

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité Génie des procédés des polymères.

Synthèse d'un bio adsorbant à base d'alginate et de MoringaOleifera. Application à l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques.

Présenté par :

Saidani Zineb

Merhoum Hanane

Encadreur

Pr. Bensacia.N

Dr.TAOUALIT.N

Juillet 2022

Synthèse d'un bio adsorbant à base d'alginate et de MoringaOleifera. Application à l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques.

REMERCIEMENT

Nous remercions ALLAH, le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique du département de génie des procédés de l'Université Saad Dahlab Blida1.

Nos premiers remerciements vont envers madame Bensacia Nabila qui a accepté de nous encadrer au quotidien au cours de cette année et pour ses précieux conseils et la confiance qu'elle nous a témoigné en dirigeant ce travail. Aussi nous remercions Mme Taoualit notre co-encadeur.

Nous remercions les membres de jury, d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit, de juger le travail et en acceptant de faire partie de jury.

Nous remercions toutes les personnes de département de génie des procédés, en précisant monsieur Fettaka Mohamed le chef d'option de la spécialité génie des procédés des polymères qui nous a beaucoup aidé et encouragé dans toutes nos démarches.

Nous tenons à remercier vivement tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général.

A la fin, nous souhaitons remercier profondément nos parents et nos familles qui nous ont soutenus pendant nos études. Merci de nous avoir permis de faire ce que nous aimons et de nous avoir aidé à pouvoir le faire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a poussée vers le succès. Vous êtes toujours les personnes les plus importantes dans ma vie.

A ceux que j'aime beaucoup : mes frères (Mohamed, Raouf, Khaled et Sofiane)

A mon mari Aziz, je vous remercie d'être à mes côtés dans tous mes cas, merci pour vos encouragements.

Une spéciale dédicace à la personne la plus proche de mon cœur, ma sœur Rahil que le dieu garde pour moi Inchaallah.

Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, et qui m'ont accompagnée durant la réalisation de ce projet, mes aimables tantes : Karima et Dalila.

A ma grande mère

A mon grand père

A mon binôme Zineb, elle m'a supporté tout le long de ce travail, je souhaite tout le bonheur du monde et de la réussite. J'espère que tu resteras avec moi pour le reste de ma vie.

A toutes mes amies et mes collègues le long de mes études.

Et à tous ceux que j'aime bien j'adresse mes sentiments les plus chaleureux à tous ceux qui m'ont aidé.

Hanane

Dédicace

Je tiens avec plaisir que je dédie ce modeste travail à l'être le plus cher de ma vie ma mère.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point la remercier comme il se doit. Son affection me couvre, sa bienveillance me guide et sa présence à mes cotés a été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A celui qui a fait de moi la femme que je suis aujourd'hui mon doux père.
A l'homme le plus précieux offre du dieu qui a été à mes cotés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères **Oussama** et **Sidali** et leurs supports et encouragements, que dieu les garde pour moi pour toute ma vie.

A mon petit neveu **Haithem** et mes nièces **Hadjer** et **Jennah** qui savent toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A mon mari **Djafer** qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes souffrances et études. Que dieu lui protège et lui offre la chance et le bonheur.

A mes chères tantes, oncles, cousins et cousines à tous membre de famille.
A mes sœurs d'âme Nawar et Douaa puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

A mon binôme **Merhoum Hanane** merci à l'université qui nous a réunies, au nom de l'amitié et au nom de nos souvenirs inoubliables, tous mes souhaits du bonheur, santé, réussite... envers toi. Que dieu te garde pour moi pour toute la vie.

Zineb...

ملخص:

يتكون عملنا من دراسة التخلص من الملوثات الصيدلانية الناشئة ديكلوفيناك بواسطة الكتل الحيوية : حبيبات أَلجِينات/ المورينجا أوليفيرا/ المركب . تم تحضير المواد الماصة الحيوية ثم تم تمييزها عن طريق تحديد والتحليل الطيفي لتحويل فوري . أظهرت النتائج التجريبية أن الامتزاز الحيوي للملوثات الناشئة (ديكلوفيناك) على حبيبات أَلجِينات يصل إلى توازنه لمدة ساعة عند درجة الحموضة 4 وتركيز 8 ملجم / لتر ، أيضا على لحاء المورينجا أوليفيرا الذي يصل إلى توازنه لمدة ساعة عند درجة حموضة 2 وتركيز أولي 8 مجم / لتر، أخيرا على المركب الذي يصل إلى توازنه لمدة ساعتين وعند درجة حموضة 8 وتركيز أولي 8 مجم / لتر. أظهرت دراسة امتزاز الديكلوفيناك أن نسبة الامتزاز أعلى بنسبة 36.68% للديكلوفيناك و 58.33% للملوث الثاني المعالج وذلك لمدة 3 دورات متتالية

الكلمات المفتاحية: المورينجا أوليفيرا- الامتزاز- أَلجِينات- الملوثات الناشئة- المركب- البوليمرات الحيوية.

Résumé :

Notre travail consiste à étudier l'élimination de polluant pharmaceutique (diclofénac) par des biomasses: billes d'alginate/ MoringaOleifera/composite. Les biosorbants ont été préparé ensuite caractérisés par la détermination du pH_{pzc} et la spectroscopie à transformée de Fourier FTIR. Les résultats expérimentaux ont montré que la biosorption du polluant émergent (diclofénac) sur les billes d'alginate atteint son équilibre pendant 1heure à pH de 4 et à concentration initiale de 8mg/l, aussi sur les écorces de MoringaOleifera (MO) qui atteint son équilibre pendant 1 heure à pH de 2 et à concentration de 8mg/l, finalement sur le composite qui atteint son équilibre pendant 2 heures et à pH de 8 et une concentration initiale de 8mg/l. L'étude de désorption de diclofénac a montré que le pourcentage de désorption est supérieur de 36.68% pour le diclofénac et 58.33% pour le 2 eme polluant traité et cela pour 3 cycles consécutifs.

Mots clés : MoringaOleifera- Adsorption- Alginate-Polluant émergent –Composite-Biopolymères.

Summary:

Our work consists in studying the elimination of emerging pollutant (diclofenac) by biomasses :alginate/MoringaOleifera/composite beads. The biosorbants were prepared then characterized by the determination of the pH_{pzc} and the spectroscopy transformed of Fourier FTIR. The experimental results showed that the biosorption of the emerging pollutant (diclofenac) on the alginate beads reaches its equilibrium for 1 hour at pH 4 and at a concentration of 8mg/l, also on the bark of MoringaOleifera (MO) which reaches its equilibrium for 2 hours at pH 8 and an initial concentration of 8mg/l. The diclofenac desorption study showed that the percentage of desorption is 36.68% higher for diclofenac and 58.33% for the 2nd pollutant treated and this for 3 consecutive cycles.

Key words: MoringaOleifera -Adsorption-Alginate- Emerging pollutant -Biopolymer – composite.

Liste d'abréviation

AINS : anti inflammatoire non stéroïdiens

CA : Charbon actif.

CAC : Un charbon actif a été préparé par activation chimique des noyaux d'olive par l'acide phosphorique.

DRX : Diffractomètre de rayon X.

EDTA : Ethylène diamine tétra acide acétique.

FTIR : infra rouge a transformée de fourrier

ΔG : Enthalpie libre.

[H⁺] : concentration de surface en (mol/g).

HDTMA-Mt : Montmorillonite modifiée au bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium.

ΔH : La variation d'enthalpie.

MEB : La microscopie électronique à baliage.

MO: MoringaOleifera

MTBE: Methyltert-butylether.

[OH⁻] : concentration de surface en (mol/g).

PA : Polyamide.

PC : Polycarbonate.

PCL : Polycaprolactone.

PDS : Polydioxanone.

PE : Polyéthylène.

PGA : Acide polyglycolique.

pH : potentiel d'hydrogène

PHB : Polyhydroxybutyrate.

PLA : Acide polylactique.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PP : Polypropylène.

PS1, PS2 : Des modèles utilisés pour déterminer la cinétique d'adsorption.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

PU : Polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

Pzc : point de charge nulle.

Q : charge de surface en mol/g.

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

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Q_s : charge de surface (mol/g).

Q_t : quantité adsorbée de polluant à l'instant (mg/g).

R% : rendement.

UV : ultra violet.

V : volume de solution (L).

λ_{max} : longueur d'onde au maximum.

Liste des tableaux

Tableau 1:Différentes familles de bio-polymères . -----	6
Tableau 2:Classification systématique de la plante MoringaOleifera. -----	12
Tableau 3:Classes des polluants émergents.-----	18
Tableau 4:Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement . -----	21
Tableau 5:Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac. -----	31
Tableau 6:Caractéristiques physico-chimiques du d'amolodipine. -----	33
Tableau 7:Les résultats des essais d'adsorption pour les polluants étudiés. -----	Erreur !
Signet non défini.	
Tableau 8: Résultats biosorption –désorption. -----	54

Liste des figures :

Figure 1.1 : Classes des biopolymères -----	5
Figure 1.2 : Structures des monomères guluronate (G) et mannuronate (M) -----	7
Figure 1.3 : Structure macromoléculaire d'un acide alginique -----	8
Figure 1.4 : Structure de gélification d'alginate -----	9
Figure 1.5 : Principe de gélification et extraction de l'alginate -----	10
Figure 1.6 : Arbre de MoringaOleifera -----	13
Figure 1.7 : Feuilles de MoringaOleifera-----	14
Figure 1.8 : Fleurs de MoringaOleifera -----	14
Figure 1.9 : Gousses fraîches de Moringa -----	15
Figure 1.10 : Gousses sèches de Moringa -----	15
Figure 1.11 : Les graines de MoringaOleifera -----	16
Figure 1.12 : Pollution par polluants émergents pharmaceutiques-----	17
Figure 1.13 : Origine et devenir des résidus de médicaments dans les eaux -----	19
Figure 1.14 : Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents à partir des eaux usées -----	23
Figure 2.1.a : Structure chimique du diclofénac -----	31
Figure 2.1.b : Structure chimique de l'amolodipine -----	32
Figure 3.1 : Biosorbant à base de moringa -----	37
Figure 3.2 : la gélification complète des billes d'alginate prêtes à filtrer et mettre dans l'étuve pour 24H -----	38
Figure 3.3 : Montage expérimental-----	38
Figure 3.4 : Image du composite -----	39
Figure 3.5 : Spectre FTIR des écorces de MO -----	40
Figure 3.6 : Spectre FTIR des billes d'alginate -----	41
Figure 3.7 : Spectre FTIR du composite-----	42

Figure 3.8 Détermination du point de charge nulle du biosorbant (composite-moringa/alginate) -----	43
Figure 3.9 : La courbe d'étalonnage de diclofénac-----	44
Figure 3.10 : La courbe d'étalonnage de l'amolodipine -----	44
Figure 3.11 : Effet de granulométrie-----	45
Figure 3.12: Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de temps par les biosorbants étudiés (pH=6.25, C=8mg/L) -----	47
Figure 3.13: Influence de pH sur le rendement d'adsorption de diclofénac par les biosorbants étudiés (C=8mg/L) -----	49
Figure 3.14 : Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de masse des biosorbants étudiés (C=8mg /L) -----	51
Figure 3.15: Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la concentration initiale par les biosorbants étudiés. (C=8mg/L)-----	51

Sommaire

Résumé

Liste des abréviations, des tableaux et des figures

1.Introduction générale **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.

