

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 de MASTER

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :Génie de l'environnement

**ELIMINATION D'UN POLLUANT EMERGENT A
PARTIR DES EAUX CONTAMINEES SUR UN
ADSORBANT A BASE D'ALGINATE/COBALT
FERRITE.**

Présentés par :Encadrés par :

SAKRI Fatma zahraDr. BENSACIA Nabila

BENAOUDA HadjerMme.AROUNE Imane

Année universitaire 2019/2020

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, et de nous avoir guidée dans notre travail.*

*Nous remercions **Mme Aroune** 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

Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux.

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce
modeste travail à ma chère maman qui a aimé voir
ce jour, à la plus proche qui m'a beaucoup
encouragée à pour suivre le bon chemin, qui ma
donnée l'amour, la tendresse et la volonté, c'est
grâce à toi...Merci et que Dieu te garde et te
bénisse.*

*Je dédie ce travail à mon père, qui m'a donné
tendresse et volonté*

A mes chers frères

*A tous mes collègues et mes amies le long de mes
études*

f/zahra

Dédicace

Avant tous, je tiens à remercier

*Le Dieu le Tout Puissant « Allah » qui m'a donné le courage
et la foise pour mener ce modeste travail.*

*Je dédie ce présent travail à ma chère défunte mère qui m a
donné de la force toujoursjusqua ce jour la et mon père aussi
.... merci.et sans eux je ne serais pas ou j'en suis.*

À mes frères, À mes sœurs

À tous les membres de ma famille

A tous mes amis pour leur soutien moral.

A tout mes enseignants, a tous ceux qui me sont chers.

*A toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu de près ou
de loin.*

Hadjer

ملخص

تنددراسة في المقام الأول لعلبازالة الملوثات الناشئة باستخدام تقنية الامتزاز. الدراسة تجزم مناسبة إعادة مجموعة من المواد المستخدمة كممتاز. يتكون الأخير من ناحية، من البولي ميري الحيوي بالذيهو الجينات، مع الاستفادة من هذا المجموعا تالوظيفية من أجل إجراء تغييرات على سطح الامتزاز. من ناحية أخرى، باستخدام أكاسيد الحديد لتعزيز قوتها المغناطيسية في عملية الامتزاز. اعتمدت الدراسة على الاموال مختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز وكذلك بعض الأعمال التي تم القيام بها في هذا المجال

الكلمات المفتاحية: الجينات - الكوبالت الفريت - حمض الساليسيليك - الملوثات الناشئة - الامتزاز

Résumé

L'étude repose principalement sur l'élimination des polluants émergents en utilisant la technique d'adsorption. L'étude rentre dans le cadre de valorisation d'un ensemble de matériau utilisé comme adsorbant. Ce dernier se compose d'une part, d'un biopolymère qui est l'alginate en profitant de ces groupements fonctionnels afin d'apporter des modifications sur la surface de l'adsorbant. D'autre part en utilisant les oxydes de fer afin de valoriser leurs pouvoir magnétiques dans l'opération de l'adsorption. L'étude repose sur les différents paramètres influençant l'opération d'adsorption et aussi quelques travaux qui ont été effectués dans ce domaine.

Mots clés : Alginate - Cobalt ferrite – Acide salicylique- polluants émergents- adsorption

Abstract

The study is based primarily on the removal of emerging pollutants using the adsorption technique. The study is part of the recovery of a set of material used as an adsorbent. The latter consists on the one hand, of a biopolymer which is alginate, taking advantage of these functional groups to make changes on the surface of the adsorbent. On the other hand, by using iron oxides to enhance their magnetic power in the adsorption process. The study is based on the various parameters influencing the adsorption operation and also some work that has been done in this area.

Key words: Alginate - Cobalt ferrite - Salicylic acid - emerging pollutants - adsorption

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALE..... 11

CHAPITRE I LES ALGINATES

I. Les alginates	13
I.1. Historique	13
I.2. Source d'alginate.....	13
I.3. Procédé d'extraction	14
I.4. Composition chimique de l'alginate	16
I.4.1. Structure de la chaîne.....	16
I.5. Les alginates en solution.....	17
I.6. Les composites à base d'alginate.....	19
I.6.1. Propriétés	19
I.6.2. Processus de sphérification du gel d'alginate.....	20
I.7. Applications industrielles des alginates	22
I.8. Avantages de l'utilisation des alginates pour l'adsorption	23
I.9. Modifications des alginates	24

CHAPITRE II LES FERRITES MAGNETIQUES

II. Les ferrites magnétiques	26
II.1. Généralités	26
II.2. La structure spinelle.....	26
II.3. Les type de Ferrites de spinelles	27
II.3.1. Les Ferrites de spinelles normales	27

II.3.2. Les Ferrites de spinelles d'Inverses	28
II.3.3. Les Ferrites de spinelles mixtes	28
II.4. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle	30
II.4.1. Propriétés électroniques	30
II.4.2. Propriétés magnétiques	30
II.5. Application des ferrites de spinelles dans le traitement des eaux	31

CHAPITRE III POLLUANTS EMERGENTS

III. Polluants Emergents	32
III.1. Définition	32
III.2. Les différents polluants émergents	32
III.2.1. Les résidus des médicaments	32
III.2.1.1. Acide salicylique.....	33
III.2.1.2. Utilisation d'acide salicylique	33
III.2.1.3. Toxicité de l'acide salicylique	34
III.2.2. Les liquides ioniques	34
III.2.3. Autres polluants émergents	36
III.3. Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement	37
III.4. Sources de polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux	38

CHAPITRE IV QUELQUES TRAVEAUX

CONCLUSION GENERALE	53
BIBLIOGRAPHIE	55

Introduction

La protection et la préservation de l'environnement sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue actuellement un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Actuellement, l'humanité se trouve devant une croissance alarmante de la pollution du milieu naturel par des matières organiques ou inorganiques diverses : des pesticides, des détergents, des métaux lourds et autres substances toxiques. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur [1].

L'eau se situe au croisement des problématiques environnementales, économiques et territoriales. Pour de nombreuses activités économiques, il n'y a pas de développement possible sans une eau de qualité et en quantité [2].

Le monde industriel l'a compris et a fortement réduit ses pollutions sur les 50 dernières années [2].

Sous la pression sociale et la contrainte réglementaire, l'industrie a investi pour changer ses procédés, améliorer la gestion de ses déchets, recycler les eaux. Des opérations d'ampleur ont permis d'abattre de grandes quantités de polluants dont les métaux [2].

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants organiques dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc. [3].

L'adsorption est une technique attractive et très efficace pour traiter plusieurs polluants tels que : les eaux colorées, éliminer les odeurs et les polluants organiques et inorganiques. Malheureusement, la plupart des processus d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé les scientifiques en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. Les

matériaux d'origine biologique comme les biopolymères et les minéraux comme les argiles apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, de faible coût et régénérables. Certains problèmes se posent lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbants et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème. L'alginate est un des biopolymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions de calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux [4].

L'étude proposée porte sur la préparation d'un adsorbant (des billes hydrides et hydrides macroporeux) pour l'application à l'élimination d'un polluant émergent (acide salicylique et le phénol). Notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant l'utilisation de matériaux naturels dans le traitement des eaux.

Ce mémoire comporte la présente introduction qui donne une idée générale sur le thème abordé et quatre principaux chapitres :

- Le premier chapitre, englobe quelques généralités sur les alginates,
- Le deuxième chapitre, présente une description théorique sur les ferrites,
- Le troisième chapitre, comporte des généralités sur les polluants émergents,
- Le quatrième chapitre, présente une synthèse bibliographique qui se compose d'une vingtaine d'articles sur l'élimination des polluants à partir des eaux par la technique d'adsorption.

Finalement une conclusion où elle regroupe une discussion sur l'essentiel des résultats qui ont été présentés à travers la synthèse bibliographique et les perspectives envisagés pour la présente étude.

I. Les alginates

I.1. Historique :

L'acide alginique fut découvert par Stanford dans les années 1880. Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide.

Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée.

L'analyse des hydrolysats d'alginate révéla alors la présence d'acide d-mannuronique, la nature des liaisons entre les unités d'acide mannuronique étant la même que dans la cellulose soit β 1,4

Cependant, en 1955, lors d'une étude des acides uroniques et des polyuronides par Chromatographie sur couches minces, Fisher et Dörfel ont montré la présence d'un acide uronique différent de l'acide mannuronique dans un hydrolysat d'alginate : l'acide l-guluronique. L'acide alginique est donc un copolymère ayant pour motifs les acides α -lguluronique et β -d-mannuronique.[5]

I.2. Source d'alginate :

Les alginates, présents dans tous les types de Phéophycée (algues brunes), 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.

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 :

- *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[5]. La figure ci-dessous représente les différents types d'algues source d'alginate.



**a : Algues brunes
du genre *Laminaria***



**b : Algues brunes
du genre *AscophyllumMacrocytis***



c : Algues brunes du genre

Figure I.1. Différentes espèces d'algues source d'alginate [6]

I.3. Procédé d'extraction :

Le processus d'extraction permet d'obtenir de l'alginate de sodium sec en poudre. L'alginate est présent dans les parois cellulaires des algues [6].

L'extraction de cette algue est basé sur deux propriétés, les alginates de métaux alcalins sont solubles dans l'eau et l'acide alginique est insoluble dans l'eau.[5]

- Le procédé de l'extraction des alginates est divisé en 6 étapes principales (FigureI.2) :

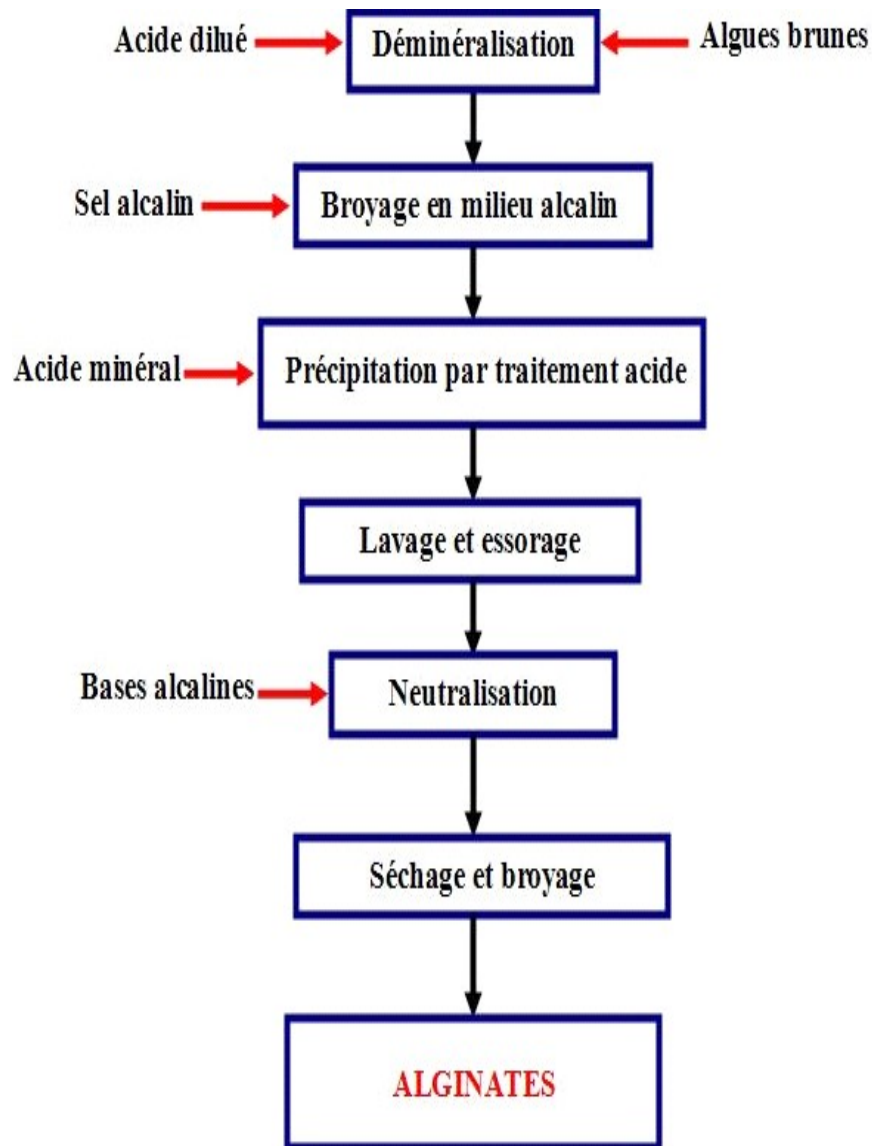


Figure I.2. Les étapes d'extraction des alginates [7]

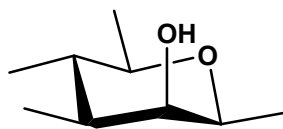
- La déminéralisation : L'étape permet de retirer le calcium lié naturellement à l'alginate en mettant en présence les algues avec un acide dilué de la manière à transformer les alginates de calcium insolubles en acide alginique lui aussi non soluble.
- Broyage en milieu alcalin : L'étape permet de retirer les composés insolubles des algues comme la cellulose en utilisant le procédé de filtration. En présence d'un sel de sodium avec les algues, le sel transforme l'acide alginique insoluble en alginates de sodium soluble.

