $\text{CoFe}_{3-x}\text{O}_4$  : effets sur la catalyse et la détection de gaz polluants ».Thèse de doctorat, université de Toulon (2018).
- [25] V.MarogaMboula, « Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire » Thèse de doctorat, université de nantesans le mans, 2012.
- [26] La SHF et le BRGM, « Les polluants émergents : de nouveaux défis pour la gestion des eaux souterraines ». Article (2016)
- [27] 3 avenue Claude Guillemin à Orléans. Auditorium du BRGM (2016)
- [28] M.-A. MARCOUX, M. MATIAS, F.OLIVIER – Ecogeos « substances émergents, polluants émergents dans, les déchets : analyse et prospective », Rapport N° 10-0143/1A (2012).
- [29] Ministère des solidarités et de la santé 2018
- [30] Mémoire Mme BERIBER Assia 016
- [31] SHREYA et al. Orient. J. Chem., Vol. **33**(6), 3166-3172 (2017) 3167.
- [32] J. Liado, S. sandans, L. Luque « Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal- based activated carbons » Process safety and environment protection, (2016).
- [33] G .Xiao, R .Wen, D.Wei « Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5sulfosalicylic acid», Fluid Phase Equilibria, Vol 10, 2016

- [34] S.Álvarez, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García « Effective adsorption of on-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials», *Chemical Engineering Journal*, Vol 03, 2017.
- [35] S. BOUZID, « Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphonium », Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [36] C. B.Maude, J.Alice, M. Catherine, B. Gilles « Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétique – Etat des lieux et perspectives ». (2009). R.INT.DCN.BE.ARC.
- [37] F. Dehghani, S.H. Alishibani, «effect of calcination temperature for capability of  $MFe_2O_4$  (M= Co, Ni and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red », initiatives...
- [38] A. Benettayeb, E. Guibal, A. Morsli, R. Kessas, « Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II) and Pb(II) » *Chemical Engineering Journal*,2017.
- [39] L. Zhao et al., “Macroporous alginate/ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bedreactors”, *JournaloftheTaiwanInstituteofChemicalEngineers* (2017).
- [40] L. Bergaoui, J. Lambert, H. Suquert, M. Che, “ Etude des propriétés absorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en fonction du pH ”, France, (2011).
- [41] A.A. Atia, A.M. Donia, A.M. Yousif, Comparative study of the recovery of silver (I) from Aqueous Solutions with Different Chelating Resins Derived from Glycidyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 97(2005a) 806-812.
- [42] A.A. Atia, A.M. Donia, K.Z. Elwakeel, Adsorption behaviour of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate function. *Sep. Purif. Technol.* 43(2005b) 43-48.
- [43] K.Z. Elwakeel, A.A. Atia, E. Guibal, Fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 107-114.
- [44] D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Université de Médéa, (2014).
- [45] K. Yacoubi, « Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application Dégradation de bleu de méthylène) ». Mémoire de master, université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [46] I.Bouaziz.K, « traitement de solution organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique », université de toulouse, (2014).
- [47] N. Bensacia, I. Fehete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin "Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. Kinetic and thermodynamic studies" *Environmental Engineering and Management Journal* 13 (2014).
- [48] Benettayebasmaa ; « Fonctionnalisation de divers adsorbants avec des fonctions amines : Elimination de contaminants métalliques » ; thèse de doctorat ; USTO Mohamed Boudiaf ; 2017/2018.

- [49] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of  $\text{FeCl}_3$  solutions". *Materials Letters* (2003);57:1096-102.
- [50] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. *J Chem Eng Data* 55 (2010):1486–91.
- [51] M.Hesse, H.Meier,B.Zeeh, « Méthode spectroscopiques pour la chimie organique », Ed Masson,Paris, 1997.
- [52] S. BawaWaje, M. Hashim, W. D.WanYusoff, Z. Abbas, X-ray "diffraction studies on crystallite size evolution of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering", Vol 29(2009).
- [53] J.H. Yang , X. Song , X. Zhao , Y. Wang a, Y.Yang , L. Gao ,” Nickel phosphate materials regulated by doping cobalt for urea and methanolelectro-oxidation”, *international journal of hydrogen energy*, V.44,(2019),305-314.
- [54] Chen, X, Yang, H, Gu, Z, Shao, Z. Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosane membranes for pervaporation separation.*J.Appl.Polym.sci.*79, 2001, 1144-1149.
- [55] M.NurulAkhmar, I.Suriani,R.Shaifulazuar,M.Amalina,N.Z.Mohd, “An oxidation time effects on the structural and chemical properties of grapheme oxide prepared by tour method”, university of Malaya,50603,kuala Lumpur,Malaysia,2018.
- [56] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea , A. Boos , F. Garin " Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with–COOH".*C.R. Chimie* (2014).