1.1Généralités sur les bio-polymères..... 5

1.2. Classes des bio-polymères 5

1.2.1. Polysaccharides 5

1.3. Alginate..... 7

1.3.1. Propriétés d’alginate 8

1.3.2. Procédé de fabrication d’alginate..... 9

1.3.3. Production des alginate..... 10

1.4. MoringaOleifera..... 12

1.4.1. Origine et répartition géographique de MoringaOleifera..... 12

1.4.2. Description botanique de la plante 12

a. Systématique et nomenclature de MoringaOleifera..... 12

b. Description botanique..... 13

1.4.3. Les bienfaits et utilisations de MoringaOleifera 16

1.5. Les polluants émergents..... 17

1.5.1. Sources de contamination par les substances pharmaceutiques 19

1.5.2. Présence dans l’environnement à l’échelle mondiale 20

1.5.3. Impact des substances pharmaceutiques sur l’environnement..... 22

1.5.4. Outils pour limiter la contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques..... 22

1.5.5. Quelques études sur l’élimination des polluants émergents par la technique d’adsorption..... 23

1.5.5.1 Adsorption du l'amoxicilline 23

1.5.5.2Adsorption de l'ibuprofène 24

1.5.5.3 Adsorption de la pénicilline G..... 24

Chapitre 2: MATERIELS ET METHODES

2.1. Produits chimiques utilisés 27

2.2. Préparation des adsorbants..... 27

a- MoringaOleifera.....	27
b- Préparation des billes d’alginate seule.....	28
c- Préparation du composite (écorces de MO / poudre d’alginate).....	29
2.3. Caractérisation des biosorbants	29
2.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	29
2.3.2 Détermination du potentiel de charge nulle pH _{pzc} :.....	29
2.4 Polluants émergents testés	30
2.4.1. a Diclofénac	30
2. 4.1.b Amolodipine.....	32
2.5 Protocole expérimental de biosorption des polluants émergents.....	33
2.5.1 Préparation des solutions.....	33
2.5.2 Tests de biosorption	33
2.5.2.1 Procédure expérimentale	33
2.5.2.2 Rendement de biosorption.....	34
□ Effet du temps de contact :.....	34
□ Effet du pH initial de la solution	34
□ Effet de la masse de l’adsorbant.....	34
□ Effet de la concentration initiale de polluant	35
2.6 Biosorption -Désorption	35
2.6.1 Mode opératoire de désorption.....	35

Chapitre 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Préparation des biosorbants	37
1. Poudre à base des écorces MoringaOleifera.	37
2. Des billes à base de poudre d’alginate :.....	38
3. Un composite à base des écorces de MO / poudre d’alginate :	38
3.2 Caractérisation des biosorbants	39
3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	39
3.2.2 Le pH de point de charge nulle pH _{pzc}	43
3.3. Etude de biosorption des polluants émergents sur les biosorbants.....	43
3.4. Détermination des conditions optimales.....	45

3.4.1. Effet de la granulométrie.....	45
3.4.2. Effet du temps de contact.....	46
3.4.3. Effet du pH.....	48
3.4.4Effet de masse de sorbant.....	50
3.4.5. Effet de concentration initiale	52
3.5 Biosorption-Désorption	54
Conclusion Générale.....	55
Références.....	57

1. Introduction générale

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [1].

Les alginates sont aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines. Ils sont utilisés dans l'industrie textile, alimentaire, pharmaceutique...mais toutes ces industries y trouvent une propriété commune : la capacité de gélification [2]. Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature. Ils ont été largement utilisés comme sorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité. En plus de leur capacité de sorption non négligeable, les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels. Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans des divers procédés d'adsorption [3].

L'eau qui est ressource naturelle indispensable à l'existence et au développement de toute vie, est devenue de plus en plus polluée par des substances connues ou suspectées pour avoir des effets néfastes sur la santé et l'écosystème, générés par les différentes activités de l'homme. L'industrialisation et l'utilisation dans la vie courante d'un nombre croissant de produits chimiques et médicamenteux sont responsables de la dissémination dans l'environnement de substances variées nommées « polluants émergents » [4]. Le terme générique de « polluant émergent » regroupe les contaminants chimiques ou biologiques, sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutique, hormones) à usage humain ou vétérinaire, des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). L'identification et l'étude du

devenir des polluants émergents constituent des enjeux majeurs pour une gestion durable des ressources en eaux [5, 6,7]

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effets utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par les résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent. Le sujet des résidus médicamenteux est un sujet à la fois vaste et complexe [8].

Afin de contribuer aux problèmes de traitement des eaux usées. Il existe de nombreuses techniques pour éliminer ces polluants à partir des eaux, y compris : filtration membranaire, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption... Cependant, cette dernière a été choisie pour notre étude.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de traitement des eaux contaminées par des polluants ou micropolluants émergents pharmaceutiques à l'aide de la valorisation des déchets de *MoringaOleifera* et d'alginate. Une synthèse d'un biosorbant à base des écorces de moringa et d'alginate a été effectuée. Ce dernier a été testé pour l'élimination du « diclofénac de sodium et l'amolodipine » à partir des solutions contaminées. Ou le plan de ce mémoire est composé de :

- Une introduction générale qui présente le thème abordé,
- Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les biopolymères en particulier l'alginate. Ensuite une partie sur le *MoringaOleifera* et ses utilisations. Une dernière sur les polluants émergents avec quelques exemples d'adsorption,
- Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel, des méthodes expérimentales et les protocoles de synthèse utilisés ayant permis la réalisation pratique de notre étude,
- Le troisième chapitre englobe la présentation des résultats obtenus avec leurs interprétations, en passant par des différentes synthèses des adsorbants choisis (*MoringaOleifera*/ billes d'alginate/ composite), leurs caractérisations et à la fin leurs

applications pour l'élimination du polluant émergent (diclofénac et amolodipine) à partir des eaux contaminées.

On termine notre étude par une conclusion générale dans laquelle un ensemble des résultats est rapporté suivi de quelques perspectives.

CHAPITRE 1
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Définition des biopolymères

Bio-polymère est un terme qui désigne les polymères issus de la biomasse, donc produits par des êtres vivants comme par exemple les végétaux, les animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels [9]. En d'autre terme les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organisme vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables [9, 10]. La figure (1.1) représente les classes des biopolymères.

1.2. Classes des biopolymères

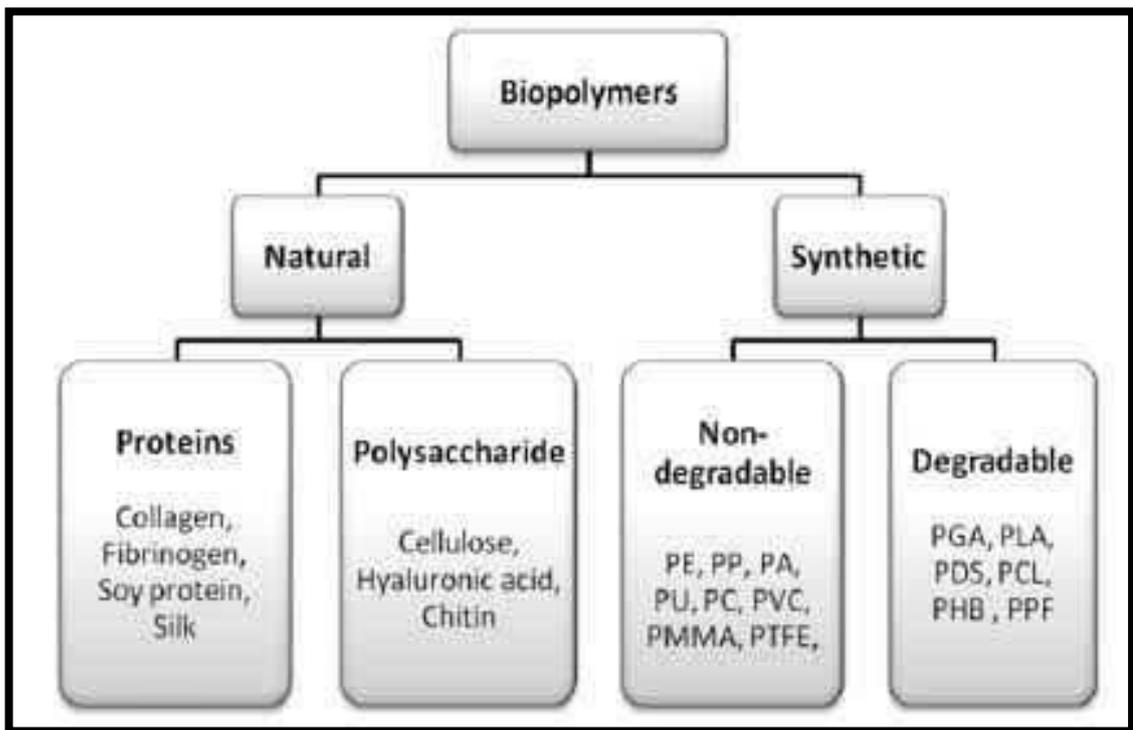


Figure 1.1 : Classes des biopolymères [11].

1.2.1. Polysaccharides

Ce type de bio-polymères sont des polymères dont les constituants des monomères sont des monosaccharides, qui sont liés par des liaisons glycosidiques de manière répétée. Le poids moléculaire de ces composés est très élevé qui dépend du nombre de résidus ou d'unités monosaccharidiques impliqués dans leur structure.

Les polysaccharides peuvent être décomposés par hydrolyse des liaisons glycosidiques entre les résidus en polysaccharides plus petits, ainsi qu'en disaccharides ou monosaccharides. Leur digestion à l'intérieur des cellules ou dans les cavités digestives consiste en une hydrolyse catalysée par des enzymes digestives qui s'appellent hydrolases, génériquement appelées glucosidases, spécifiques de certains polysaccharides et surtout de certains types de liaisons glycosidiques [12].

Les polysaccharides jouent un rôle très important dans la formation des structures organiques et des tissus de soutien, notamment chez les plantes [13].

Le tableau ci-dessous présente les différentes familles de bio-polymère.

Tableau 1: Différentes familles de biopolymères [10].

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
Polysaccharides (plantes / animaux) Polysaccharides (issus de bactéries)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simple) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommés, Carraghénane. Xanthan, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines Et polypeptides	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyester (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins. Acides humiques.
Polynucléotides Et nucléotides	Molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5-triphosphate (ATP) Adénosine-5-Monophosphate (AMP)

1.3. Alginate

Un alginate est un polysaccharide découvert en 1881, produit par les algues brunes, un sel de l'acide alginique constituant, avec les fucanes, les mucilages des algues brunes. Les alginates sont des produits industriels constituants de la paroi des algues [14]. Les alginates représentent de 18 à 35% des matières sèches. C'est un mélange insoluble de calcium, magnésium, potassium et sodium [15]. L'acide alginique est un bio-polymère (polyuronide) de structure hétérogène constitué de deux unités monosaccharidiques, l'acide β -D-mannuronique (ManA) et l'acide α -L-guluronique (GulA), il a donc un caractère polyanionique très marqué [16]. La figure ci-dessous présente la structure des monomères guluronate et mannuronate.