- Précipitation par traitement acide : En ajoutant l'acide aux alginates de sodium nous permet de faire précipiter l'acide alginique insoluble.
- Neutralisation: Elle consiste à neutraliser l'acide alginique par une base alcaline.
- Séchage et broyage : le produit est séché et broyé à la granulométrie désirée.[7]

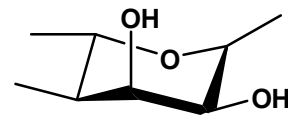
I.4. Composition chimique de l'alginate :

I.4.1 Structure de la chaîne :

Les alginates sont constitués d'unités : acide β -D-mannuronique (M) et acide α -L-gulonique (G) dont la séquence varie[8]. La Figure I.3 représente les monomères de la chaîne alginate.



β -D-mannuronate (Blocs M)



α -L-gulonate (Blocs G)

Figure I.3. Monomères de la chaîne alginate [8]

En effectuant une hydrolyse acide partielle de l'alginate, il est possible de séparer celui-ci en trois fractions caractéristiques : [5]

- Deux d'entre elles contiennent quasi-exclusivement des ensembles homopolymères de motifs G et M respectivement.
- Une troisième possède des proportions presque égales des deux monomères sous la forme majoritaire de dimères MG.

Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères de M (blocs MM) et G (blocs GG) séparées par des zones aux structures alternées (blocs MG).

La conformation des cycles monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X. L'étude d'alginate riches en mannuronate et en guluronate a montré que les blocs guluronates ont une conformation chaise 1C4 (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen de la molécule) alors que les blocs mannuronates ont une conformation chaise 4C1 (Figure I.4). De plus, les alginate possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles : diéquatorial (MM), diaxial (GG), équatorialaxial (MG) et axial-équatorial (GM).

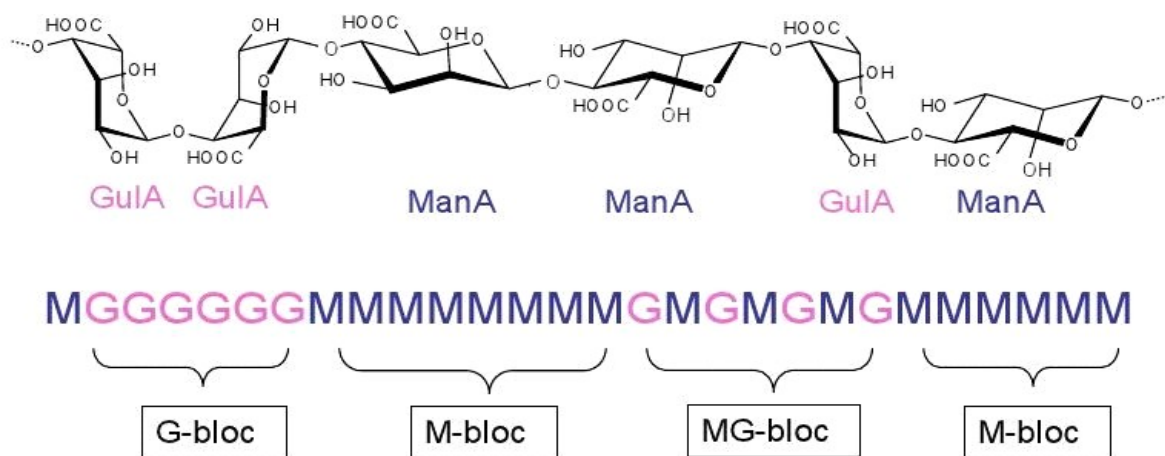


Figure I.4. Structure de la composition chimique d'alginate [8]

I.5. Les alginate en solution :

En pratique, la solubilisation d'un polyside consiste en une hydratation des chaînes qui « gonflent » et qui s'individualisent par la suite. L'effet de viscosité (épaississement) est lié à la conformation des chaînes en solution. Ces paramètres de structure déterminent le volume d'occupation des chaînes de polyélectrolytes, qui s'entourent de molécules d'eau. Comme pour tout autre polyside de haute masse moléculaire, la viscosité de la solution diminue à des températures plus élevées.[9]

- Viscosité intrinsèque des alginate :

Les mesures de viscosité intrinsèque $[\eta]$ renseignent sur le volume hydrodynamique moyen occupé par une macromolécule, en fonction de l'environnement ionique et de la température. Celle-ci est déterminée en régime (infiniment) dilué, où les macromolécules ont une conformation de chaîne aléatoire dont la forme varie avec les mouvements browniens. Une chaîne est d'autant plus flexible que sa viscosité intrinsèque diminue en augmentant la force ionique de la solution.

Cet effet est notoire pour des polyosides chargés, dont l'ajout de sels va peu à peu diminuer les répulsions électrostatiques, et tend donc à rapprocher les chaînes entre elles [9].

- Effet de la concentration

En régime dilué, une macromolécule est à conformation de chaîne aléatoire. Un régime semi-dilué est atteint lorsque la solution est davantage encombrée par augmentation de la concentration en macromolécule ; les chaînes commencent à interagir entre elles et la somme des volumes hydrodynamiques des chaînes prises individuellement dépasserait le volume de la solution.

Pour une même masse moléculaire moyenne, une plus grande flexibilité de chaîne diminue les possibilités de collisions entre elles, aussi la concentration de début de chevauchement se déclare à des concentrations plus hautes que si la chaîne était plus rigide. Ainsi, le moindre volume hydrodynamique de chaînes flexibles génèrera un effet épaississant qui se déclare à des concentrations plus élevées que des chaînes rigides de même masse moléculaire.

Dans le même temps, une plus grande rigidité occasionnera une moindre dépendance concentration/viscosité .

La longueur des séquences homopolymériques en G, du moins à partir d'une certaine limite, influencerait peu le caractère plus étendu des chaînes d'alginate,

Cependant, la composition et la concentration en sels de la solution vont modifier les interactions entre chaînes et cela dépendra de la séquence de l'alginate considéré [9].

- Effet du pH

Pour des pH supérieurs à 10, l'alginate précipite. Pour des pH compris entre 3,5 et 10, les fortes répulsions électrostatiques entre groupements carboxylate tendent à écarter les chaînes les unes des autres, produisant des solutions visqueuses et stables. A un pH légèrement inférieur à 3,5, la neutralisation des charges conduit à un rapprochement des chaînes qui

s'insolubilisent et précipitent. En dessous de pH 3, un risque d'hydrolyse des chaînes est très probable ; l'effet est plus prononcé à hautes températures [9].

I.6. Les composites à base d'alginate :

I.6.1. Propriétés :

Des matériaux englobant ou mélangeant différents types d'adsorbants sont envisagés de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages de l'autre [10].

L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants.

Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates ou la cellulose. Des polymères synthétiques tels que le polystyrène ou le polyacrylique ont également été utilisés. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement.

L'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et pour l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées pour la délivrance orale de protéines bio réactives et de médicaments.

L'alginate est aussi utilisée en biologie pour immobiliser des cellules ou des enzymes. L'expérience accumulée lors de l'étude d'encapsulation dans le domaine biomédical peut être étendue pour combiner des matériaux capables d'extraire des polluants contenus dans une eau polluée.

L'efficacité d'un matériau composite adsorbant/polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé, mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

I.6.2. Processus de sphérification du gel d'alginate :

Le processus de sphérification est largement utilisé pour former des billes d'alginate facilement utilisées pour des applications d'adsorption et connues par leur grande capacité d'adsorption comparée aux autres formes testées dans plusieurs travaux de recherche[11].

Le processus de sphérification est largement utilisé et conduit à une structure particulière. Les ions de calcium (Ca^{2+} souvent utilisé) sont retenus par coordination par les blocs G de la structure de l'alginate [11].

Un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé "boîte à oeufs" est formé suite à l'agrégation des chaînes parallèles (voir Figure I.5). Ceci signifie que cet assemblage est insensible à l'action de la température, mais sensible à un milieu ionique. Au laboratoire, la texture et la qualité recherchées du gel dépendent de la concentration en ions du milieu, ce procédé est utilisé depuis 1983 par M. Bodard et ses collaborateurs et plusieurs équipes de recherche[12]. La figure I.5 représente le processus de sphérification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl_2 .

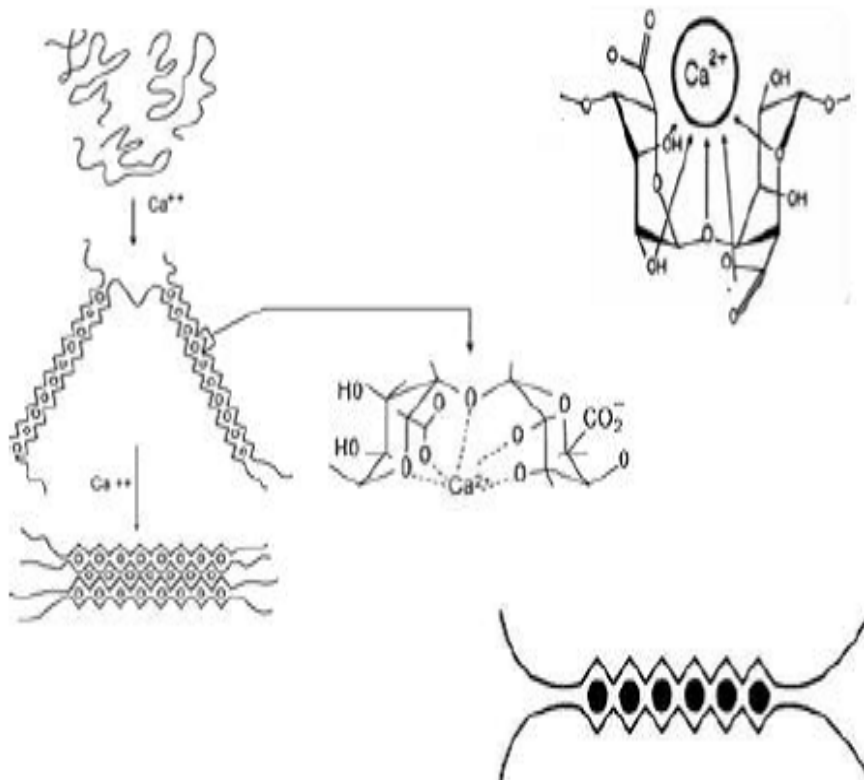


Figure I.5. Processus de sphérification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl_2 . [11]

Des hydrogels sont formés suite à la chélation d'alginate avec des cations divalents ; ceci est générée par les interactions entre les blocs G qui s'associent pour former des jonctions solides en présence de cations divalents [13]. En plus des blocs G, les blocs MG participent également, en formant des jonctions faibles [14].

Ainsi, les alginates à une teneur élevée en G donnent des gels plus forts que les autres. L'affinité des alginates par rapport aux ions divalents diminue dans l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ [15]. Cependant, le Ca^{2+} est le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate. Une représentation des trois types de jonctions possibles dans les gels de Ca-alginate est représentée sur la Figure I.6 [14].

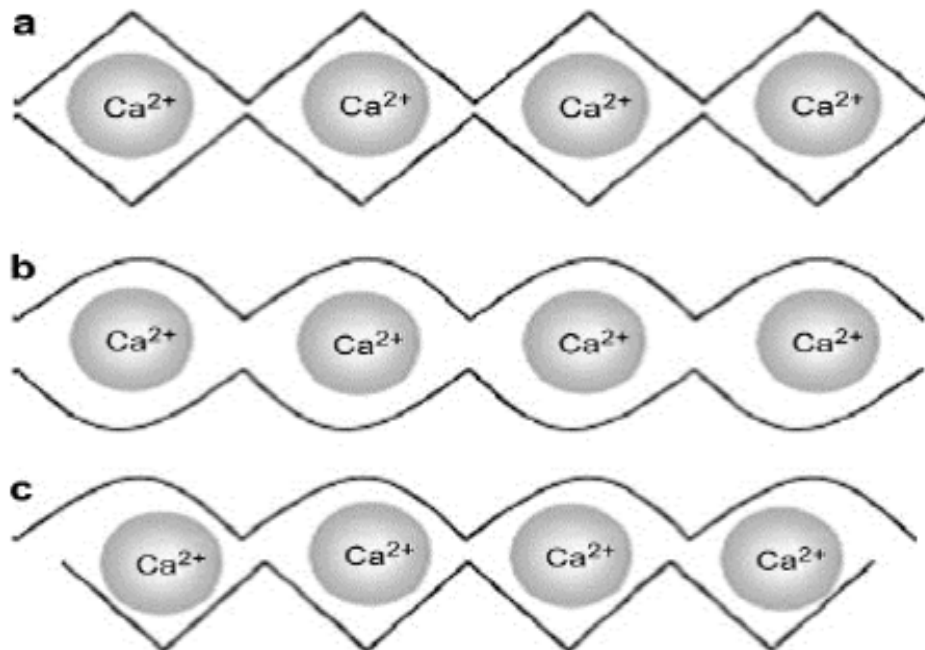


Figure I.6. Points de jonction possibles dans l'alginate (a) jonctions GG/GG, (b) jonctions MG/MG et (c) jonction GG/MG [14].

La réticulation de l'alginate par les ions de calcium Ca^{2+} peut être effectuée par deux méthodes.

1- Le procédé de "diffusion" ; dans lequel les ions de réticulation diffusent dans la solution d'alginate à partir d'un réservoir extérieur. Les gels à diffusion sont typiquement fabriqués en déposant une solution de Na-alginate dans un bain de CaCl_2 .

2- La méthode de "réglage interne", où la source d'ions est située dans la solution d'alginate et un déclencheur contrôlé (généralement le pH ou la solubilité de la source d'ions) incite la libération d'ions réticulant en solution. Dans cette méthode, on utilise généralement des sels de calcium insolubles tels que CaCO_3 comme source de calcium ; sous des conditions convenables, les ions de Ca^{2+} se libèrent en quantités adéquates en solution.

La méthode de diffusion produit des gels ayant une différence de concentration d'ions Ca^{2+} dans l'épaisseur, tandis que le réglage interne donne des gels avec des concentrations d'ions uniformes tout au long du produit [16].

I.7. Applications industrielles des alginates : [5]

La production industrielle d'alginate actuelle est d'environ 30,000 tonnes par an, c'est-à-dire un peu moins de 10% du volume total disponible des algues d'origine naturelle chaque année. Si l'on ajoute à cela la possibilité de cultiver ces algues ou bien encore de les produire par fermentation, alors les ressources pour une production industrielle d'alginates sont considérables. Le coût des alginates peut être très différent selon la qualité de celui-ci. Un alginate non-purifié, utilisé à des fins techniques, a un coût d'environ 1\$/kg. Des grades plus techniques – purifiés et obtenus par fermentation microbienne- coûtent approximativement 20\$/kg (grades purs pour des applications en galénique)[5].

L'alginate produit à grande échelle trouve des applications principalement dans le domaine de l'alimentation, pour laquelle environ la moitié de la production y est transformée. Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc . Certains alginates, de grande qualité, peuvent être utilisés dans le domaine pharmaceutique (Tableau I.1). Une des applications les plus intéressantes est la préparation des capsules d'alginate qui jouent le rôle de pancréas de substitution en diffusant dans l'organisme du malade des cellules productrices d'insuline dans le traitement du diabète . Il existe bien d'autres applications, telles que les matériaux d'empreintes dentaires, la

préservation des racines d'arbre avant plantation, la protection des fruits frais, etc. Le tableau I.1 présente quelques utilisations des alginates.

Tableau I.1. Quelques utilisations des alginates[5].

Application	Rôle d'alginates
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmaceutique et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, dermatologie et guérison des plaies, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression, bons contrastes et couleurs des motifs imprimés

I.8. Avantages de l'utilisation des alginates pour l'adsorption :[11]

Les avantages d'utilisation des alginates en traitement des eaux par adsorption c'est la possibilité de faire des modifications chimiques, la facilité d'utilisation à l'échelle de

laboratoire, la mise en forme variée, la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'utilisation à plusieurs intervalles de pH. Plusieurs produits de différentes formes sont préparées: poudre, membrane, film, nanoparticule, billes, fibres, etc

Toutefois, l'alginate a démontré une grande utilité et un potentiel étendu en tant que biomatériau pour de nombreuses applications biomédicales, agroalimentaires et en tant qu'adsorbant efficace pour le traitement des solutions contaminées par des effluents toxiques.

Généralement, un adsorbant efficace dans les procédés de traitement des divers polluants devrait répondre à plusieurs exigences:

- efficacité pour l'élimination d'une grande variété de polluants
- taux d'adsorption acceptable
- sélectivité importante à différentes concentrations
- granulométrie offrant une grande surface
- forte résistance physique
- pouvoir de régénéralité si nécessaire
- tolérance pour une large gamme de paramètres opératoires
- être à bas prix.

I.9. Modifications des alginates :[11]

La modification chimique des alginates est utilisée comme un outil pour atteindre l'un des deux objectifs suivants:

- Améliorer les propriétés existantes, par exemple : amélioration de la résistance du gel ionique par réticulation covalente supplémentaire, amélioration de la biodégradation, amélioration des propriétés d'adsorption.

- Introduire des propriétés complètement nouvelles n'existant pas dans l'alginate parent non modifié.

L'ajout des fonctions amines est un moyen efficace pour améliorer les propriétés d'adsorption et les propriétés structurelles de l'alginate.

De nombreux travaux de modification ont été réalisés avec la polyéthylèneimine (PEI) dans le but d'augmenter le taux des fonctions amines dans la structure des nouveaux adsorbants, la fonction -NH_2 étant connue pour ses caractéristiques de chélation métallique. Dans le même contexte, des travaux importants de modification d'alginate ont été effectués par plusieurs équipes de recherche.

II. Les ferrites magnétiques:

II.1. Généralités :

Les matériaux magnétiques dite ferrites de spinelle constituent une classe importante d'oxydes métalliques composites contenant des ions ferriques et répondant à la formule développée générale $M^{2+} Fe_2^{3+} O_4$ (où $M = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, etc.$)

Les ferrites de spinelle possèdent des propriétés physicochimiques uniques, y compris des caractéristiques magnétiques excellentes en plus d'une surface spécifique élevée avec des sites actifs, ces matériaux ont une stabilité de la forme et la taille avec la facilité d'être modifiés ou fonctionnalisés. En raison de leurs propriétés multifonctionnelles, de leur prix abordable et leur capacité de séparation magnétique, ces matériaux constituent un premier choix pour les applications des traitements des eaux nécessitant une forte capacité d'adsorption, un grand rendement et une cinétique rapide [17].

Les ferrites de spinelle sont des oxydes ferrimagnétiques dont l'élément métallique majeur est le fer. Les ferrites de spinelle doux utilisés pour leur perméabilité élevée ou leurs faibles pertes ont une structure cristallographique cubique.[18]

II.2 La structure spinelle :

Le réseau spinelle est de structure cubique, il fut observé pour la première fois par Bragg et par Nishikawa, la structure cristalline a un groupe spatial $Fd3m$. La structure spinelle est de formule chimique MFe_2O_4 où M représente un ou plusieurs transitions bivalentes, les ions oxygènes dont les dimensions sont relativement grandes, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques.

Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B, la maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes [19] comme ci- montré par la figure II.1 et la figure II.2 .

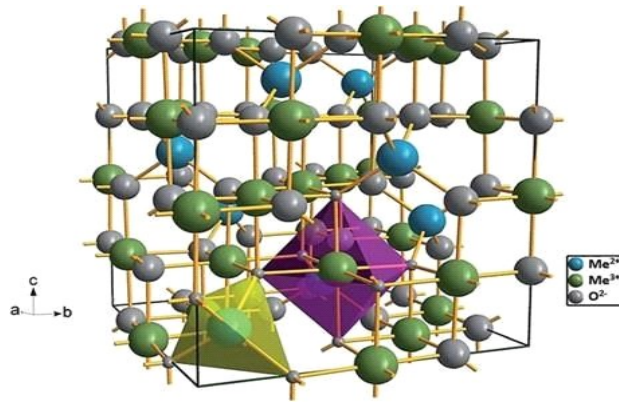


Figure II.1. La cellule unitaire de la structure de spinelle MeFe_2O_4 [20]

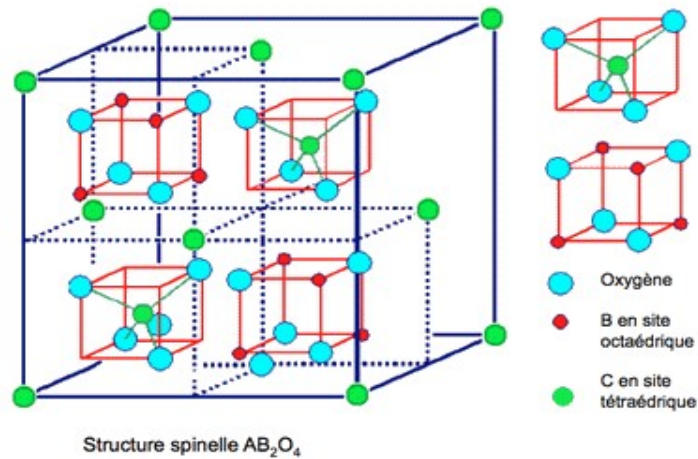


Figure II.2. Structure de spinelle AB_2O_4 [21]

II.3. Les type de Ferrites de spinelles :

II.3.1. Les Ferrites de spinelles normales :

La structure normale pour le taux d'inversion $\delta=1$. Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et A les ions trivalents les sites octaédriques. C'est le cas du ferrite de zinc (ZnFe_2O_4)[22]. Ce type ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés par la Figure II.3

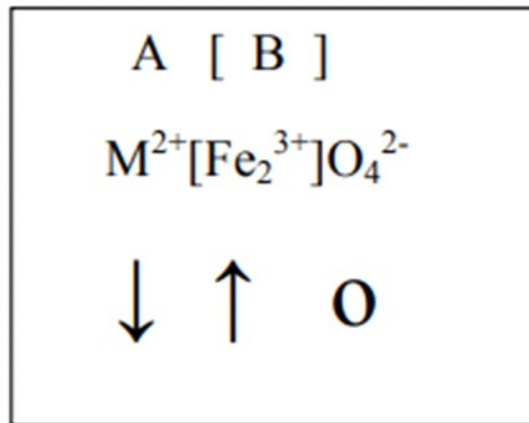


Figure II.3. Distribution de cation en ferrites de spinelle normal. [23]

II.3.2. Les Ferrites de spinelles d'Inverses :

La structure inverse pour $\delta=0$. Cette structure est plus répandue puisqu'elle semble plus stable. Les ions divalents (plus gros que les ions trivalents) vont sur des sites octaédriques B (plus grands que les sites tétraédriques). C'est le cas des ferrites $NiFe_2O_4$. [22]

Ce type de ferrite spinelle est schématiquement illustré par la Figure II.4

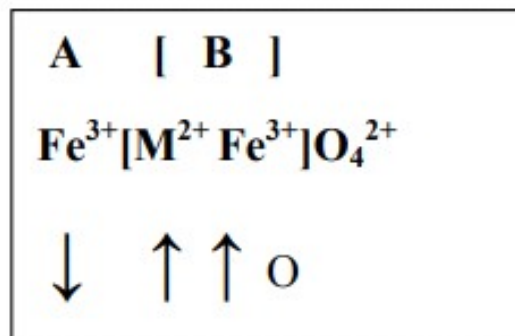


Figure II.4. Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse [23]

II.3.3. Les Ferrites de spinelles mixtes :

Il existe des structures intermédiaires ou mixtes dans lesquelles δ peut varier entre 0 et 1 en fonction des ions présents et des conditions de préparation de ferrite. La nature et la

répartition des cations métalliques sont déterminantes sur les propriétés, surtout magnétiques, de ferrite.[24] Ces types de ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés par Figure II.5.

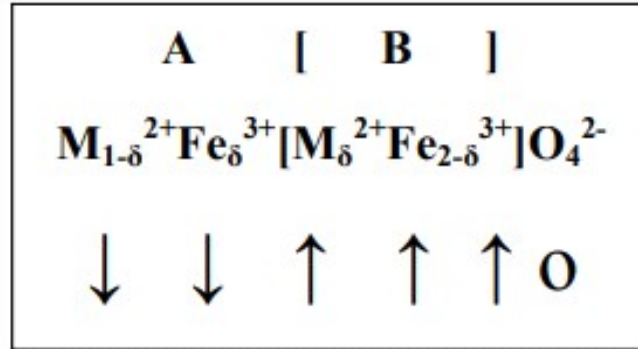


Figure II.5. Distribution de cation en ferrites de spinelle mixte.[23]

Barth et Posnjak[22] ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites (A) et pour l'autre moitié dans les sites (B).

Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_B O_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{AB}=0.3473$ nm, $r_{BB}=0.2962$ nm, $r_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm les données cristallographiques des ferrites de cobalt sont reportées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1. Données cristallographiques des ferrites de cobalt. [25]

Données cristallographiques	
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Groupe spatial	Fd-3m
Paramètre de maille (nm)	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B	$r_{AB}=0.3473$, $r_{BB}=0.2962$ $r_{AA}=0.3625$

(nm)	
------	--

La distribution cationique dépend de la préférence des ions individuels pour les deux types de sites du réseau est déterminée par :

1. Les rayons ioniques des ions.
2. La taille des interstices.
3. La température.
4. La préférence orbitale pour une coordination spécifique.

II.4. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle :

II.4.1. Propriétés électroniques :

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques.

En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente. [22]

II.4.2. Propriétés magnétiques :

les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants de point de vue technologique, en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques. Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique, dans le traitement des eaux [26],...etc.

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites tétraédriques et octaédriques sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel dans le cadre de la théorie développée par L.