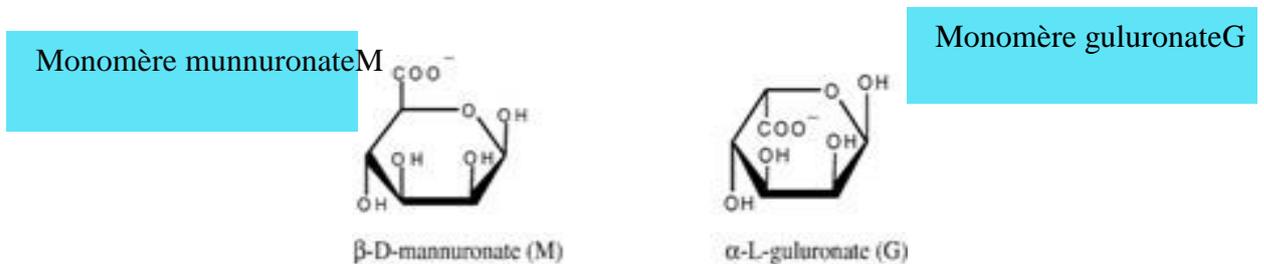


Figure 1.2 : Structures des monomères guluronate (G) et mannuronate (M) [16].

Ces deux acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). La proportion en ManA et en GulA varie d'une espèce à l'autre [16] en longues chaînes linéaires de masse moléculaire d'environ 800 kDa (kiloDalton), dont le degré de polymérisation varie de 1500 à 2000 [15]. La structure d'un alginate dépend de la structure de l'acide alginique correspondant. Celle-ci comporte une fraction riche en ManA appelée bloc A, une fraction riche en GulA appelée bloc G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (figure 1.3) [16].

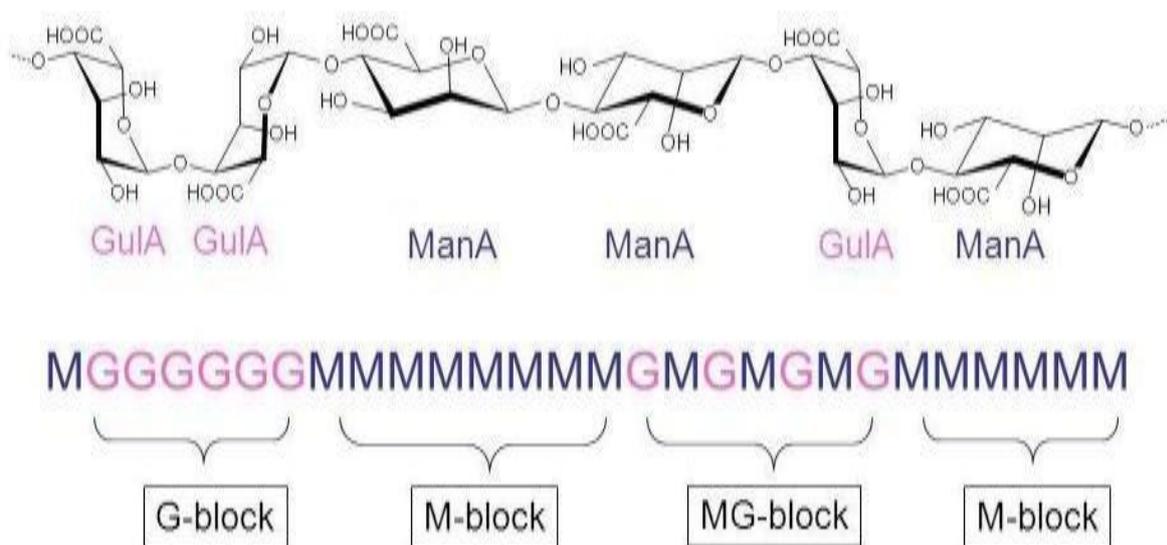


Figure 1.3 : Structure macromoléculaire d'un acide alginique [16].

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par BARCELÓ [16] (2003). La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination

1.3.1. Propriétés d'alginate

Les alginate possèdent de nombreuses propriétés : épaississantes, gélifiantes, émulsifiantes ou autre ; utilisables par différentes industries. Comme tous les polysaccharides, l'acide alginique est très hydrophile. Il peut contenir jusqu'à 140 fois son volume d'eau, il n'est donc pas soluble dans l'eau contrairement aux sels d'alginate de sodium, de potassium et d'ammonium. L'alginate a une propriété majeure qui est de modifier la viscosité des solutions et de l'augmenter significativement. Dans l'eau, ces longues molécules hydrophiles hautement déformables se dilatent dans tout le solvant et s'entourent de molécules d'eau. En tournant, il peut balayer jusqu'à un grand volume, réduisant ainsi la mobilité des solutions et créant une viscosité élevée. Les solutions obtenues ont un comportement de type pseudo plastique, c'est-à-dire que la viscosité

décroit quand l'agitation augmente. Les alginates dans l'eau sont des épaississants purs. Les solutions contenant des cations divalents, au niveau de certaines séquences, peuvent créer des régions de jonction entre macromolécules. Cela conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Les alginates peuvent donc être gélifiants, car les séquences mixtes ou les blocs d'acides mannuronique reliant ces zones de jonction permettent de constituer les mailles du réseau qui emprisonne l'eau de la solution, on obtient alors une texture de gel [17].

La figure ci- dessous présente la structure de gélification d'alginate de calcium (solution ionique) prise comme exemple [18].

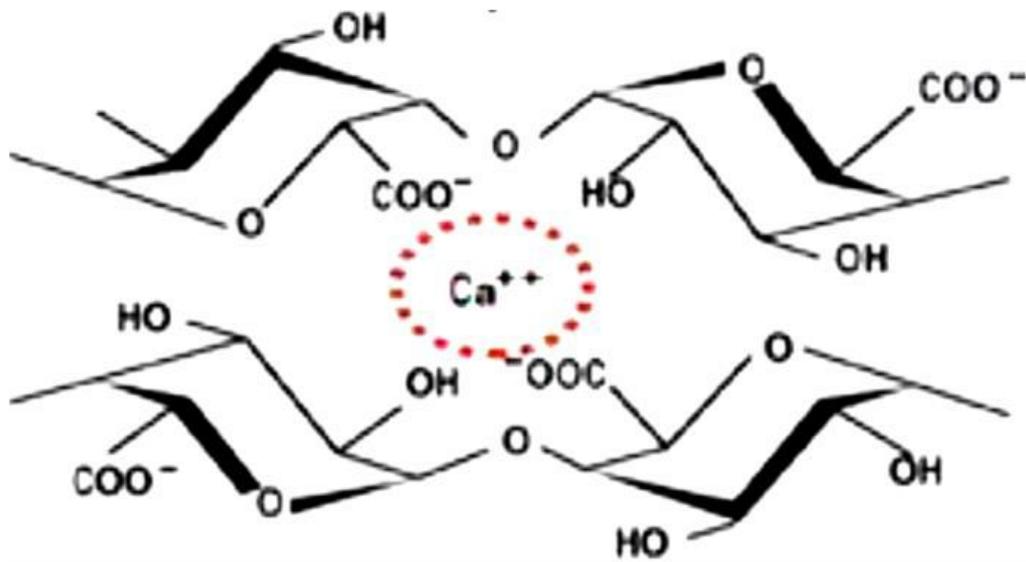


Figure 1.4 : Structure de gélification d'alginate de calcium [18].

1.3.2. Procédé de fabrication d'alginate

Après la récolte, les algues sont coupées et nettoyées. Pour déminéraliser ces herbes, cette dernière est trempée dans de l'acide minéral dilué. Ainsi, l'alginate présent dans l'algue est converti en acide alginique et certains composants indésirables sont éliminés simultanément. Les algues déminéralisées sont broyées en présence d'un alcali ou d'un sel alcalin, l'alginate est extrait et traité pour neutraliser l'acide alginique et de solubiliser ce dernier sous forme de sel correspondant. L'alginate est extrait et traité, il est précipité, pressé, lavé et essoré, puis neutralisé, séché et moulu à la granulométrie

désirée. On obtient alors différents sels hydrosolubles aux propriétés spécifiques : les alginates de métaux alcalins (sodium, potassium, magnésium...) sont solubles dans l'eau alors que l'acide alginique et son dérivé calcique (calcium, aluminium, fer...) y sont quasiment insolubles. Les sels solubles fondent à basse température et forment plusieurs solutions différentes épaisses, visqueuses et résistantes à la chaleur [19].

La figure ci-dessous représente le principe de gélification et extraction de l'alginate.

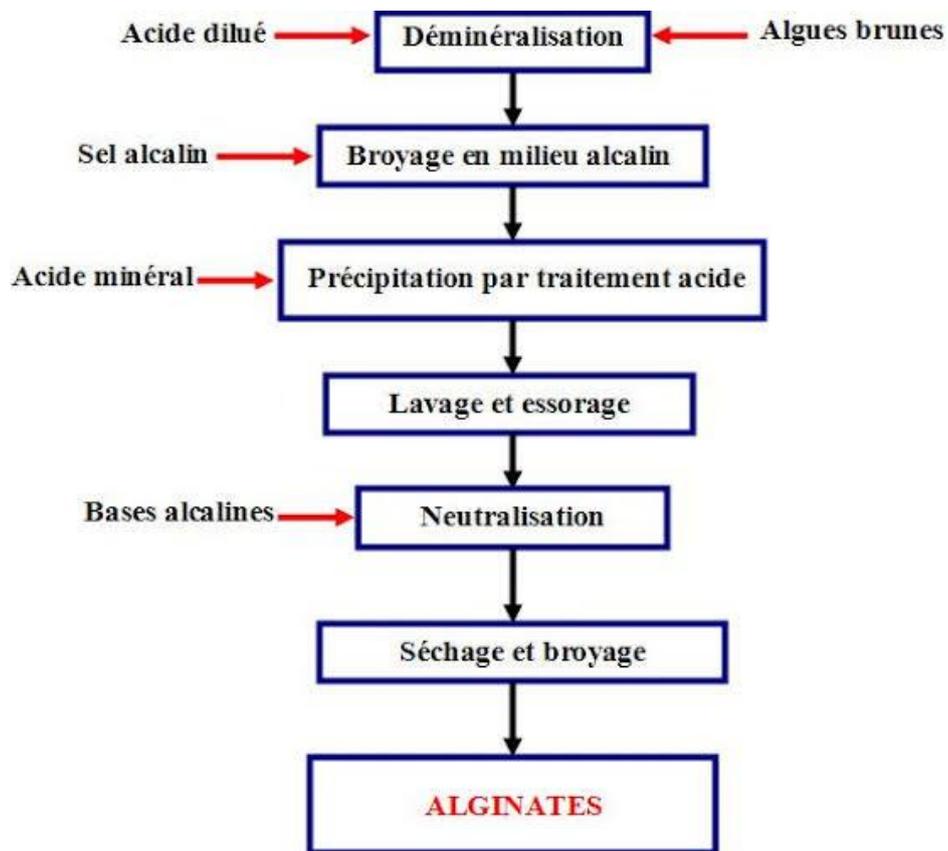


Figure 1.5: Principe de gélification et extraction de l'alginate [20].