Néel[22], le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites octaédriques et les ions des sites tétraédriques (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites (A) et (B) sont antiparallèles.[22]

II.5. Application des ferrites de spinelles dans le traitement des eaux :

Plusieurs études [27] ont été réalisées sur l'utilisation des adsorbants magnétiques de type ferrites spinelles en tant qu'alternative future dans la purification des eaux. Il en ressort que les matériaux magnétiques ferrites spinelles (FS) constituent une classe importante d'oxydes métalliques composites contenant des ions ferriques et répondant à la formule développée générale $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (où $M = Mg^{2+}; Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, etc.$). Cette importance de FS est attribuée aux propriétés physicochimiques uniques, notamment:

- d'excellentes caractéristiques magnétiques.
- une surface spécifique élevée.
- des sites actifs de surface.
- une stabilité chimique élevée.
- une forme et une taille ajustables et la facilité avec laquelle ils peuvent être modifiés ou fonctionnalisés.

En raison de leurs propriétés multifonctionnelles, de leur prix abordable et de leur capacité de séparation magnétique, les adsorbants SF constituent un choix gagnant pour les applications de purification de l'eau qui nécessitent une efficacité d'adsorption élevée et une cinétique rapide.

Une large gamme de polluants aqueux peut être éliminé par les ferrites de spinelles (SF) et leurs dérivés tels que : les ions métalliques, les colorants et les produits pharmaceutiques [28].

III. Polluants Emergents :

III.1.Définition :

Il est bien difficile de trouver une définition précise du terme « polluant émergent ». Ce terme assez générique regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. [29]

Une définition officielle du gouvernement français présente les polluants émergents comme les substances rencontrées dans l'environnement grâce aux améliorations de la surveillance et des méthodes d'analyse, ils ont pour caractéristique principale une absence de connaissances sur leur toxicité.[30]

III.2. Les différents polluants émergents :

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes. Leurs voies d'introduction dans l'environnement varient grandement en fonction de l'utilisation de ces composés. Les effluents d'eaux usées contiennent des eaux domestiques provenant des réseaux d'égouts et des foyers, des eaux pluviales et de ruissellement et contiennent aussi des résidus d'origine industrielle et commerciale [31].

III.2.1 Les résidus des médicaments :

Depuis quelques années les scientifiques se penchent sur la présence dans l'eau de résidus de médicaments afin de mieux connaître leur impact et leur réaction dans l'environnement.

Bien que la quantité de ces produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique soit faible (de quelque ppt (ngL^{-1}) jusqu'à des centaines de ppb (μgL^{-1})), son entrée continue peut constituer à long terme un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres.

Ces composés pharmaceutiques constituent ainsi des polluants émergents de l'environnement. Ils proviennent essentiellement des rejets des stations d'épuration résultant de la consommation humaine, des rejets d'élevage, du ruissellement d'eaux sur des sols ayant subi des traitements, des lisiers, des rejets de l'industrie pharmaceutique (humaine ou animale) et des rejets d'hôpitaux [31].

Parmi ces résidus de médicaments se trouve l'acide salicylique. Cette molécule est souvent détectée dans les eaux usées avec une concentration de l'ordre de μgL^{-1} [32, 33].

III.2.1.1 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 acétylsalicylique, l'aspirine [34]

L'acide salicylique a des propriétés antalgiques et antifiébriles connues depuis longtemps, il est naturellement synthétisé par certains végétaux tels que le sol ou la reine des prés. Il était utilisé aussi comme anti-inflammatoire

Aujourd'hui l'acide salicylique synthétisé est toujours utilisé pour des applications pharmaceutiques et chimiques (colorants, résines et vulcanisation du caoutchouc) [35]. La figure III.1 représente la formule chimique de l'acide salicylique.

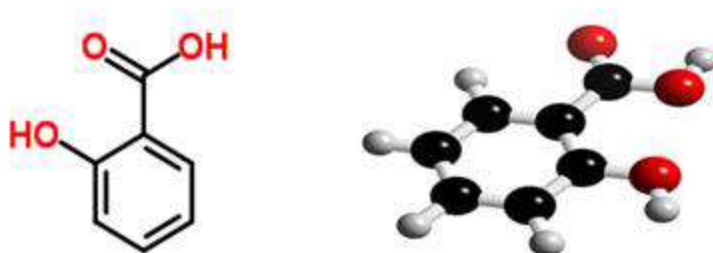


Figure III.1. La formule chimique de l'acide salicylique [35]

III.2.1.2 Utilisation d'acide salicylique :

L'acide salicylique est utilisé dans les domaines de la pharmacie et de la cosmétique comme agent kératolytique et comédolytique pour soigner des problèmes de peau (acné, verrues, eczéma) ou de cuir chevelu (pellicules). Les produits sont commercialisés sous la forme de crème, de pommade ou de shampooing.

L'acide salicylique est aussi utilisé en synthèse chimique, comme matière première pour la synthèse de produits pharmaceutiques, agents antiseptiques et arômes chimiques.

On trouve aussi l'acide salicylique comme additif dans :

- L'industrie alimentaire (conservateur)
- Les produits d'entretien : désodorisants, produits de nettoyage et d'entretien pour la maison (cirages et sprays pour sol, meubles, tapis, chaussures ...)
- L'industrie chimique : colorants, résine pour la fonderie, vulcanisation du caoutchouc [32].

III.2.1.3 Toxicité de l'acide salicylique :

- Vapeurs irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires.
- Produit inflammable [35].

III.2.2 Les liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont devenus de plus en plus attractifs en tant que solvants verts pour les applications industrielles. Leurs propriétés physicochimiques telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur large domaine liquide, leur haute conductivité thermique, en font des milieux réactionnels très intéressants en chimie verte.

Malgré leur faible pression de vapeur permettant notamment de réduire la pollution de l'air par rapport aux solvants organiques volatils typiques, la synthèse et les applications industrielles des liquides ioniques peuvent produire des flux de déchets contenant leurs traces surtout dans le cas où ils seraient utilisés à grande échelle.

Les liquides ioniques sont des sels qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique. Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques (masse volumique, viscosité, acido-basicité,...) dépendent de la nature des cations et anions qui les composent. Pour former un liquide ionique, il faut par exemple « quaternariser » une molécule organique neutre à l'aide d'un halogénure d'alkyle afin de la transformer en cation organique. La réaction se fait généralement en une étape et conduit à des liquides ioniques contenant des anions halogénures, dits liquides ioniques de "première génération" (Figure III.2). Dans une seconde

étape, un échange d'anion peut être effectué pour former des liquides ioniques dits de "seconde génération". Ces derniers sont beaucoup plus stables que leurs prédécesseurs. Leur utilisation potentielle à l'échelle industrielle pourrait poser de réels problèmes environnementaux. [31]. La figure III.2 représente des exemples de liquides ioniques de première et deuxième génération

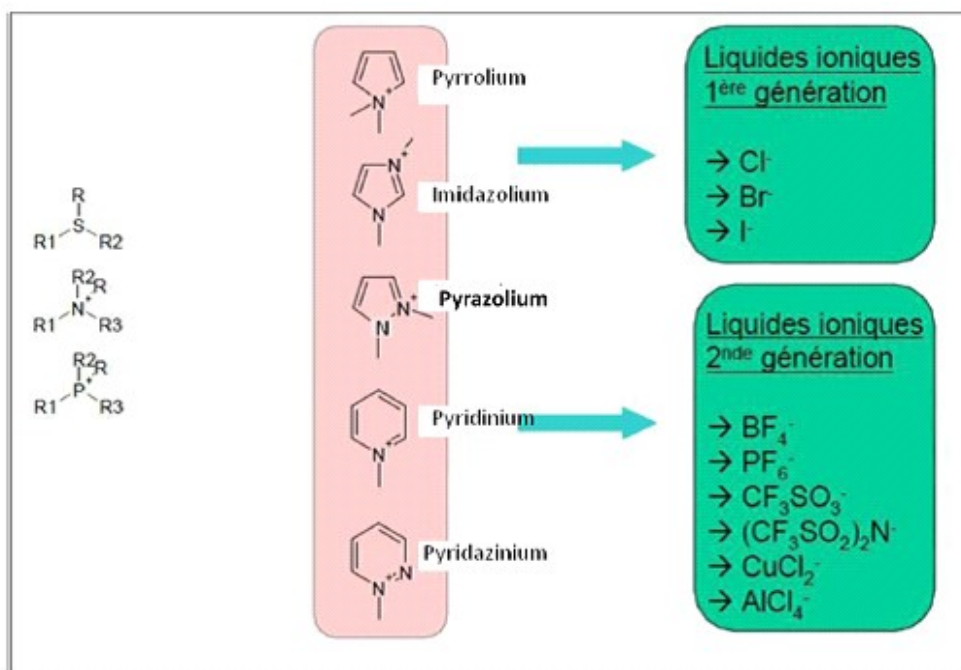


Figure III.2. Exemples de liquides ioniques de première et deuxième génération [31]

Leurs structures particulières confèrent aux liquides ioniques des propriétés très intéressantes, voire uniques :

- Ils possèdent une tension de vapeur très faible et sont de ce fait qualifiés des « solvants verts ».
- Ils sont non inflammables ce qui constitue un avantage en limitant les risques.
- Ils possèdent un point de fusion variable (inférieur à 100°C et souvent même inférieur à la température ambiante) qui dépend de la nature du cation, de l'anion et de la longueur de

la chaîne alkyle.

- Ils sont inertes chimiquement.

- Ils se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte.

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus élevée que l'eau (comprise entre 1 et 1,6). Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium, ammonium ou sulfonium. La densité est également affectée par la nature de l'anion, elle diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle de ce dernier. La viscosité des liquides ioniques est modulable et est influencée à la fois par la nature du cation et de l'anion. Les liquides ioniques ont la capacité de dissoudre une large gamme de composés organiques et inorganiques[31].

III.2.3 Autres polluants émergents :

Des composés autres que les résidus de médicaments et les liquides ioniques sont considérés comme des polluants émergents. Ce sont souvent des polluants qui n'ont pas encore de statut réglementaire et ne sont pas tous inclus dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques. Ils ont été identifiés par la communauté scientifique à partir de l'examen de données (éco)toxicologiques et d'occurrence dans l'environnement. Il s'agit notamment des hormones, des additifs pour plastiques, des nouveaux pesticides et de leurs métabolites, des produits de soins corporels, de produits chimiques industriels et domestiques ainsi que leurs sous-produits tels que, les détergents, les produits phytosanitaires, etc... Les données disponibles aujourd'hui sur ces substances sont rares et largement insuffisantes.

Les polluants émergents sont par ailleurs présents pour la majorité dans des produits de la vie courante et, même s'ils ne possèdent pas la propriété de persistance dans l'environnement, ils sont considérés comme pseudo persistants en raison de leur introduction en continu dans l'environnement. C'est le cas des produits de soins corporels présents dans les eaux usées, mais aussi des additifs, qui peuvent être lixiviés à partir des plastiques et autres matériaux les contenant tel que les phtalates qui restent dans l'environnement du fait de leur faible biodégradation et de leur adsorption sur la matière organique [31].

La liste de polluants qualifiés d'émergent ne cesse d'évoluer ; une liste non exhaustive est également fournie sur le site du Norman Network [36], de tout autre composé comme ci indiqué dans le tableau III.1

Tableau III.1. Classe de polluants émergents [36]

	Exemples de composé
Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole
Analgésiques, anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprophène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique
β- bloquants	Métoprolol, propranolol, timolol
Stéroïdes et hormones	Œstradiol, œstrone, œstriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums	Polycyclique, macrocyclique
Produits solaires	Benzophénone, méthylbenzylidène
Insecticides	N,N-diéthyltoluamide
Antiseptiques	Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, carboxylates d'alkylphénol
Produits à retardateur de flamme	Ethers diphenyliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique

III.3. Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement :

Aspects généraux :

Les polluants entrent dans l'environnement par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

- Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.
- Les sources diffuses quant à elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines [36].

III.4. Sources de polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux :

Les résidus de médicaments humains ont pour origine les effluents des hôpitaux et pour la médecine de ville, les réseaux d'évacuation des eaux usées contenant les excréta des patients. Ces effluents chargés de résidus sont traités dans la station d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique.

En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent l'environnement sans stade d'épuration. Le cheminement des effluents issus de l'usage vétérinaire est complexe à suivre, en effet les effluents d'élevage peuvent rejoindre les eaux souterraines par percolation des excréments animaliers (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles [37].

A partir des laboratoires de fabrication des substances pharmaceutiques, des résidus de synthèse comme des solvants sont encore rejetés. Avec le développement des techniques analytiques, la quantification de ces substances est réalisable dans les divers compartiments environnementaux tels que les eaux usées urbaines, les boues des stations d'épuration, les effluents d'élevage, les sols amendés par ces produits, les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux potables et les eaux estuariennes et côtières (Figure III.3).

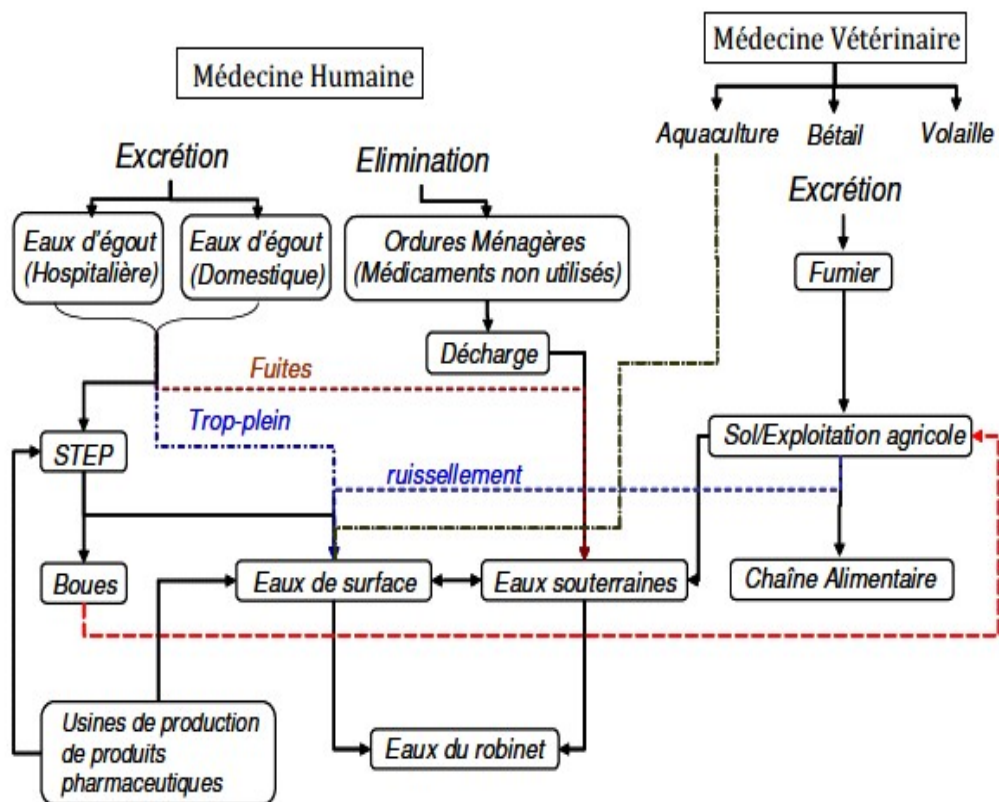


Figure. III.3. Sources possibles de la présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [38].

IV.1.Synthèse bibliographique

Suite aux conséquences de la pandémie (covid 19) et durant notre période de confinement, nous nous sommes intéressées par la rédaction de cette partie nommée la synthèse bibliographique et cela dans le cadre de la réalisation de notre projet de fin d'étude. Notre synthèse repose sur des travaux de recherche qui s'intéressent à l'élimination des différents polluants à savoir : les métaux lourds, les polluants émergents et les colorants et cela à travers différentes techniques en se basant essentiellement sur la technique d'adsorption d'une part, d'autre part sur les adsorbants qui se compose d'un biopolymère (alginate) et les oxydes de fer.

En 2019, V Bernal et ses collaborateurs [39] ont évalué l'effet de la force ionique sur l'adsorption d'acétaminophène et d'acide salicylique sur deux charbons actifs granulaire et végétal (CAG et CAR1073) aux propriétés physico-chimiques différentes à $293 \pm 0,5$ K. Les interactions adsorbant-adsorbat ont été étudiées avec les données d'équilibre d'adsorption et les fonctions thermodynamiques (ΔH , ΔG , ΔS). Dans tous les tests il a été remarqué que La capacité d'adsorption de l'acide salicylique (AcSc) sur les charbons actifs CAG et CAR1073 est supérieure aux capacités d'adsorption de l'acétaminophène (ACE). Ceci est lié à la taille moléculaire, l'acétaminophène est plus grand que l'acide salicylique.

En 2018, MJ Ahmed et ses collaborateurs [40] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption de l'acide salicylique sur le biochar dérivé de la pyrolyse thermique des pailles d'orge (BSC). Le bio charbon obtenu présentait une surface spécifique de $435,52 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de pores de $0,241 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une largeur de pore moyenne de $22,16 \text{ \AA}$. Une forte capacité d'adsorption de l'acide salicylique ($210,53 \text{ mg/g}$) a été notée pour le BSC à une température de $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, le biochar dérivé des pailles d'orge abondantes serait un adsorbant efficace et économique avec une forte attraction vers les molécules d'acide salicylique par rapport aux biochars produits à partir d'autres déchets.

En 2018, F Zhou et ses collaborateurs [41] ont été intéressés par la fonctionnalisation des polymères hyper-réticulés avec une amine primaire et son application à l'adsorption de l'acide salicylique contenu en solution aqueuse. Dans cette étude l'amine primaire a été fonctionnalisée chimiquement sur les polymères hyper-réticulés HCLP par une technique indirecte et par conséquent, les HCLP modifiés à l'aniline, à savoir An-HCLP, ont été fabriqués. Le groupement $-\text{NH}_2$ introduit rend l'adsorption de l'acide salicylique très améliorée. Ainsi, l'interaction acide-base et la liaison hydrogène sont les principales forces motrices. La capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur An-HCLP est de $574,7 \text{ mg.g}^{-1}$.

La porosité hiérarchique accélère la diffusion de l'acide salicylique dans les canaux poreux et permet à l'adsorption d'atteindre l'équilibre plus rapidement. An-HCLP développé dans cette étude peut être un adsorbant potentiel pour l'élimination par adsorption de l'acide salicylique, et la stratégie de synthèse offre une idée efficace pour la synthèse de polymères fonctionnalisés par des groupements $-NH_2$.

En 2018, MKumar et ses collaborateurs [42] ont été intéressés par la modification de surface de ferrite spinelle avec un biopolymère pour l'adsorption de colorants cationiques et anioniques dans un système de colorant simple et ternaire. Le composite magnétique (CoFN-Alg) a été caractérisé par différentes techniques.

Les colorants étudiés sont le rouge Congo (CR), vert brillant (BG) et bleu de méthylène (MB) dans des systèmes simples et ternaires. L'influence des différents paramètres tels que : le temps de contact, le pH, la dose d'adsorbant et la concentration initiale à différentes températures via le mode batch a été examiné. Les résultats des études cinétiques ont révélé que les données d'adsorption de différents colorants dans un système unique ainsi que dans un système ternaire étaient mieux ajustées dans le modèle de pseudo second ordre de Lagergren.

De même, les données d'équilibre d'adsorption étaient bien corrélées par le modèle d'isotherme de Langmuir dans les deux types de systèmes de colorants. Dans un seul système. Les capacités d'adsorption maximales des colorants CR, BG et MB pour le composite CoFN-Alg étaient de l'ordre de 93, 92.1, 95.8 mg / g respectivement et pour le système ternaire était de l'ordre de 60, 64.4 et 76.9 mg /g respectivement. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption calculés ont confirmé que le processus d'adsorption était de nature spontanée. Les résultats des études de régénération ont conclu que le composite CoFN-Alg conservait une efficacité de régénération d'environ 78%, même après cinq cycles successifs en système simple et ternaire. La présente étude a révélé que le composite CoFN-Alg pourrait être une alternative appropriée pour l'élimination de différents colorants dans un système à un ou plusieurs composants.

En 2018, MBayat et ses collaborateurs [43] ont été intéressés par la synthèse de zéolite / ferrite de nickel / alginate de sodium comme étant un bionanocomposite via une technique de coprécipitation pour une élimination des eaux à partir de bleu de méthylène.

L'ajout de l'alginate de sodium sur la surface était pour l'amélioration de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène et aussi pour empêcher son oxydation. Les résultats

indiquent que la synthèse et la modification des nanocomposites ont été totalement réussies à l'aide de différentes techniques d'analyse effectuées. La thermodynamique d'adsorption, la cinétique et les isothermes ont été examinées et les paramètres ont été optimisés par le logiciel Minitab en utilisant la méthode de conception expérimentale, la méthodologie de surface de réponse et la conception de Box-Behnken. La capacité la plus élevée d'adsorption du bleu de méthylène a été trouvée à partir d'un pH optimum de l'ordre de 5, la concentration initiale de colorant de 10 mg /L et une quantité d'adsorbant de 0,03 g était d'environ 54,05 mg /g. L'analyse des données cinétiques des expériences d'adsorption a confirmé que le processus d'adsorption est conforme au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'évaluation des données isothermes d'équilibre à différentes températures a montré que ces données sont en bon accord avec le modèle d'isotherme de Langmuir.

En 2018, MKumar et ses collaborateurs [44] ont été intéressés par le composite de biopolymère alginique de ferrite de zinc magnétique, comme adsorbant alternatif pour l'élimination des colorants dans un système de colorant simple et ternaire, les biocomposites magnétiques comme adsorbants sont largement explorés dans le traitement des eaux usées en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que la capacité d'adsorption élevée, la sélectivité et la rentabilité. Dans cette étude, un composite magnétique recyclable contenant du ferrite de zinc magnétique et de l'alginate sous forme alginique (ZnFN – Alg) a été développé. L'analyse thermique thermo-gravimétrique différentielle et le point zero charge (pHzpc) ont été étudiés pour caractériser la morphologie de surface du composite magnétique ainsi pour déterminer le point isoélectrique du matériau synthétisé. Les colorants étudiés sont le rouge congo, violet cristal et vert brillant dans les systèmes simples et ternaires. Les données des études cinétiques étaient mieux adaptées au pseudo second ordre de Lagergren, tandis que le mécanisme d'adsorption était décrit par un modèle de diffusion intra-particulaire dans des systèmes simples et ternaires. Les données d'équilibre d'adsorption étaient mieux adaptées à l'isotherme de Langmuir parmi divers modèles d'isothermes d'adsorption. Des études thermodynamiques ont confirmé que le processus d'adsorption était de nature spontanée. La capacité de régénération du composite ZnFN-Alg a été étudiée individuellement dans des systèmes de teinture simple et ternaire pendant sept cycles et a montré des résultats significatifs. Il a été conclu que le ZnFN – Alg magnétique peut servir d'alternative appropriée pour l'élimination des colorants dans les systèmes simples et ternaires.

En 2018, SM Yakout et ses collaborateurs [45] ont été intéressés par la synthèse de nouvelles billes d'alginate magnétique, ces billes ont été développées par incorporation de

magnésium ferrite (MgFe_2O_4) dans des billes d'alginate dans le but de les utiliser dans l'élimination du strontium de solution aqueuse. Les billes ont été caractérisés par plusieurs techniques qui ont montré la réussite de synthèse. L'adsorption du strontium sur les billes dépendait du pH et l'élimination du strontium augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 6. La cinétique d'adsorption du strontium est géré par le modèle de pseudo-second ordre. Sur le plan thermodynamique, l'adsorption du strontium était endothermique et spontanée. L'isotherme de Langmuir a donné un bon ajustement pour l'élimination du strontium avec une capacité d'adsorption de 505,5 mg /g. Ces résultats ont prouvé que cet adsorbant préparé est t un matériau très efficace pour l'adsorption du strontium.

En 2015, XJ Lee et ses collaborateurs [46] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption de l'acide salicylique des solutions aqueuses à l'aide de nouveaux nanosorbants à base de graphène. Dans cette étude la fonctionnalisation du graphène a été réalisée par les réactifs chimiques suivants : H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH et KOH , les résultats ont montré que le graphène fonctionnalisé avec H_2SO_4 s'avère le nanosorbant le plus efficace pour l'élimination de l'acide salicylique dans les milieux aqueux.

En 2015, R. Srivastava et ses collaborateurs [47] ont été intéressés par l'étude des caractéristiques d'adsorption de la nano-magnesso ferrite ($n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$) pour l'élimination des ions Co (II) d'une solution aqueuse. $n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ a été synthétisé par la méthode de précipitation. XRD de particules synthétisées révèle la formation de $n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ monophasé nanoparticules. TEM confirme la formation d'une granulométrie comprise entre 25 et 35 nm. Les analyses AFM et SEM prennent également en charge le résultat TEM. La surface BET des nanoparticules a été déterminée à $53,83 \text{ m}^2 / \text{g}$. L'adsorption de Co (II) sur $n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ s'est avérée dépendante du pH et l'élimination augmentée dans l'alcaline medium. L'adsorption de Co (II) a suivi le modèle de second ordre. Des études thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption était endothermique et spontané. Les données d'adsorption d'équilibre ont été analysées par deux paramètres et trois paramètres isothermes. La capacité d'adsorption de Langmuir a été déterminée comme étant $67,41 \text{ mg} / \text{g}$. Le test du chicarré, les écarts types et la somme des carrés des erreurs (SSE) ont été évalués. Pour trouver le meilleur modèle d'isotherme. Des tests de désorption et de réutilisation suggèrent que le $n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ peut être utilisé efficacement jusqu'à trois cycles d'adsorption – désorption. Les résultats de la présente étude suggèrent que $n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ est très efficace pour l'adsorption des ions Co (II) .