1.3.3. Production des alginates

La production mondiale d'alginates se situe autour de 30000 tonnes par an, ce qui représente une récolte de 800000 tonnes d'algues (poids frais). Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, la Chine et la Norvège (6000 à 8000 tonnes), suivis par la France, le Royaume-Uni et le Japon (autour de 3000 tonnes). Les principaux domaines industriels d'utilisation des alginates sont les industries agroalimentaires (30%) et les industries textiles (50%). Les industries du papier, des électrodes de soudure

et des biotechnologies utilisent le reste de la production. Dans les industries agroalimentaires, les alginates sont utilisés comme agents de texture. En solution, les sels d'alginate n'altèrent pas les propriétés sensorielles des produits de l'industrie alimentaire car ils n'ont ni goût, ni odeur, ni couleur. Ils sont employés comme additifs à des concentrations relativement faibles (0.5 à 2%). Ils sont épaississants de sauces, de potages, de crème dessert. Dans les produits lactés ou ils sont introduits, ils provoquent une gélification à froid à cause du calcium présent dans le lait. Ces gels sont stables à la chaleur (non thermoréversibles). Pour ces capacités de gélification en présence de cations, ils sont très utilisés dans les produits reconstitués, qu'il s'agisse de viande (steaks hachés), de poisson, de fruits ou de légumes. C'est ainsi qu'à partir de pommes ou d'oignons broyés en présence d'alginates de sodium et d'un sel de calcium, on obtient une pâte gélifiée [17].

Dans l'industrie textile, les alginates sont utilisés pour l'impression des tissus et en l'ajoutant au colorant liquide. Il augmente sa viscosité, ce qui évite que les limites des motifs ne soient dépassées par les capillaires. Après l'impression avec le colorant épaissi par l'alginate de sodium, on trempe les tissus dans une solution ammoniacale d'alginate de calcium. Quand l'ammoniaque est évaporée, il reste dans les fibres et autour d'elle une fine pellicule brillante d'alginate de calcium qui protège le tissu des rayons solaires, conservant ainsi les couleurs, et empêche la pénétration des taches en profondeur [17].

En pharmacie, les alginates issus d'*Ascophyllum nodosum* jouent un rôle d'épaississant, de gélifiant et d'agent dispersant pour les comprimés.

En médecine, il existe environ 40 médicaments contenant de l'alginate en France et c'est un anti-inflammatoire oesophagien, mais ils interviennent aussi comme coupe-faim dans la lutte contre l'embonpoint, comme stoppant les hémorragies avec utilisation des pansements aussi comme un décontaminant du strontium radioactif [21].

1.4. MoringaOleifera

1.4.1. Origine et répartition géographique de MoringaOleifera

L'arbre Moringa (*MoringaOleifera* Lam), originaire des frontières entre l'Inde, le Pakistan et le Népal, est largement cultivé dans d'autres parties des tropiques de l'ancien et du nouveau monde, notamment l'Asie, l'Afrique et l'Amérique du Sud. On le retrouve sur trois continents et dans plus de cinquante pays tropicaux et subtropicaux à saison sèche marquée, voir en zone aride (Afrique, Arabie, Sud-est asiatique, Iles du pacifique, Amérique du Sud). Dans ces pays, il est utilisé comme plante médicinale et alimentaire [22].

1.4.2. Description botanique de la plante

a. Systématique et nomenclature de MoringaOleifera

Le tableau suivant montre la classification systématique de la plante MoringaOleifera :

Tableau 2:Classification systématique de la plante MoringaOleifera [22].

Règne	Planta
Sous- règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous- classe	Dilleniidae
Ordre	Capparales
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	Moringaoleifera

Il existe 14 espèces de Moringa qui appartiennent à une famille monogénérique. Neuf sont africaines, deux malgaches, deux indiennes et une en Arabie. Les espèces les plus

courantes sont : *MoringaOleifera*, *Moringastenopetala*, *Moringaconxanensis*, *MoringaDrouhardii*, *MoringaLongituba* et *MoringaPeregrina*.

L'arbre a des noms différents selon les régions dans lesquelles on le trouve. Dans les pays francophones, il est appelé « Mouroungue », « Moringa ailé », « ben ailé », « benzolive » et « poisquéniq », dans les pays anglophones on le nomme « RadishTree », « Never die Tree », « DrumstichTree », « horseradishTree ». Aux philippines on l'appelle « le meilleur ami des mères », et « Maluggay » [22]

b. Description botanique

MoringaOleifera est une plante qui a l'aspect d'un arbuste dont la hauteur peut atteindre 4 à 5 m. Le diamètre du tronc varie entre 20 et 40 cm et 1.5 à 2 mètres de haut avant de se ramifier, elle possède plusieurs branches. Le fût a un diamètre mesure entre 9 – 20 cm et 1.3 m de longueur [22] (figure 1.6).



Figure 1.6 : Arbre de *MoringaOleifera* [23].

*Les feuilles se développent principalement dans la partie terminale des branches. Elles mesurent 20 à 70 cm de long avec un long pétiole et 8 à 10 paires de pennes, chacune de ces deux paires de pennes présentent des folioles opposées, ces derniers sont ovales et longue de 1 à 2 cm (figure 1.7) [22].



Figure 1.7 : Feuilles de MoringaOleifera [24].

*Les fleurs mesurent 2.5 de large et se présentent sous forme de panicules axillaires et tombantes de 10 à 25 cm. Il se caractérise généralement par leur abondance et leur odeur agréable. Elles sont blanches ou de couleur crème, avec des points jaunes à la base [22].La figure ci-dessous représente les fleurs de MoringaOleifera :



Figure 1.8 : Fleurs de MoringaOleifera [25].

*Les fruits sont en forme de grosses à trois valves allongées, de couleur vert foncé et deviennent à maturité marron clair ou brun (figure 1.9 ; 1.10), d'une longueur moyenne de 30 à 120 cm et 1.8 cm de largeur. Ils présentent des étranglements entre les graines, leur section transversale montre qu'ils sont trigones. Ces gousses contiennent en moyenne 10 à 20 graines rondes qui sont libérées à sur-maturité par la déhiscence [22].



Figure 1.9 : Gousses fraîches de Moringa [26].



Figure1.10 : Gousses sèches de Moringa [27].

*Les graines sont arrondies, ailées, avec une coque marron semi-perméable, avec un poids moyen de 0.3g (25% de poids sont représentés par la coque). La production annuelle par arbre de 15000 à 25000 grains (voir figure 1.11) [22].



Figure 1.11 : Les graines de MoringaOleifera [28].

1.4.3. Les bienfaits et utilisations de MoringaOleifera

Le Moringa est un arbre miracle, un arbre de vie capable d'apporter des effets bénéfiques sur 300 maladies. Les différentes parties de cet arbre, feuilles, poudre de feuilles, graines, gousses de graines sont grandement utilisées dans la médecine ayurvédique indienne naturelle depuis des années. Ses bienfaits sont patents dans les domaines de la nutrition, du diabète, de la glycémie, de l'obésité, du cholestérol, de l'hypertension artérielle. Des analyses nutritionnelles ont prouvé que les feuilles de MoringaOleifera sont bien pourvues en vitamines, minéraux et protéines par rapport à de nombreux légumes de notre alimentation. Elles recèlent deux fois plus de vitamine C que les oranges, autant de fer que les lentilles, autant de vitamine A que les carottes. Les feuilles de MoringaOleifera riches en nutriments luttent contre la rétention d'eau qui est un des facteurs de surpoids parfois compliqué à gérer. Cette plante dispose aussi une fonction très précieuse pour une partie importante de la population, certains de ses composants chimiques équilibrent le taux de glucose dans le sang, ce qui est très favorable pour combattre le mauvais cholestérol et l'obésité qui sont des fléaux en cours de fort développement dans nos sociétés occidentales [29].

1.5. Les polluants émergents

Les polluants émergents sont des polluants non suivis de façon pérenne par un réseau de surveillance environnementale de routine, mais qui sont susceptibles d'être concernés par une future réglementation du fait de leurs effets indésirables ou de leur persistance.

D'autre façon, il s'agit de substance que l'on trouve dans l'environnement au fur et à mesure de l'amélioration de la surveillance et des techniques analytiques. Un nombre très grand de substances entrent dans cette catégorie : des stéroïdes, des résidus de médicaments (antibiotique, hormones), des produits de dégradation de détergents non ioniques, des désinfectants, des phtalates, des antioxydants, des retardateurs de flamme...les polluants émergents ont des effets sur la santé, comme l'apparition de cancer en raison de leur accumulation et de leur persistance [30].

La figure ci-dessous représente des images sur la pollution par les rejets pharmaceutiques.



a: Résidus de médicaments b : Pollution fleuve

Figure 1.12 : Pollution par polluants émergents pharmaceutiques [31].

Les différentes classes des polluants émergents sont résumées dans le tableau 1.3ci- dessous :

Tableau 3:Classes des polluants émergents [32].

Produits	Exemples de composé
Produits pharmaceutiques	
-Antibiotiques -Analgesiques, anti-inflammatoires. -Médicaments psychotiques. -Régulateurs de lipide - β -bloquants.	-Trimethoprime, erythromycine, lincomycine, sulfamethoxazole. -Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène. -Diazépam. -Bézafibrate, acide clofibrique, acide fénofibrique. -Métoprolol, propanol, timolol.
-Stéroïdes et hormones.	-Estradiol, œstrone, estriol, diéthylsibestrol
Produits à usage ménager	
-Parfums - Produits solaires. -Insecticides. -Antiseptiques.	-Polycyclique, macrocyclique -Benzophénone, méthylbenzylidène. -N, N-diéthyltoluamide. -Triclosan, chlorophène.
Les tensioactifs et leurs métabolites.	Ethoxylates d'alkyl phénol, 4-nonylphenol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkyl phénol.
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés , tetrabromobisphenol A.
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate armoatique
Additifs d'essence	Dialkyld'éther, methyl-ter-butyl éther (MTBE)

1.5.1. Sources de contamination par les substances pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. La source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain est les eaux usées municipales. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi des sources. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires et rare dans les eaux souterraines et l'eau potable. La propagation des eaux usées polluées peut entraîner une contamination de sols et des eaux de surface. Aussi, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, les volumes de produits pharmaceutiques utilisés ne sont pas la cause principale des risques pour l'environnement, mais liés à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [33].

La figure 1.13 représente les différentes sources de contamination par les substances émergentes.

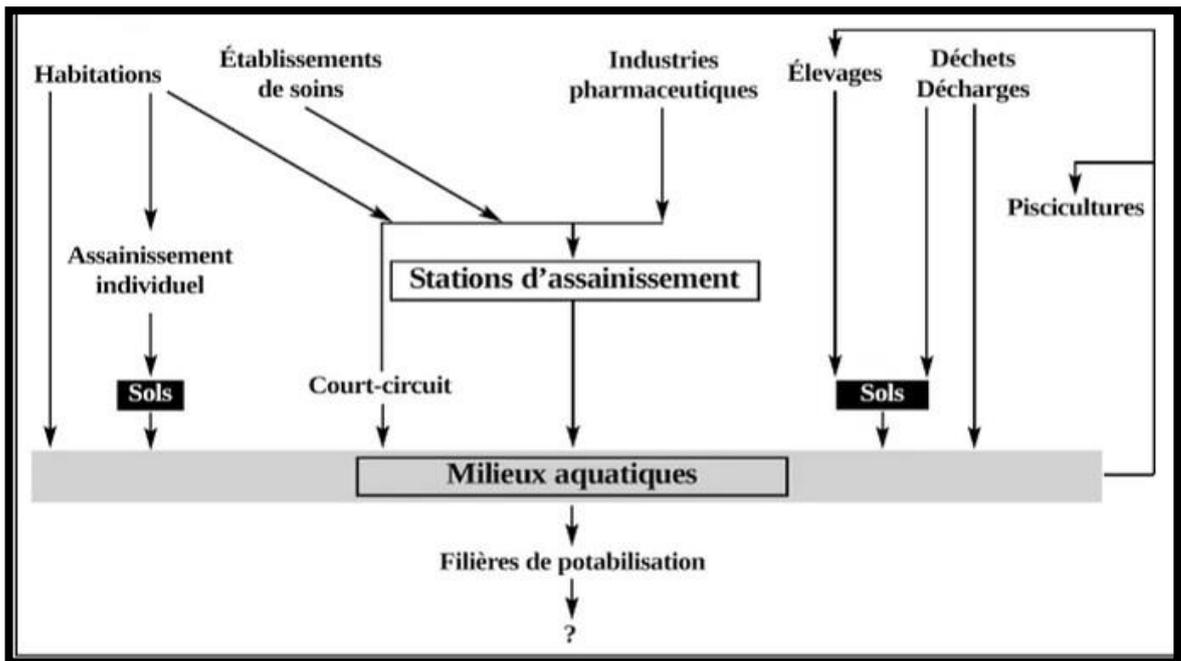


Figure 1.13 : Origine et devenir des résidus de médicaments dans les eaux [34].