En 2015, Z. Xue et ses collaborateurs [48] ont préparés le BiFeO_3 à partir des particules (BFO) par une méthode hydrothermale simple, ensuite ce dernier a été caractérisé. Le BFO était pur avec des pores de distribution granulométrique. La tétracycline a été choisie comme polluant modèle dans cette étude. La valeur du pH était un facteur important influençant l'efficacité de la dégradation. La mesure du carbone organique total (COT) a été soulignée comme un standard potentiel pour évaluer l'efficacité de dégradation photocatalytique par lumière visible. Le procédé photo-Fenton a montré une efficacité de dégradation bien meilleure et une plage adaptative de pH plus large que la photocatalyse ou le procédé Fenton uniquement. Les concentrations optimales de COT résiduel des processus de photocatalyse, de Fenton et de photo-Fenton étaient de 81%, 65% et 21%. Il a été démontré que le BFO avait une excellente stabilité et une excellente réutilisabilité. Une comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancés concernant l'élimination de la tétracycline (TC) a également été faite. Les résultats trouvés ont montré que le procédé photo-Fenton avait un bon potentiel pour le traitement des eaux usées contenant des antibiotiques. Il fournit une nouvelle méthode pour faire face à la pollution antibiotique.

En 2015, M. Stoia et ses collaborateurs [49] ont préparé une nanopoudre de ferrite de manganèse par décomposition thermique de gels obtenus à partir de manganèse, de nitrates, de fer et d'alcool polyvinylique. L'évolution des gels au cours du traitement thermique a été étudiée par analyse thermique et spectrométrie FTIR. La diffractométrie des rayons X a mis en évidence que la ferrite de manganèse peut être obtenue sous forme de phase monocristalline à des températures inférieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$. À partir de cette dernière, une phase secondaire contenant Mn (III) apparaît, où Mn est à l'état d'oxydation (III). La décomposition de la ferrite de manganèse a également été mise en évidence par la technique combinée TG / DSC de la poudre obtenue à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Des images de microscopie électronique à balayage ont mis en évidence la formation de particules sphériques très fines (15 nm) de ferrite de manganèse, en cas de traitement de l'échantillon à $400\text{ }^\circ\text{C}$. La taille réduite et les effets des interactions magnétiques entre nanoparticules confèrent à ces nano ferrites des caractéristiques différentes par rapport au matériau en vrac.

Ferrites spinelles super paramagnétiques MnFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sont actuellement considérés parmi les plus prometteurs nanoparticules magnétiques dans des applications médicales pour l'amélioration du contraste dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM), l'administration de médicaments magnétiques et la thérapie du cancer par hyperthermie. L'une des applications des ferrites magnétiques largement étudiées au cours de la dernière décennie

est l'élimination des métaux lourds et les polluants organiques très toxiques (par exemple, le phénol et ses dérivés) à partir des eaux usées, ces derniers peuvent causer des dommages et des menaces considérables à l'écosystème et à la santé humaine, même à de faibles concentrations. La ferrite de manganèse est une ferrite magnétique à structure spinelle cubique, qui a été utilisée dans diverses applications technologiques (matériaux magnétiques, capteur de gaz et matériau absorbant pour gaz chauds). Les propriétés de la ferrite de manganèse dépendent de la composition, de la morphologie et de la taille, qui sont fortement liées aux paramètres de synthèse. Plusieurs méthodes ont été développées au cours de cette étude pour synthétiser le MnFe_2O_4 nanoparticules, telles que les réactions en phase solide, broyage mécanique à boulets, décomposition thermique, hydrothermale, coprécipitation, la combustion et la méthode de microémulsion. Il a été rapporté qu'à des températures élevées, le MnFe_2O_4 est instable dans l'air ainsi que les ions s'oxydent sur la surface pour former du manganèse, les ions entraînant la dissociation des MnFe_2O_4 . Ainsi, il a été conclu que toute méthode de préparation impliquant une étape de calcination ne convient pas pour la préparation de nanoparticules de ferrite de manganèse. Les ferrites de manganèse nanométrique ont été signalées comme un matériau prometteur pour les applications environnementales, en tant que matériau adsorbant pour différents polluants inorganiques et organiques.

En 2015, O Bunkoed ses collaborateurs [50] ont été intéressés par l'extraction d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avec un adsorbant magnétique composé d'alginate, de nanoparticules magnétite (NP) et de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT). Le composite a été préparé en mettant des nanoparticules (NP) de Fe_3O_4 et des MWCNT encapsulé dans des billes d'alginate de calcium. La grande surface spécifique des MWCNT et leurs interactions π avec les noyaux aromatiques des HAP facilitent l'opération d'adsorption. L'hydrophilie d'alginate de calcium, à son tour, améliore la dispersibilité de l'adsorbant dans la solution aqueuse. L'utilisation de NP magnétiques facilite une séparation simple et rapide d'adsorbant. Le composite synthétisé a été appliqué dans l'extraction des HAP à partir des eaux. Les HAP ont été quantifiés par HPLC avec détection de fluorescence. Dans des conditions expérimentales optimisées, le taux d'extraction a été compris entre 92 et 97,7%. Cet adsorbant présente plusieurs caractéristiques intéressantes, notamment une adsorption facile, un adsorbant respectueux à l'environnement, une procédure d'extraction pratique et rapide et une efficacité d'extraction élevée.

En 2015, YM Moustafa et ses collaborateurs [51] ont été intéressés par l'élimination du Fe (II) à partir des eaux par billes composites NiFe_2O_4 – alginate ou sur des nano- NiFe_2O_4 synthétisées à différentes températures à l'aide d'une vitesse d'agitation constante de l'ordre de 150 tr / min. Le processus d'adsorption a été optimisé en fonction du temps de contact, du pH et de la masse d'adsorbant. Les résultats ont révélé que les capacités d'adsorption maximales étaient de 158,4 et 69,8 mg / g pour les billes de NiFe_2O_4 – alginate et les nano- NiFe_2O_4 lorsque les concentrations initiales de Fe (II) étaient de 350 et 250 mg / L à 318 K, respectivement. La cinétique d'élimination du Fe (II) par les matériaux synthétisés a été mieux décrite par le modèle du pseudo-second ordre et les isothermes d'adsorption se sont avérés cohérents avec ceux de l'isotherme de Langmuir. Aussi, les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (énergie libre de Gibbs, entropie, enthalpie) ont été discutés. Par conséquent, les résultats ont montré que le processus d'adsorption était spontané et endothermique et le matériau synthétique des billes composites NiFe_2O_4 – alginate pourrait agir comme un nano-adsorbant hautement efficace pour l'élimination de Fe (II) comparé à celui des nano- NiFe_2O_4 à partir des eaux.

En 2014, M Ghaemi et ses collaborateurs [52] ont évalué les caractéristiques d'adsorption de jaune titan et rouge Congo sur le CoFe_2O_4 nanoparticules magnétiques et cela en étudiant les effets du pH, de la concentration initiale du colorant, de la quantité d'adsorbant, du temps de contact, de la force ionique et de la température. Les résultats trouvés ont indiqué que les nanoparticules de CoFe_2O_4 peuvent éliminer plus de 98% de chaque colorant dans des conditions optimales à savoir : une dose de 15,0 mg de CoFe_2O_4 , pH de l'ordre de 3, concentration de colorant initiale entre 22 à 140 mg/ L et temps de contact de 2 et 15 min pour le rouge Congo et le jaune Titan, respectivement. Les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich ont été étudiés pour évaluer les équations cinétiques d'adsorption de ces polluants. La régénération de l'adsorbant saturé était possible par une solution de NaCl / acétone comme éluant. Les capacités d'adsorption maximales étaient de l'ordre 200 et 212,8 mg de colorant par gramme d'adsorbant pour le rouge Congo et le jaune Titan, respectivement. Avec l'aide de l'isotherme d'adsorption, des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie ont été calculées. Sur la base d'équations cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, différents paramètres cinétiques ont été obtenus.

En 2014, A Predescu et A. Nicolae [53] ont synthétisé des nanocristaux de maghémite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) à un diamètre moyen de 10 nm. Par la suite, un nano-composite composé de $\gamma -$

Fe_2O_3 avec la résine échangeuse de cations AMBERLITE a également été synthétisée. Des produits ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques telles que la transmission par faisceau d'électrons et la microscopie par diffraction des rayons X. Ces recherches ont confirmé la formation de maghémite par synthèse et composition ultérieure. Ce dernier a montré une capacité d'adsorption élevée pour retenir les métaux toxiques tels que Zn, Cu, Cr. Les produits ont été soumis à une caractérisation approfondie avec plusieurs techniques spectroscopiques ainsi que des mesures par microscopie électronique à transmission ou analyse par diffraction des rayons X. Ces analyses confirment la formation de nanoparticules de maghémite à la surface de la résine. Le nano-composite a montré une efficacité d'adsorption remarquable dans l'élimination de certains ions métalliques toxiques comme le Zinc, Cuivre et le chrome.

En 2014, A Shuaïet ses collaborateurs [54] ont synthétisé un nouvel adsorbant de nanoparticules magnétiques (MNP) à base de CaFe_2O_4 comme un adsorbant efficace pour éliminer les colorants. Un colorant cationique (cristal violet, CV) et le colorant acide (rouge Congo, CR) ont été étudiés en simple et binaire systèmes. Les tests d'adsorption ont montré que les MNP à base de CaFe_2O_4 présentaient une excellente affinité pour le CR (efficacité d'élimination du CR est de l'ordre de 96,1%), tandis que le CV était à peine adsorbé. L'efficacité d'adsorption remarquablement élevée des colorants CR sur les MNP à base de CaFe_2O_4 est rationalisée sur la base des interactions de liaison H ainsi que dipôle – dipôle entre molécules d'adsorbant et de colorant acide. Dans un système de teinture binaire, les MNP à base de CaFe_2O_4 ont montré une adsorption améliorée pour CV et le pourcentage d'adsorption a augmenté de 5,0% à 30,4%. L'adsorption améliorée a été attribuée à l'effet synergique dû à l'attraction électronique entre CV et CR, qui a favorisé la Co-adsorption CV sur CaFe_2O_4 . En raison de l'excellente capacité de régénération des MNP à base de CaFe_2O_4 , ce dernier a été considéré comme un matériau intéressant pour l'adsorption, par exemple, de colorants toxiques provenant de eaux usées.

En 2014, A Mohammadi et ses collaborateurs [55] ont été intéressés par l'élimination rapide du colorant vert malachite à l'aide d'un super-paramagnétique nanoparticules de Fe_3O_4 recouvertes d'alginate de sodium. L'adsorbant a été préparé par une méthode de coprécipitation in situ, dans laquelle des nanoparticules de Fe_3O_4 ont été précipitées à partir de FeCl_3 et FeCl_2 sous milieu alcalin en présence d'alginate de sodium. Les nanoparticules Alg – Fe_3O_4 ont été utilisées pour éliminer le vert de malachite (MG) des solutions aqueuses en utilisant la technique d'adsorption en batch. L'adsorbant a été caractérisé par plusieurs

techniques. Les spectres FTIR de nanoparticules synthétisées ont fourni la preuve que l'alginate de sodium a été greffé avec succès sur la surface des nanoparticules de Fe_3O_4 . La caractérisation FTIR et TGA a montré que les nanoparticules Alg – Fe_3O_4 contenaient environ 14% d'alginate de sodium. De plus, l'analyse TEM a indiqué que le diamètre moyen des nanoparticules Alg – Fe_3O_4 était d'environ 12 nm. L'influence des paramètres tels que : La masse d'adsorbant, pH et la température ont été étudiés sur les propriétés d'adsorption du colorant MG sur les nanoparticules d'Alg – Fe_3O_4 . Les données d'adsorption à l'équilibre ont été modélisées en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité d'adsorption maximale obtenue à partir des conditions optimales était de l'ordre de 47,84 mg /g. La cinétique d'adsorption de MG sur les nanoparticules d'Alg – Fe_3O_4 a été étudiée à l'aide des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. Les résultats ont montré que l'adsorption de MG sur des nanoparticules a suivi le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

En 2013, XYang et ses collaborateurs [56] ont conçu un procédé de réduction sélective thermique-gel facile pour la préparation de nano composite magnétique Ba-ferrite / microfibres creuses de fer. Le nano composite Ba-ferrite / -iron. des microfibres ont été obtenues après la réduction du Ba-ferrite / Fe_2O_3 tel que préparé microfibres à 375 °C pendant 1 h. SEM et TEM ont révélé que les microfibres nano composites Ba-ferrite / fer étaient construits par des particules en forme de plaque et sphériques avec une structure creuse. Les expériences d'élimination de colorant démontrent que la combinaison de Ba-ferrite et de fer peut conduire à un taux d'élimination très important de bleu de méthyle à partir de la solution aqueuse. Cette performance d'élimination peut être attribuée à la structure du nanocomposite synthétisé, le transfert d'électrons particulier et l'adsorption. Les microfibres creuses peuvent fournir une plate-forme spatiale 1D multifonctionnelle pour l'élimination des colorants et en perspectives d'autres molécules d'après les auteurs de l'article.