1.5.2. Présence dans l'environnement à l'échelle mondiale

De nombreuses études sont montrées que des résidus pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement à l'échelle mondiale. Selon l'analyse faite par des spécialistes de plus de 1000 publications internationales. De nombreux déchets pharmaceutiques ont été découverts dans 71 pays à travers le monde appartenant à tous les cinq groupes régionaux des Nations Unies (Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable). Plus de 600 substance pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) one été décelées dans l'environnement. Ces substances appartiennent à une variété de groupes thérapeutiques :

- Les antibiotiques,
- Les analgésiques,
- Les hypolipidémies,
- Les bêtabloquants,
- Les produits de contraste à usage radiologique,
- Les œstrogènes synthétiques.

Des campagnes de surveillance sont plus en plus menées dans les pays en développement et émergents. Ces campagnes ont révélé l'envergure mondiale de la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Par exemple, le diclofénac, un anti- inflammatoire non stéroïdien, a été détecté dans l'environnement aquatique de plus de 50 pays à travers le monde. Les différences régionales d'un pays à l'autre contribuent aux différents modèles de consommation médicale, de soins de santé et de traitements des eaux usées [35].

Le tableau 1.4 englobe des exemples de composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement avec leurs concentrations.

Tableau 4: Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement [32].

Groupe	Produits pharmaceutiques	Concentration (µg/L)
Antibiotique	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracyclique, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acetylsulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.	1.7
Antidépresseurs	Mianserin	0.004
Tranquillisants	Diazépam	1.21
Anti inflammatoire/ Analgésiques	Acide acétylsalicylique (Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxène, Phénazone, Fenopropfen, Paracétamol.	10
Agent de contraste	Diatrizonate, Iothexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.	//
Bêta-Bloquants	Métoprolol, Propranolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol.	1.07
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide.	1.46
Diurétiques	Furosémide	0.067
Régulateurs Lipidiques	Bezafibrate, acide clofibrique, fenofibrate, gemfibrozil.	2.53

1.5.3. Impact des substances pharmaceutiques sur l'environnement

Une grande quantité de médicaments est jetée dans les toilettes et les éviers et finit dans l'environnement. Des médicaments très liposolubles peuvent s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et introduire aussi dans la chaîne alimentaire. Ces produits peuvent être dégradés en étant digérés et métabolisés par des organismes vivants ou par une combinaison de processus physiques et chimiques dans l'eau et le sol. Après traitement des eaux usées, certains produits dégradés peuvent subsister et causer plusieurs problèmes. Toutes les préparations pharmaceutiques ne sont pas dangereuses, car elles ne sont pas très toxiques et ne restent pas longtemps dans l'environnement. Cependant, au fil du temps, des études ont prouvé que certains médicaments tels que les parasitocides, les antimycotiques, les antibiotiques et les (xéno) œstrogènes ont des effets néfastes sur l'environnement [36].

1.5.4. Outils pour limiter la contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques

Il existe plusieurs solutions pour réduire la pollution de l'environnement par les produits pharmaceutiques, notamment : améliorer les connaissances sur la toxicité environnementale des médicaments et assurer la nomination de personnel ayant une expertise en toxicologie environnementale, des formations pour les médecins peuvent également être organisées, ainsi que la prise en compte des besoins des consommateurs et la taille du package, ainsi que la disponibilité de la surveillance [36].

Au stade de la production des médicaments, il faut réfléchir à la réduction de la consommation de produits pharmaceutiques et à la conception d'usines de traitement de ces substances. Le problème de la pollution pharmaceutique doit également être intégré dans les règles et normes liées à la qualité de l'eau [37]. Il existe différentes techniques qui servent à quantifier les différentes substances émergentes comme l'indique la figure ci-dessous.

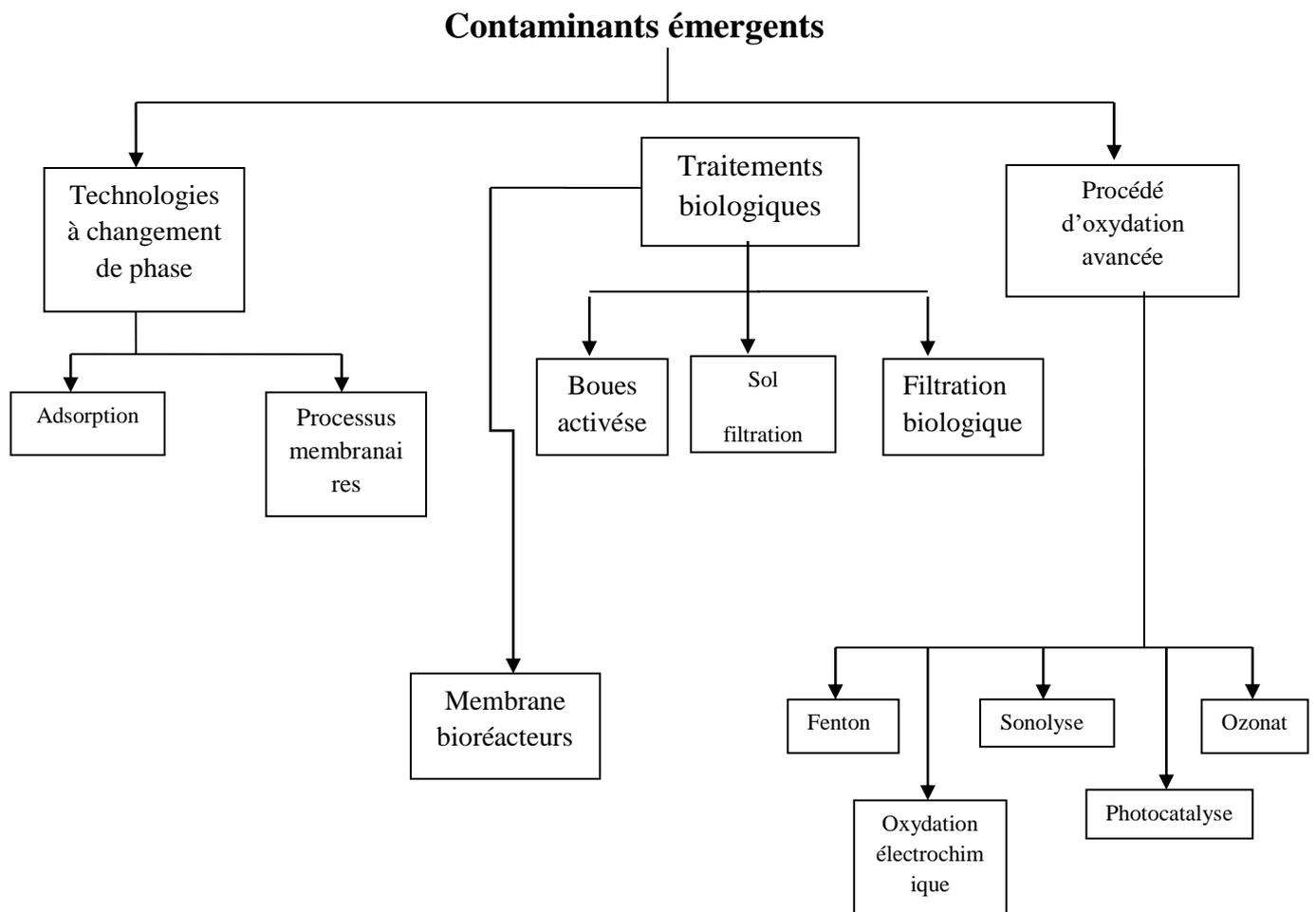


Figure 1.14: Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents à partir des eaux usées [32].

1.5.5. Quelques études sur l'élimination des polluants émergents par la technique d'adsorption

1.5.5.1 Adsorption de l'amoxicilline

Dans cette étude un charbon actif a été préparé par activation chimique des noyaux d'olive par l'acide phosphorique (CAC). Le CAC a été caractérisé à l'aide de diverses techniques analytiques pour évaluer l'élimination de l'amoxicilline à partir des solutions aqueuses dans différentes conditions opératoires (concentration initiale, 12,5-100 mg.L⁻¹, température 20-25 °C, temps de contact, 0-7000 min). La caractérisation du CA a indiqué qu'il s'agit d'un carbone microporeux ayant une surface spécifique de 1174 m².g⁻¹, un volume poreux de 0,46 cm³.g⁻¹ et contenant des fonctions essentiellement acides. Les tests d'adsorption ont indiqué que 93% d'amoxicilline ont été éliminés à 20 °C pour une concentration initiale de 25 mg.L⁻¹. De plus, il a été constaté que la capacité

d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et la température. L'étude cinétique a montré que la corrélation la plus élevée a été obtenue pour le modèle cinétique de PS2, ce qui confirme que le processus d'adsorption de l'amoxicilline est principalement la chimisorption. L'analyse des données d'équilibre a montré que les modèles Sips et Langmuir correspondaient bien aux données expérimentales avec des capacités d'adsorption maximales de 67, 7 et 57 mg.g⁻¹, respectivement à 25°C [32].

1.5.5.2 Adsorption de l'ibuprofène

L'adsorbant composite nano-argile fonctionnalisé a été préparé et ses propriétés ont été caractérisées à l'aide des techniques FTIR, DRX et MEB. Le composite de nano-argile synthétisé a été étudié en ce qui concerne sa capacité à éliminer l'ibuprofène dans différentes conditions d'adsorption telles que des niveaux de pH variables (5–9), des concentrations initiales (3,5 et 10 mg.L⁻¹), le temps de contact et la quantité d'adsorbant (0.125, 0.25, 0,5 et 1g). Afin d'évaluer la capacité d'adsorption des nanocomposites, les résultats d'adsorption ont été évalués à l'aide de sept modèles d'isothermes. Les résultats ont montré que le pH optimal d'adsorption était de 6 et qu'une augmentation ou une diminution du pH réduisait la capacité d'adsorption. Le processus d'adsorption était rapide et a atteint l'équilibre après 120min. L'efficacité maximale de l'élimination de l'ibuprofène était d'environ 95,2%, avec 1 g d'adsorbant, 10 mgL⁻¹ concentration initiale d'ibuprofène, 120 min de temps de contact et pH=6. Les modèles optimaux d'isothermes d'adsorption étaient les modèles de Freundlich, Fritz –Schlunder, Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz, Sip, Toth et Khan. De plus, quatre modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés pour l'évaluation du système d'adsorption dans diverses conditions expérimentales. Les données cinétiques ont montré que le processus est très rapide et que la réaction a suivi le modèle cinétique d'Elovich. Par conséquent, ce composite de nano-argile peut être utilisé comme adsorbant efficace pour l'élimination de l'ibuprofène à partir des solutions aqueuses, telles que l'eau et les eaux usées [32].