En 2013, T Soltani et H Mohammad [57] ont synthétisé des nanoparticules de ferrite-bismuth en tant que photocatalyseur de lumière visible avec succès par ultrasons. Les conditions optimales ont été trouvées et appliquées pour la sono-synthèse du catalyseur. Le produit a été caractérisé par différentes méthodes. Les nanoparticules ont été utilisées pour la dégradation du bleu de méthylène comme polluant typique des colorants. En milieu acide, la dégradation photocatalytique a été réalisée sous irradiation directe au soleil. En milieu basique, sans catalyseur, le bleu de méthylène a été dégradé par photolyse sous irradiation solaire. L'effet de paramètres tels que la quantité de catalyseur et la concentration du colorant a été étudiée sur

l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène. L'isotherme d'adsorption et la cinétique de la dégradation photocatalytique ont été étudiées dans différentes conditions. De plus, l'efficacité de dégradation et la réduction de la demande chimique en oxygène étaient de 100% et 83% pour le processus photocatalytique, respectivement.

En 2013, NM Mahmoodi et son équipe [58] ont intéressé par le composite nanoparticule de ferrite magnétique (nickel-ferrite de zinc) (MFN) –alginate qui a été synthétisé et caractériser. La capacité d'élimination des colorants à l'aide de cet adsorbant a été étudiée à l'aide des systèmes simples et binaires. Les polluants étudiés sont le bleu de base 9 (BB9), Bleu de base 41 (BB41) et rouge basique 18 (BR18), ces derniers ont été utilisés comme colorants modèles. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que L'effet de la masse de l'adsorbant et le pH de la solution. L'isotherme d'adsorption des colorants et la cinétique de l'opération ont été étudiés. Il s'est avéré que le différents colorants BB9, BB41 et BR18 suivaient l'allure de l'isotherme de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale des colorants étudiés sur l'adsorbant synthétisé a été trouvée de l'ordre de 106 mg / g, 25 mg / g et 56 mg /g pour le BB9, BB41 et BR18, respectivement. Le modèle de diffusion intra particulaire était le modèle qui représente mieux la cinétique de l'adsorption pour l'ensemble des colorants étudiés. Les résultats ont montré que le composite nanoparticule de ferrite magnétique (nickel-ferrite de zinc) (MFN) –alginate pouvait être utilisé comme adsorbant écologique pour éliminer les colorants à partir des eaux usées colorées.

En 2013, W Konicki et ses collaborateurs [59] ont synthétisé le ZnFe magnétique (MNZnFe) par un procédé hydrothermal assisté par micro-ondes et il a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du colorant acide rouge 88 (AR88) à partir d'une solution aqueuse. Les effets de divers paramètres tels que la concentration initiale d'AR88 est de l'ordre de (10–56 mg/ L), pH de solution est de l'ordre de (3,2–10,7) et la température a été est comprise entre (20–60 °C). LeZn Fe magnétique préparé a été caractérisé par plusieurs techniques tels que XRD, SEM, HRTEM, ICP-AES, BET et FTIR. Aussi des mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. Les données d'équilibre montrent bien avec le modèle de Langmuir représente mieux l'opération d'adsorption. Des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre et un modèle de diffusion intra particulaire ont été étudiés pour examiner les données cinétiques d'adsorption. La cinétique d'adsorption s'est avérée suivre le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Paramètres thermodynamiques ont été

aussi étudiés à savoir : ΔG , ΔH et ΔS . Ces derniers indiquent que l'adsorption d'AR88 sur le MNZnFe était de nature spontanée et exothermique.

En 2012, L. Wang et ses collaborateurs [60] ont comparé la capacité d'adsorption de différents nanocristaux de $MnFe_2O_4$ (M = nanocristaux de ferrite Mn, Fe, Co, Ni) synthétisés par méthode hydrothermale pour l'élimination du rouge Congo (CR) à partir des eaux usées. L'étude indique que la distribution des cations ferrites sur le $MnFe_2O_4$ est un facteur important qui influence l'élimination du polluant. Les nanoparticules de $MnFe_2O_4$ présentaient un comportement clairement ferromagnétique sous champ magnétique appliqué, ce qui permettait leur séparation magnétique très efficace à partir des eaux usées. En outre, l'acétone est un agent de désorption efficace pour la désorption des nanoparticules de $MnFe_2O_4$ chargées par le colorant. Tous les nanocristaux de ferrite spinelle possèdent un bon magnétisme doux, en particulier le $CoFe_2O_4$, ces dernières présentent une magnétisation à saturation plus élevée de 86.1 emug^{-1} ainsi que la capacité d'adsorption exceptionnelle du CR qui est de l'ordre de $244,5 \text{ mg/g}$. D'après les résultats de cette étude, le modèle de Langmuir, présente mieux le phénomène d'adsorption.

En 2012, YJ Tua et ses collaborateurs [61] ont préparé avec succès des nanoparticules magnétiques de $CuFe_2O_4$ à partir des boues industrielles par combinaison de lixiviation acide, d'échange chimique et de processus de ferrite. Ces nanoparticules recyclées ont été utilisées comme adsorbant pour étudier la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption du cadmium à partir des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que les ions Cd^{2+} ont été adsorbés d'un pourcentage de 0,85 à 99,9% lorsque le pH a augmenté de 2 à 6. La capacité d'adsorption maximale des ions Cd^{2+} s'est avérée être de l'ordre de 17.54 mg/g dans les conditions de : pH égal à 6, temps de contact de 30 min et température 318K. Le modèle cinétique d'ordre pseudo seconde fournit la meilleure corrélation avec les données expérimentales par rapport au modèle pseudo-premier ordre. Le modèle de Langmuir donne un meilleur ajustement que le modèle de Freundlich pour l'adsorption des ions de cadmium sur les nanoparticules de $CuFe_2O_4$ aux températures étudiées. Les constantes thermodynamiques du processus d'adsorption ont été évaluées à savoir : ΔG° , ΔH° et ΔS° qui ont été de l'ordre de $-6,05 \text{ kJ/mol}$ (à 318K), $0,71 \text{ kJ/mol}$ et $4,53 \text{ kJ/mol}$, respectivement. Ces résultats montrent que les ions Cd^{2+} sont adsorbés sur les nanoparticules magnétiques de $CuFe_2O_4$ d'une façon spontanée et endothermique par nature.

En 2011, Rahimi et ses collaborateurs [62] ont synthétisé des nanosphères de ferrite de zinc creuses par une méthode oléothermique facile utilisant des ondes ultrasonores. Les nanoparticules préparées ont été utilisées pour l'élimination du rouge Congo (CR) à partir des eaux usées. Le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de l'échantillon de ferrite est bien en accord avec le diagramme standard de la structure cubique. L'image de microscopie électronique à balayage (MEB) révèle que la ferrite résultante est structurellement nanoporeuse et les tailles moyennes des sphères et le diamètre des pores ont été mesurés à 127,3 et 20,94 nm, respectivement. La structure des échantillons avant et après l'adsorption a été étudiée par spectres FTIR. Les propriétés magnétiques des nanosphères creuses ont été caractérisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) avec une valeur de saturation magnétisation maximale de 76,2 emu /g. La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour enregistrer le comportement d'adsorption. La capacité d'adsorption maximale des nanosphères creuses magnétiques a été trouvée de l'ordre de 16,58 mg/g pour CR dans une plage de concentration de 1 à 50 mg/ L à 25 ° C et un pH de l'ordre de 6.

En 2011, B Koubaissy et ses collaborateurs [63] ont intéressé par l'étude de l'adsorption des composés organiques aromatiques (phénol, 2-chlorophénol, 2-nitrophénol et l'acide salicylique) présents dans les eaux usées industrielles, en utilisant des adsorbants recyclables basés sur des zéolithes hydrophobes. Il a été montré que la capacité d'adsorption suit l'ordre suivant : le 2-nitrophénol > le 2-chlorophénol > le phénol > l'acide salicylique.

En 2010, M Srivastava et ses collaborateurs [64] ont synthétisé des nanoparticules de ferrite de lithium dopées au cobalt à différents pH par la méthode sol – gel. L'effet du pH sur les propriétés physiques des nanoparticules de ferrite de lithium dopées au cobalt a été étudié. Les nanoparticules synthétisées à différents pH ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie Raman (RS), microscopie électronique à balayage (SEM), analyse aux rayons X énergie dispersifs (EDAX) et magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)). Les motifs XRD ont été analysés pour déterminer la phase cristalline de nanoparticules de ferrites de lithium dopées au cobalt à différents pH. L'ensemble des résultats de caractérisation montre la formation de ferrites de lithium dopés au cobalt sans impuretés ayant une structure spinelle de phase ordonnée. Cependant les images obtenues par le SEM montrent que la morphologie structurale des nanoparticules est très sensible au pH pendant le processus de synthèse. Les propriétés magnétiques telles que : saturation magnétisation (M_s), aimantation résiduelle (M_r) et coercivité (H_c) ont également

été étudiées et elles sont avérées différentes pour les nanoparticules synthétisées à différents pH, ce qui peut être attribué à la taille et à la morphologie de surface différentes des nanoparticules. Ces nanoparticules de ferrite de lithium dopées au cobalt possèdent un pouvoir attractif envers l'élimination des polluants à partir des eaux usées en se basant sur leurs pouvoirs magnétiques très intéressants.

A travers cette étude bibliographique, il a été remarqué que :

- La technique d'adsorption est une technique très utilisée dans le domaine de recherche, cette utilité se traduit par le nombre élevé de publications trouvées, cela veut dire que c'est une technique facile, rapide et permet d'avoir l'originalité du travail en changeant l'adsorbant par des modifications ou greffage sur la surface,
- Les matériaux utilisés comme adsorbants possèdent une énorme importance dans le processus d'adsorption et afin de mettre en évidence ces performances, surtout dans le cadre de modification et greffage, une caractérisation très poussée à l'aide de différentes techniques est indispensable, comme il a été décrit ci-dessus, le nombre important des techniques qui ont été sollicitées par les chercheurs afin de confirmer leurs hypothèses de synthèse.
- Les adsorbants qui se composent de plusieurs constituants possèdent en général un rendement plus élevé et cela est peut-être expliqué par le fait que chaque constituant a son effet attractif vis-à-vis des polluants. Par exemple, si on parle de notre adsorbant quand on veut le synthétiser à travers cette étude, il se compose d'alginate, l'alginate est un biopolymère qui possède plusieurs groupements fonctionnels où la modification de surface est plus facile aussi il est très utile dans l'encapsulation ce qui permet l'augmentation du pouvoir chélateur d'une part, d'autre part, l'utilisation des oxydes de fer et cela pour profiter du pouvoir magnétique de ces composés.

-

LISTE DES ABREVIATIONS

T : Température.

Q_e : Quantité d'adsorbats à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps (min).

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

K₂ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g mol}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Q_t : Quantité adsorbée à instant t (mg/g)

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).

K : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

Q_m : Capacité maximal d'adsorption (mg /g).

pH : Potentiel hydrogène.

C₀ : Concentration initiale (mg /L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

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

DCO: 1,8 Dechlorooctane.

MPET: Methyl phenoxy ethanol.

NiFe₂O₄ : Nickel ferrite.

MIIFe₂O₄ : MII=(Co, Zn, Mg, Ni, Cu....).

XRD : Résistant à la drogue .

TEM : Taux effectifs moyens

AFM : Microscope à force atomique.

BET : Bureau d'études technique

BFO : Ferrite de bismuth

DSC : Contrôle dynamique de la traction

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I Généralités sur les alginates

Figure I.1. Différentes espèces d'algues source d'alginate	14
Figure I.2. Les étapes d'extraction des alginates.....	14
Figure I.3. Monomères de la chaîne alginate	15
Figure I.4. Structure de la composition chimique d'alginate	16
Figure I.5. Processus de sphérification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl_2	19
Figure I.6. Points de jonction possibles dans l'alginate (a) jonctions GG/GG, (b) jonctions MG/MG et (c) jonction GG/MG	20

CHAPITRE II Une description théorique sur les ferrites

Figure II.1. La cellule unitaire de la structure de spinelle MeFe_2O_4	25
Figure II.2. Structure de spinelle AB_2O_4	25
Figure II.3. Distribution de cation en ferrites de spinelle normal	26
Figure II.4. Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse	26
Figure II.5. Distribution de cation en ferrites de spinelle mixte.....	27

CHAPITRE III Généralité sur les polluants émergents

Figure III.1. La formule chimique de l'acide salicylique.....	31
Figure III.2. Exemples de liquides ioniques de première et deuxième génération	33
Figure III.3. Sources possibles de la présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.....	37

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. Quelques utilisations des alginates.....21

CHAPITRE II

Tableau II.1. Données cristallographiques des ferrites de cobalt.....27

CHAPITRE III

Tableau III.1. Classe de polluants émergents.....35

Conclusion

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un adsorbant à base de biopolymère et les oxydes de fer afin d'utiliser ce dernier comme adsorbant pour le traitement des effluents contenant des polluants émergents dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. L'alginate d'une part est un biopolymère qui possède 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

Cette étude, était initialement sur l'élimination d'un polluant émergents à savoir : l'acide salicylique et le phénol sur un adsorbant bio composite magnétique, qui se compose par des billes hydrides macroporeuse à base des oxydes de fer encapsulées par l'alginate. Une caractérisation de l'adsorbant synthétisé à l'aide de différents techniques a été programmée. L'influence des différents paramètres tels que : la cinétique, le pH de la solution, la concentration initiale de la solution, la masse de l'adsorbant et la température a été aussi programmée.

Suite aux conséquences de la pandémie (COVID 19), notre travail expérimental a été annulé par conséquent, il a été remplacé par une synthèse bibliographique, cette dernière a porté sur plusieurs travaux de recherches essentiellement basés sur la technique d'adsorption en utilisant plusieurs adsorbants et aussi en traitant plusieurs polluants comme les métaux lourds, les polluants émergents (rejet pharmaceutique) et les colorants. A travers cette étude, plusieurs adsorbants ont été synthétisés ensuite caractérisés à l'aide de différentes techniques afin de prouver les structures de différents adsorbants. La totalité des travaux de recherches consultés ont étudié les différents paramètres influençant la technique d'adsorption tels que : la cinétique, le pH de la solution, la concentration initiale de la solution, la masse de l'adsorbant et la température. La capacité d'adsorption dépend d'une part des conditions optimales de l'opération d'adsorption et d'autre part de la structure de l'adsorbant synthétisé, il a été remarqué que l'adsorbant qui se compose de plusieurs constituants possède un pouvoir chélate meilleur que celui qui se compose d'un seul matériau.

En perspective de cette étude, on peut citer :

- Synthétiser l'adsorbant bio composite magnétique, qui se compose par des billes hydrides macroporeuse à base des oxydes de fer encapsulées par l'alginate (comme c'était prévu pour cette étude),
- Remplacer l'alginate par un autre biopolymère qui a été aussi très utilisé dans l'adsorption comme le chitosane,
- La présente étude a été programmée pour l'élimination de l'acide salicylique qui fait partie du principe actif de l'aspirine et le phénol, il sera meilleur d'essayer l'acide salicylique et l'acétyle salicylique qui est le principe actif de l'aspirine.

- [1] A. Aziza, b. Mouna, « Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège », these de master ,algerie (2010)
- [2] .N.Morin,G.Crini, Eaux industrielles contaminées Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants Eaux industrielles contaminées Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants coordonné, préface de Laurent Roy Presses universitaires de Franche-Comté, France (2011)
- [3] K. AMEL, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane ,these du doctorat en science en genie des procedes, , Université de Biskra,algerie (2012)
- [4] .B.Meryem ,ADSORPTION DU VERT MALACHITE PAR DES COMPOSITES « ALGINATE/BENTONITE »,these de master, algerie (2015)
- [5] Vincent.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 I (2011).
- [6] Melanie.Dumont,«Élaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate / ChitosaneMatériaux»,These de doctorat, Université de Lyon, (2016).
- [7] H.Tritsch, P.Beugel, D.Kuntz et Q.Higueret,«Principe de gélification et extraction de l'alginate», Bartholdi,Paris,(2014).
- [8] M. S. Alistair, « food polysaccharides and their applications», thèse de doctorat ,department of Chemistry, university of Cape Town Rondebosch, South Africa.
- [9] J.-L. Mession«Influence de l'état protéique sur la dynamique de séparation de phase et de gélification dans un système ternaire aqueux à base de protéines de pois et d'alginate»,Thèse de doctorat ; Université de Bourgogne – Agrosup Dijon (2012).
- [10] M.Bouderga, adsorption du vert malachite par des composites « alginate/bentonite »", Thèse de doctorat,Algerie, (2015).
- [11] A.Benettayeb, « Fonctionnalisation de divers adsorbants avec des fonctions amines : Elimination de contaminants métalliques », these de doctorat, USTO, (2017/2018).
- [12] P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen and L. Hong, « Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms » , J. Collod. Inter. Sci., 275 (2004) 131–141.
- [13] T.-Y. Hsien and G.L. Rorrer,«Heterogeneous crosslinking of chitosan gel beads: Kinetics, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity», Ind. Eng. Chem. Res. 36 3631–3638(1997).
- [14] Gustafsson, Visual MINTEQ, ver. 3.1, ver. 3.1 ed. KTH, Royal Institute of Technology,(url: <https://vminteq.lwr.kth.se/>; accessed May 2017) Stockholm, Sweden., (2013).
- [15] Y.H. Chang, C.F. Huang, W.J. Hsu, F.C. Chang, Removal of Hg²⁺ from aqueous solution using alginate gel containing chitosan, J. Appl. Polym. Sci. 1042896–2905(2007).
- [16] D. Chen, Z. Lewandoski, F. Roe, P. Surapaneni, Diffusivity of Cu²⁺ in calcium alginate gel beads., Biotechnol. Bioeng. 41 755–760(1993).

- [17] B. Ibtihel, O. Badreddine « Adsorption d'un colorant par un nano ferrite dans l'eau », Thèse de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie (2019).
- [18] R. PERRIN, J. PSCHARFF, « chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, pp: 661-679 (1999).
- [19] M. HEDAYTULLAH, « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [20] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, « Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂ », (2006).
- [21] Prof. Dr. Helmut Föll (retired) , « Defects in Crystals Cristaux ioniques » University of Kiel; Faculty of Engineering (oct 2019) .
- [22] B. Romaiassa « Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt CoFe_{2-x}Al_xO₄ par voie sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra ,(2019)
- [23] D. Sahnoune, Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe₂O₄, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2015.
- [24] G. Frajer, Synthèses mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites (Ni,Zn,Cu,Co) Fe₂O₄ en fréquence, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [25] L. Ajroudi, « Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques », Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2011.
- [26] B. Ibtissem, Dégradation du colorant AG25 dans l'eau en présence de nano-Ferrite-Colbat par un procédé photocatalytique propre , Mémoire de Master , Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2019).
- [27] D. Harikishore Kumar Reddy Yeoung-Sang Yun, « Les adsorbants magnétiques de ferrite spinelle: de futurs matériaux alternatifs pour la purification de l'eau », Division of Semiconductor and Chemical Engineering, Université nationale de Chonbuk, Jeonju 561-756 (2015).
- [28] Y. J. Tu, C. F. You and C. K. Chang, « Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles », J. Hazard. Mater. 235, 116–122 (2012).
- [29] N. Baran, A. Togola, L. Amalric. « Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods of a monitoring program in Baden-Württemberg » , Journal of Chromatography A, 938, 199-210, Germany (2001).
- [30] C.G. GROAT « UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, WASHINGTON », Washington, DC 20402, (2002).
- [31] Hanen Guedidi. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Chimie organique. Université de Tunis El Manar, 2015.
- [32] Togola. A , Amalric L, Bristeau S, « les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin de Loire Bretagne », Rapport final, BRGM/RP-55578-FR, 51 p, 16 ill, 3 annexes

- [33] Bocali Melissa, « Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques », Synthèse documentaire, Mars 2010,
- [34] L. Benkayed, N. Tayeb. Etude de l'élimination de l'acide salicylique du milieu aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant les liquides ioniques imidazoliums, mémoire de master, université de Béjaïa, 2018
- [35] T. SIHEM, « Etude de l'adsorption de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque sur des argiles organophiles », mémoire de master, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014
- [36] V.M. Mboula, « Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Mémoire de doctorat, France, 2012.
- [37] B. Maude, J. Alice, M. Catherine, B. Gilles « Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques », Etat des lieux et perspectives (2009).
- [38] S. BOUZID, « Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums », Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [39] V. Bernal, L. Giraldo, Juan Carlos Moreno-Pirajan « Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption on granular activated carbon: importance of chemical surface and effect of ionic strength » *Thermochimica Acta* (2019), TCA 178467.
- [40] M.J. Ahmed, B.H. Hameed « Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws » *Journal of Cleaner Production* (2018).
- [41] F. Zhou, M. Ruilin, J. Huang « Hyper-cross-linked polymers functionalized with primary amine and its efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution » *Thermodynamics* (2018).
- [42] M. Kumar, « Surface Modification of Spinel Ferrite with Biopolymer for Adsorption of Cationic and Anionic Dyes in Single and Ternary Dye System », School of Chemical Engineering and Physical Science, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab-144411, India (2018)
- [43] M. Bayat, V. Javanbakht, « Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bio-nanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye », ACECR Institute of Higher Education (Isfahan Branch), Isfahan 84175-443, Iran (2018)
- [44] M. Harmanjit, « Magnetic Zinc Ferrite-Alginate Biopolymer Composite : As an Alternative Adsorbent for the Removal of Dyes in Single and Ternary Dye System », *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* School of Chemical Engineering and Physical Sciences, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India (2018)
- [45] S.M. Yakout, « Synthesis of magnetic alginate beads based on Magnesium ferrite (MgFe₂O₄) nanoparticles for removal of Sr (II) from aqueous solution », Biochemistry Department, King Saud University, P.O. Box, 2455, Riyadh 11451, Kingdom of Saudi Arabia (2018)
- [46] Xin Jiat Lee, N. Chemmangattuvalappil, Lai Yee Lee « Adsorptive Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions using New Graphene-Based Nanosorbents », Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of Nottingham Malaysia Campus, Jalan Broga, 43500 Semenyih, Selangor, Malaysia (2015).
- [47] V. Srivastava, « Application de ferrite nano-magnésio (n-MgFe₂O₄) pour l'élimination de ions Co²⁺ + provenant des eaux usées synthétiques : cinétique, équilibre et études thermodynamiques », *Applied Surface Science* 338 (2015) 42–54.

- [48] Zhehua.Xue, « Dégradation de la tétracycline avec BiFeO₃ préparé par un simple Méthode hydrothermale », The Institute for Advanced Materials and Nano Biomedicine, TongjiUniversity (2015)
- [49] Marcela.Stoia, « Nanoparticules fines de MnFe₂O₄ pour un potentiel environnemental applications Synthèse et caractérisation », Research Institute for Renewable Energy, PolitehnicaUniversity Timisoara, 6 Pi[^]rvanBlv., 300223 Timisoara, Romania (2015)
- [50] O. Bunkoed « Extraction of polycyclicaromatichydrocarbonswith a magneticorbentcomposed of alginate, magnetitenanoparticles and multiwalledcarbon nanotubes », Trace Analysis and BiosensorResearch Center, Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science Prince of SongklaUniversity, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand (2015)
- [51] A. Bakr, « Removal of ferrous ions fromtheiraqueous solutions onto NiFe₂O₄–alginate composite beads », Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Department of Analysis and Evaluation, ,Egypt (2015)
- [52] M. Ghaemi, « Caractéristiques d'adsorption du jaune Titan et du rouge Congo sur les nanoparticules magnétiques CoFe₂O₄ », College of Sciences, ShirazUniversity, Shiraz 71454, Iran (2014)
- [53] A. Predescu, « Adsorption de Zn, Cu et Cd à partir des eaux usées au moyen de nanoparticules de maghémite », Materials Science and Engineering Faculty, University POLITEHNICA of Bucharest (2014)
- [54] Shuai.An, « Amélioration de l'élimination du colorant cristal violet à l'aide nanoparticule de ferrite de calcium magnétique : étude en systèmes binaires-solutés », College of Chemistry, Liaoning University (2014)
- [55] A. Mohammadi, « Fast removal of malachite green dyeusingnovelsuperparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles », International Journal of BiologicalMacromoleculesDepartment of Polyurethane, Iran Polymers and Petrochemicals Institute, P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran (2014)
- [56] X. Yang, « Nanocomposite magnétique Ba-ferrite / α -fer creux microfibre : une plateforme spatiale 1D multifonctionnelle pour élimination des colorants et absorption des micro-ondes », School of Pharmacy, Jiangsu University (2013)
- [57] Tayyebe.Soltani, « Photolyse et photocatalyse du bleu de méthylène par nanoparticules de ferrite bismuth sous irradiation solaire », Journal of MolecularCatalysis A : Chemical 377 (2013) 197–203
- [58] N.M. Mahmoodi, « Synthesis, characterization and binary system dyeremoval, Department of EnvironmentalResearch », Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 /322–330(2013)
- [59] W. Konicki, « Etudes d'équilibre et de cinétique sur l'adsorption de colorant acide Acid Red 88 par magnétique Nanoparticules de ferrite spinelle ZnFe₂O₄ », Journal of Colloid and Interface Science 398 (2013) 152–160
- [60] Lixia. Wang , « Capacité d'adsorption du rouge Congo sur MFe₂O₄ nanocristallin (M = Mn, Fe, Co,Ni) ferrites spinelles », Chemical Engineering Journal 181–182 (2012) 72–79
- [61] Y.J. Tua, « Cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Cd sur des nanoparticules de fabrication verte », Journal des Matériaux Dangereux, Taiwan (2012)
- [62] R. Rahimi, « Synthèse, caractérisation et propriétés adsorbantes du Zn-Fe₂O₄ creux nanosphères lors de l'élimination du rouge Congo d'une solution aqueuse », Desalination 280 (2011) 412–418

[63] B. KOUBAISSY, J. TOUFAILY, M. EL-MURRI, T. HAMIEH, P. Magnoux, G. Joly «Elimination of aromatic pollutants present in wastewater by adsorption over zeolites», *Physics Procedia* 21220 – 227 (2011).

[64] M. Srivastava, « Influence du pH sur la morphologie structurale et les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrites de lithium dopées au cobalt en phase synthétisées par la méthode sol-gel », *Materials Science and Engineering B* 175 (2010) 14–21