1.5.5.3 Adsorption de la pénicilline G

Le but de cette étude était d'étudier la possibilité d'utiliser la montmorillonite modifiée au bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (HDTMA-Mt) comme adsorbant peu coûteux et approprié pour l'élimination de la pénicilline G des

solutions aqueuses. Les expériences ont été réalisées en batch. Les effets de différents variables (la charge de surfactant sur l'argile, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration de l'adsorbat et la température) ont été étudiés. Les propriétés de surface de l'argile ont été évaluées en utilisant la DRX et l'analyse FTIR. Diverses isothermes (Langmuir et Freundlich) et cinétiques (PS1, PS2 et modèles de diffusion intra-particulaire) de l'adsorption ont été étudiées pour l'évaluation des données. Les résultats ont indiqué que la capacité de sorption de l'argile modifiée était de $88,5 \text{ mg.g}^{-1}$ sur un temps de contact de 60 min à pH=9. Le modèle de PS2 ($R^2= 0,999$) et l'isotherme de Freundlich ($R^2= 0,915$) correspondaient le mieux au données expérimentales de la pénicilline G par l'adsorbant. Les valeurs négatives de ΔG° à une température plus élevée et la valeur positive de ΔH° ont montré une sorption endothermique et spontanée du médicament par l'argile.

L'argile modifiée peut être considérée comme un sorbant bon marché être respectueux de l'environnement pour l'élimination de la pénicilline G de l'eau et de seaux usées [32].

CHAPITRE 2

METHODES ET MATERIELS

Introduction

Notre travail s'articule sur la synthèse des différents matériaux biosorbants à savoir : les billes d'alginate, les écorces de Moringa et le composite (alginate – moringa), ces adsorbants ont été testés pour l'élimination des polluants émergents.

Ce chapitre décrit les différentes techniques, méthodes et matériels utilisés au cours de la réalisation de notre étude. Il est reparti en deux parties ;

La première partie englobe les différents protocoles utilisés pour la préparation des biosorbant tels que les billes d'alginate et la poudre des écorces de MoringaOleifera (MO); ainsi la différente technique utilisée pour leurs caractérisation. La deuxième partie porte sur la procédure expérimentale des essais de biosorption des polluants d'origine pharmaceutique comme le diclofénac ainsi la détermination des différents paramètres de sorption.

2.1. Produits chimiques utilisés

Au cours de cette étude quelques produits chimiques ont été utilisés à savoir :

- Hydroxyde de sodium (NaOH 98%) a été fourni par Aldrich.
- (HNO₃, 65%) a été fourni par Panreac.
- Acide hydrochlorique (Hcl) fourni par SIGMA-ALDRICH.
- Chlorure de sodium (CaCl₂) fourni par Fluka chemika.
- Diclofenac de sodium fourni par SAIDAL.
- Amlodipine fourni par ELKENDI.
- Moringa achetée en épicerie.
- Alginate de sodium fourni par Aldrich.

2.2. Préparation des adsorbants

a- MoringaOleifera

Dans le but de la valorisation de la plante MoringaOleifera (MO) qui se trouve d'une manière abondante dans la nature, les écorces de MO ont été utilisées comme biosorbant. La préparation de ce dernier a été obtenue après décorticage de fruit de la

plante. Cette dernière a été faite par quatre étapes principales à savoir : séchage, broyage, lavage et tamisage comme suit :

➤ **Séchage**

Après lavage des écorces avec l'eau distillée, ces derniers ont été séchés à l'air libre jusqu'à ce qu'ils durcissent. Le séchage de biosorbant a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physico-chimiques de biosorbant [38].

➤ **Broyage**

Pour les essais de biosorption, les écorces de MO ont été broyées dans le but d'obtenir des matériaux homogènes et afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. En effet, l'utilisation des biosorbants en poudre est préconisée par beaucoup d'auteurs [39].

➤ **Lavage**

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur pendant 24h. Le matériau a été à nouveau séché à une température modérée entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

➤ **Tamisage**

La poudre obtenue est tamisée en utilisant 3 tamis de diamètre : 0,5mm ; 0,2mm ; 0,1mm, pour obtenir des fractions. L'effet de diamètre des granulés a été étudié en faisant des essais préliminaires.

b- Préparation des billes d'alginate seule

Les billes d'alginate de sodium sont préparées en mélangeant 3g de poudre d'alginate dissout dans 84 mL d'eau distillée. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute. Cette dernière est versée goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration 0,2 M à l'aide d'une seringue. Les billes ainsi formées sont placées dans un bain de calcium pendant 24 heures, ce qui est largement suffisant pour assurer une gélification complète de l'alginate [40].

c- Préparation du composite (écorces de MO / poudre d'alginate)

Afin de synthétiser la poudre du composite (écorces/ poudre d'alginate), une méthode de dépôt chimique simultané a été utilisée :

Tout d'abord, 1g des écorces de MO en poudre de 0.1mm de diamètre et 0.5g de poudre d'alginate ont été ajoutés à l'eau d'ionisée et soumis à une agitation pendant 40 min.

Après le temps désiré, une solution de NaOH (50 mL ,3M) a été utilisée et versée goutte à goutte dans le mélange résultant de la première étape. La réaction de synthèse de ce composite a été effectuée sous gaz d'azote N₂ pour t=2h à T=90°-95°. Le composite produit a été filtré et lavé au même temps sous vide avec de l'eau distillée et déshumidifié pendant 24h à T= 95° -100° [41].

2.3. Caractérisation des biosorbants

Plusieurs techniques ont été effectuées pour la caractérisation des biosorbants à savoir :

2.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les spectres FTIR ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR-8900 (SHIMADZU) et la préparation des échantillons consiste à mélanger des masses des produits séchées initialement à $50 \pm 0.5^\circ C$ pendant 24h et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à $105 \pm 1^\circ C$, après cette préparation les mélanges résultants (rapport KBr/le produit (0,02)) en poids sont broyés, transférés dans des moules à pastilles et une pression d'environ 10tonnespendant quelques dizaines de secondes à température ambiante $20 \pm 2^\circ C$. Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, conséquent sont facilement analysables par l'analyse FTIR [42].

2.3.2 Détermination du potentiel de charge nulle pHpzc :

Le potentiel de charge nulle pzc représente une importance fondamentale en science des surfaces, utilisé dans de nombreuses applications d'adsorption surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [43], il représente une

estimation du caractère acide ou basique, dont le concept a été introduit pour expliquer le pH affectant le phénomène (coagulation \floculation) [44].

Le point de charge zéro correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives qui est appelée charge nette de la surface du matériau est nulle [45]. Pour la détermination du pH_{pzc} de notre échantillon, on a entamé la procédure suivante :

Dans un bécher on prélève un volume de 50mL d'eau distillée, puis on ajoute une masse de composite égale à 0,05g, ensuite on mesure le pH initial de la suspension préparée. On commence à doser la solution par l'acide nitrique HNO₃ (0,01M) goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée en notant la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté, jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH. Les mêmes étapes précédentes ont été effectuées en remplaçant l'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) [46].

Le calcul de la charge de la surface après l'ajout de l'acide et de la base a été réalisé par la formule suivante :

$$Q = (C_a - C_b + [OH^-] - [H^+]) / m$$

Avec : $pH = -\log [H_3O^+] \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$

$$[OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14}$$

Et : Q : Charge de surface en mol.g⁻¹

[H⁺] : Concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹

[OH⁻] : Concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹

C_a : Concentration d'acide en mol.L⁻¹ [

C_b : Concentration de base en mol.L⁻¹

m : Prise d'essai en g.

2.4 Polluants émergents testés

Au cours de cette étude, des polluants émergents pharmaceutiques ont été testés à savoir : le diclofénac de sodium et l'amolodipine.

2.4.1. a Diclofénac

Le diclofénac est un dérivé arylacétique, produit qui entre dans la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) et qui est largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations. Au Canada, aux États-Unis,

en Grèce et au Royaume-Uni, il est commercialisé sous le nom de Pennsaid, un produit développé par la compagnie canadienne NuvoResearch. Le diclofénac a été très utilisé en médecine vétérinaire, mais suscite des controverses en raison de sa rémanence environnementale, à partir des cadavres d'animaux d'élevage [47].

La figure 2.1.a représente sa structure chimique et le tableau ci-dessous englobe ses caractéristiques physico-chimiques.

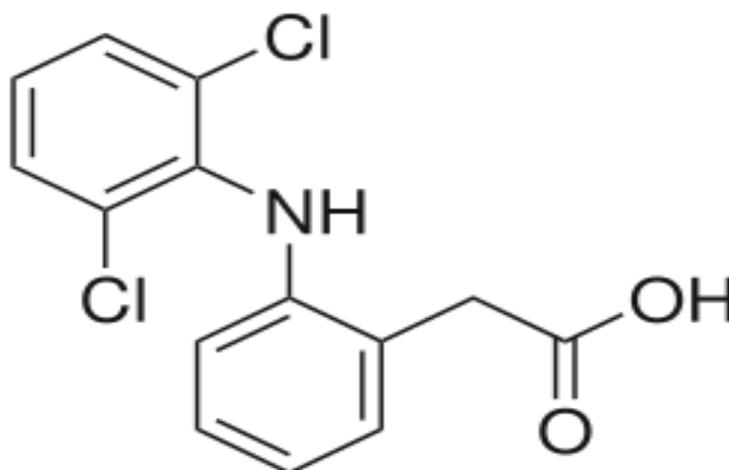


Figure 2.1.a : Structure chimique du diclofénac.

Tableau 5:Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac.

Formule brute	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Autre dénomination	acide 2-[2-(2,6 dichlorophenyl)aminophényl]éthanoïque
Masse molaire	296,149 g/mol
Pka	4,15
T° fusion	283 à 285°C
Solubilité	2,37 mg/l (eau ,25°C)
Temps de demi-vie	1 à 2 heures

Tableau 6:Caractéristiques physico-chimiques du d'amolodipine.

Formule brute	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ .
Autre dénomination	3-ethyl 5-methyl 2-(2-aminoethoxymethyl)-4-(2-chlorophenyl)-6-methyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate
Masse molaire	408,879 g/mol
Pka	9.45
T° fusion	-
Solubilité	0.0074 mg/mL

2.5 Protocol expérimental de biosorption des polluants émergents

La démarche utilisée pour mettre en évidence l'efficacité des biosorbants étudiés vis-à-vis les polluants choisis repose sur des tests préliminaires d'adsorption en mode de batch.

2.5.1 Préparation des solutions

Les solutions mères des polluants ont été préparées d'une dissolution d' 1g du polluant dans 1L d'eau distillée afin de préparer une solution mère de 1g/L. Les solutions filles de concentrations plus faibles sont préparées par simples dilutions à partir des solutions mères précédentes. Pour cela une courbe d'étalonnage (l'absorbance en fonction de la concentration du polluant) a été effectuée. L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU (UV-1700).

2.5.2 Tests de biosorption

2.5.2.1 Procédure expérimentale

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption et de choisir le meilleur adsorbant pour nos polluants émergents. Plusieurs essais ont été effectués

pour étudier l'influence des différents paramètres à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH, l'effet de la taille de fraction des écorces...

2.5.2.2 Rendement de biosorption

L'estimation du rendement a été faite en utilisant l'équation suivante :

$$R_t(\%) = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0$$

Où :

C_0 (mg/L) la concentration de la solution à $t = 0$ min.

C_t (mg/L) la concentration de la solution à l'instant t .

- **Effet du temps de contact :**

Nous avons préparé une solution de diclofénac (un des polluants choisis après les tests préliminaires) de concentration de 8 mg/L, où un volume de 50mL de cette solution a été mis dans plusieurs flacons en verre de 50 mL. Les flacons ont été ensuite placés dans secoueur à la température ambiante. Le temps de contact a été choisi dans l'intervalle suivant : 5 ; 15 ; 20 ; 30 ; 40 ; 45 ; 60;90 ; 120 ; 180 ; 24 heures.

Après filtration, les solutions obtenues ont été analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée de diclofénac, $\lambda_{\max} = 276$ nm. Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe, donnant le rendement d'élimination en fonction du temps afin de déterminer le temps d'équilibre.

- **Effet du pH initial de la solution**

Une variation de pH dans la gamme de 2, 4,6, 8 et 9 a été effectuée. L'ajustement du pH a été effectué en ajoutant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1N) en utilisant un pH mètre de marque HANNA instruments (HI 2210 pH Meter).

- **Effet de la masse de l'adsorbant**

Différentes masses 0.05, 0.1, 0.2, 0.3g des biosorbants (bills d'alginate, poudre d'écorce de MoringaOleifera, le composite) ont été mélangées avec un $V=50$ mL d'une

solution aqueuse de diclofénac de concentration 8 mg/L, puis placées sous agitation pendant un temps de contact constant optimisé par les essais ci-dessus.

- **Effet de la concentration initiale de polluant**

Dans des flacons de 50 mL différentes concentrations du diclofénac comprises entre 2 et 10 mg/L de volume de 50mL puis placés sous agitation durant un temps de contact et de pH optimisés par les essais ci-dessus.

2.6 Biosorption -Désorption

La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat.

2.6.1 Mode opératoire de désorption

Dans notre cas, une masse de 0,05 g de biosorbant (composite) a été mise dans une solution de concentration 8mg/L de l'adsorbat (diclofénac) avec un $V=25\text{mL}$. En utilisant un agitateur pendant 2h (le temps d'équilibre de l'opération de biosorption), ensuite le biosorbant a été filtré puis émergé dans une solution aqueuse de HNO_3 (0.1N) où le pH est de l'ordre de 2 en tenant l'agitation pendant 2h en utilisant une plaque chauffante. Après ce temps, un prélèvement de la solution a été effectué, ce dernier a été filtré ensuite analysé par UV-visible à la longueur d'onde de l'ordre de 276 nm. Cette opération a été effectuée trois fois (biosorption - désorption) en utilisant le même biosorbant.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Introduction

Le chapitre 3 englobe les différentes interprétations et discussions résultantes des différents protocoles expérimentaux

3.1 Préparation des biosorbants

Les figures ci-dessous représentent quelques étapes qui ont été bien expliquée dans le chapitre2 de préparation des biosorbants.

1. Poudre à base des écorces MoringaOleifera.



-A-



-B-

A : écorces lavés

B : écorces séchées et prêtes à être broyer.

Figure 3.1 : Biosorbant à base de moringa.

2. Des billes à base de poudre d'alginate :



Figure 3.2 : la gélification complète des billes d'alginate prêtes à filtrer et mettre dans l'étuve pour 24H

3. Un composite à base des écorces de MO / poudre d'alginate :

La figure ci-dessous montre le protocole expérimental pour la synthèse du composite à base d'alginate et moringa



Figure 3.3 : Montage expérimental.

La figure ci-dessous représente l'image de composite synthétisé déshumidifié et prêt à l'utilisation.



Figure 3.4 : Image du composite.

3.2 Caractérisation des biosorbants

Les différents biosorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc} et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR permet de caractériser les groupements fonctionnels en identifiant les bandes d'absorption caractéristiques. Elle peut aussi vérifier le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions.

Le spectre FTIR des granulés des écorces de *Moringa Oleifera* est présenté par la figure 3.5, les bandes caractéristiques relevées sont :

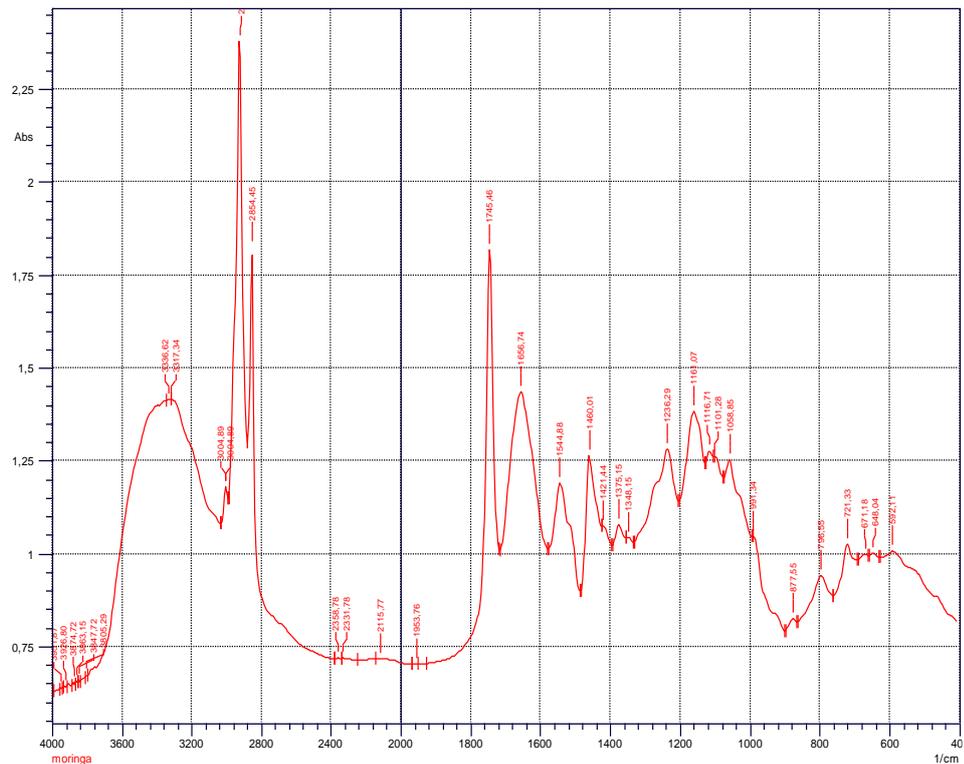


Figure 3.5: Spectre FTIR des écorces de MO.

Ce spectre montre l'apparition de plusieurs pics traduisant l'existence de nombreux groupements fonctionnels au sein de notre biosorbant, indiquant ainsi la nature complexe de ce matériau.

- 3336cm^{-1} : bande centrée caractéristique de groupement OH (apparaît principalement dans les structures des protéines et acides gras présents dans les MO).
- 3285cm^{-1} : bande caractéristique de l'étirement NH de liaison Amide.
- $1500 \rightarrow 1800\text{cm}^{-1}$: bandes observées caractéristiques des groupements carboxyliques C=O.
- En raison de la nature hétérogène de l'écorce de *Moringa Oleifera* le groupe carbonyle peut être lié à différentes parties dont la partie lipidique des acides gras bandes à 1745 cm^{-1} ou la partie protéique des amides bande 1656 cm^{-1} . [48]

Le spectre FTIR d'alginate est présenté par la figure 3.6, les bandes caractéristiques relevées sont :

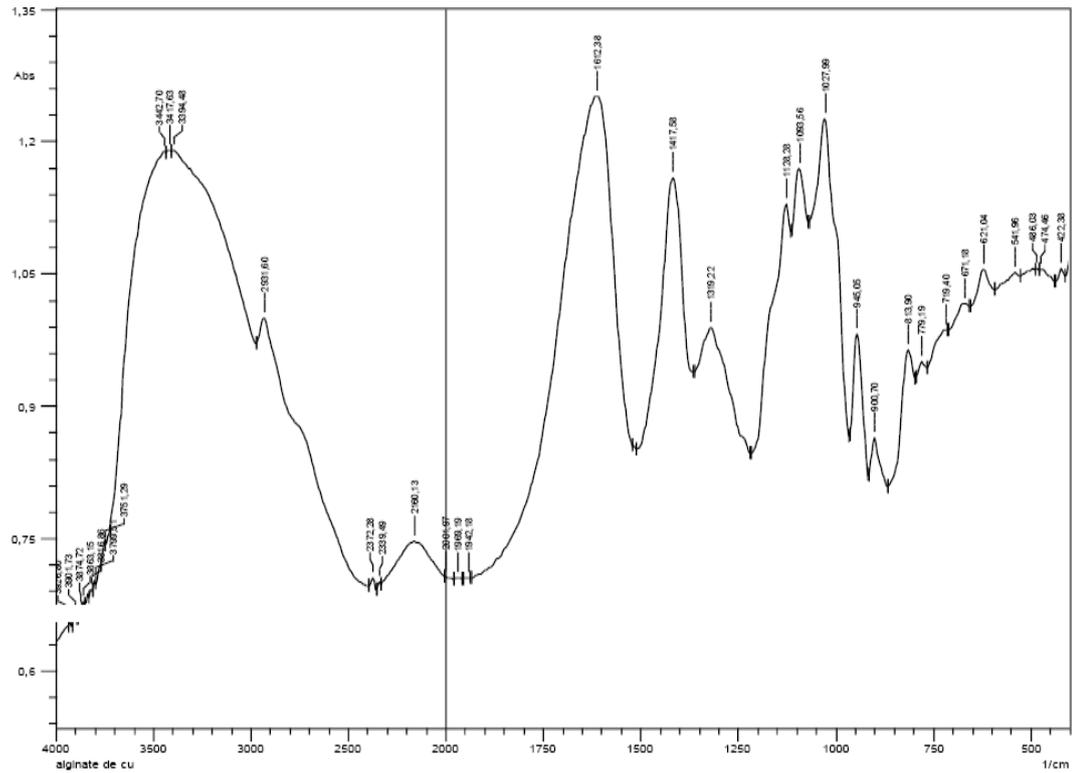


Figure 3.6: Spectre FTIR des billes d'alginate.

- 3417.63 cm⁻¹ : une large bande caractéristique des groupements O-H
- 2850.59 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements carboxylique C=O asymétrique.
- 1319.22 cm⁻¹ : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H.
- 1128.26 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
- 1027.99 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C.
- 945.05 cm⁻¹ et 813.90 cm⁻¹ sont des vibrations typiques des acides uroniques. [49].

Le spectre FTIR du composite est présenté par la figure 3.7, les bandes caractéristiques relevées sont :

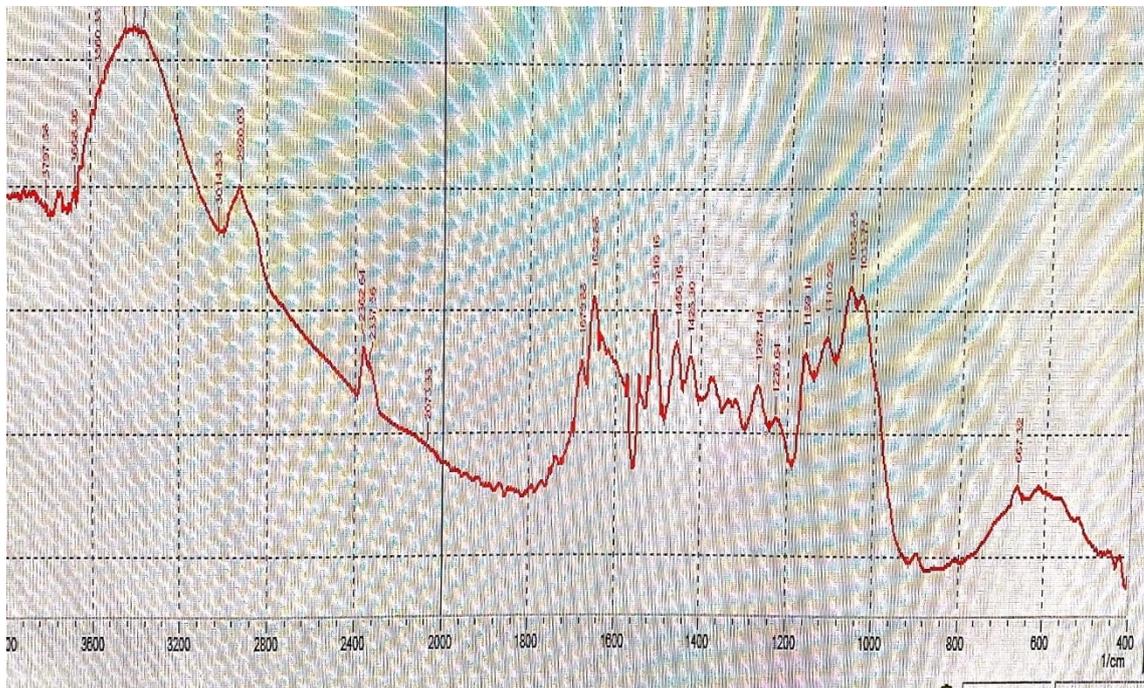


Figure 3.7: Spectre FTIR du composite.

- 3666.36 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements OH.
- 2920.03 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements C-H.
- 2362.64cm⁻¹ : bande caractéristique du double C=C.
- 1652.88 cm⁻¹ : bande caractéristique du groupement carboxylique C=O.
- 1510.16 cm⁻¹ : bande caractéristique du groupe N=O.
- 1267.14 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibration d'élongation des groupements C-O.
- 1110.92 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibration d'élongation des groupements C-O et C-C.
- 667.32 cm⁻¹ : bande caractéristique de groupe C-Br.

3.2.2 Le pH de point de charge nulle pH_{pzc}

Le graphe (figure 3.8) représente l'évolution de la charge de surface Q du composite (alginate-moringa) en fonction du pH.

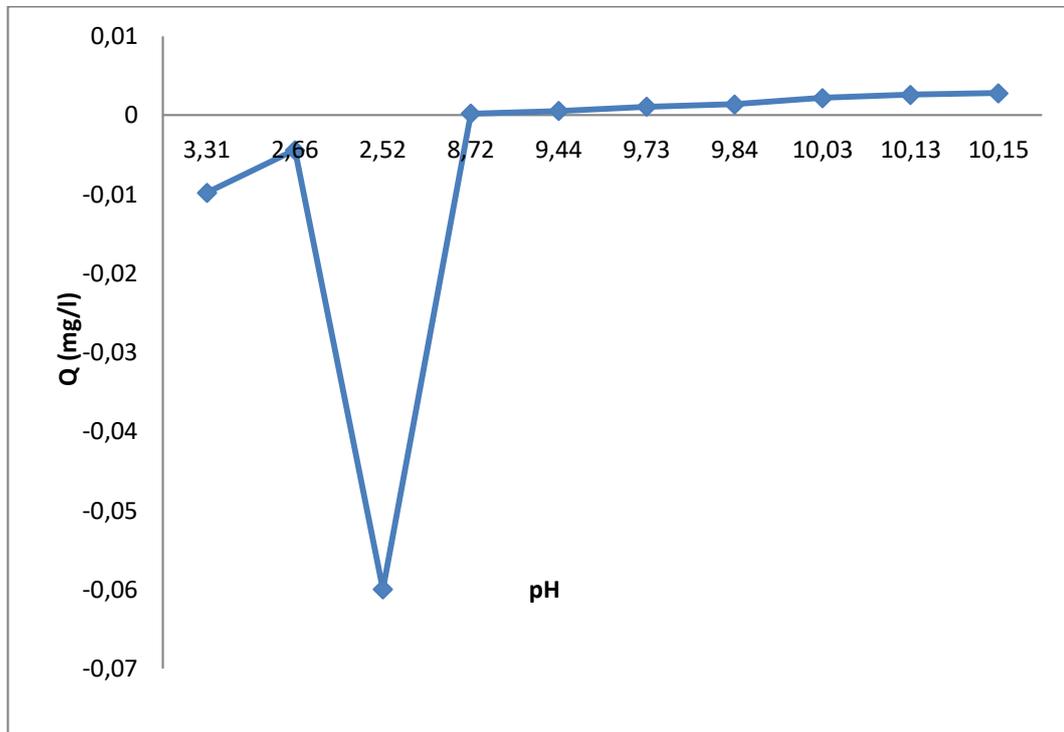


Figure 3.8 : Détermination du point de charge nulle du biosorbant (composite-moringa/alginate).

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc}, les groupements fonctionnels de surface de biosorbants seront protonés par un excès de protons H⁺ de la solution, donc la charge nette sera chargée positivement et la surface devient basique. Cependant, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc}, les groupements fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, et par conséquent la charge nette devient négative ce qui résulte l'acidification de la surface. Analysant le graphe, le pH_{pzc} du composite a été déduit de l'ordre de 8,72.

3.3. Etude de biosorption des polluants émergents sur les biosorbants

La quantification des quantités sorbées de différents polluants émergents (diclofénac, amolodipine) sur les différents biosorbants a été réalisée par un spectrophotomètre UV-VIS à des longueurs d'onde bien appropriées. Les différentes courbes d'étalonnages

sont mentionnées ci-dessous. Après les différents essais de biosorption des polluants émergents étudiés par les sorbants,

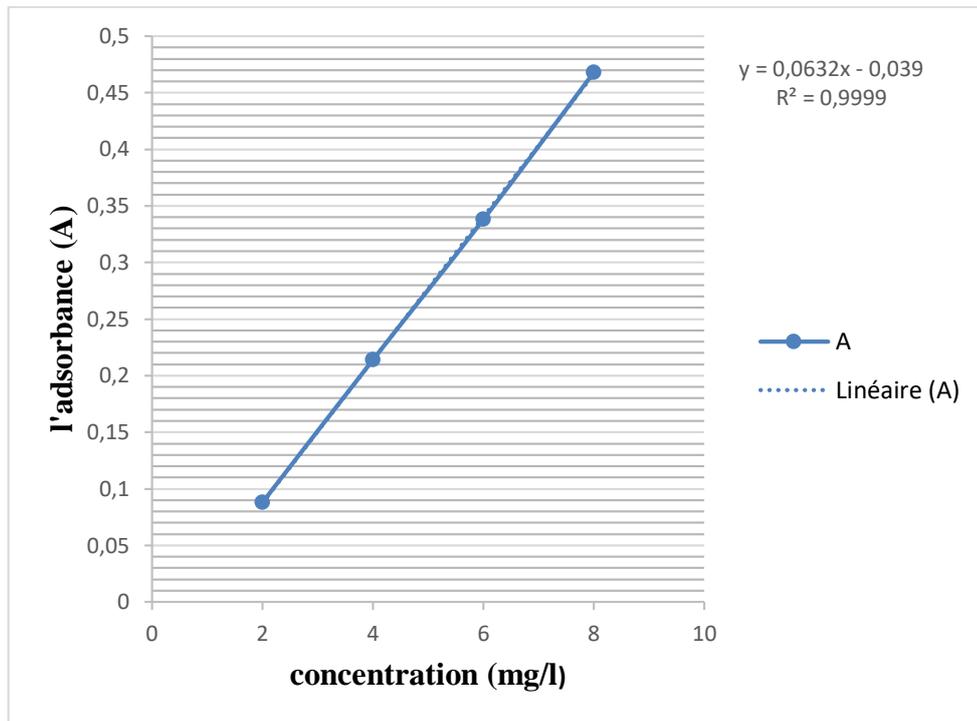


Figure 3.9 : La courbe d'étalonnage de diclofénac à 276 nm.

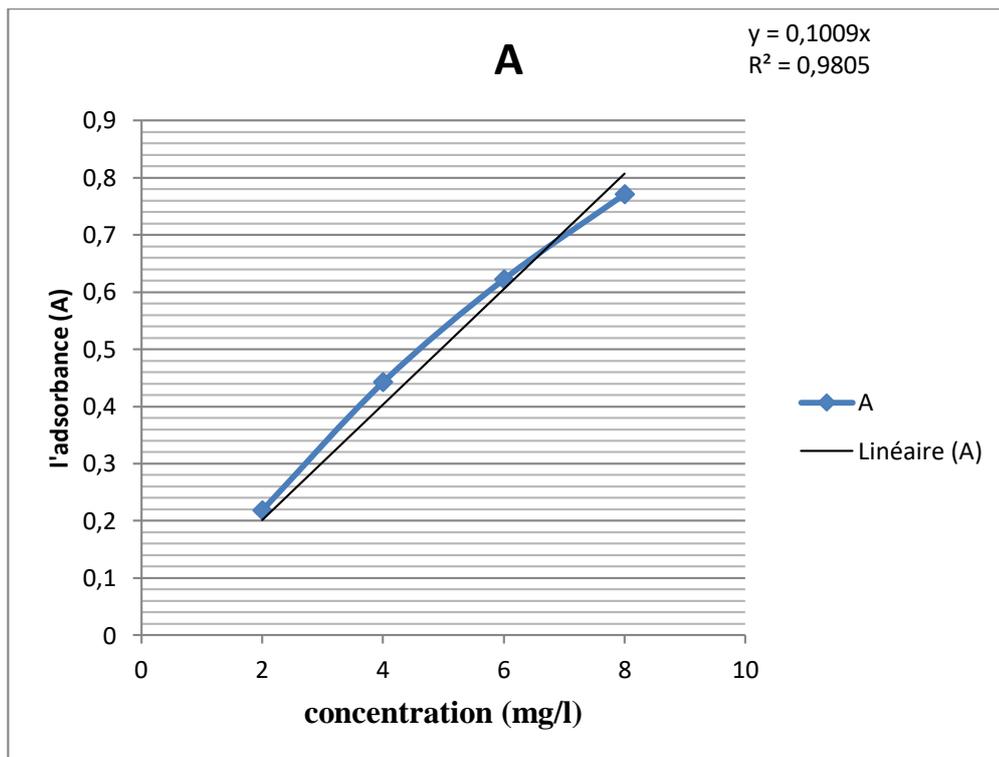


Figure 3.10 : La courbe d'étalonnage d'amolodipine à 238.5 nm.

Les résultats sont été englobés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Les résultats des essais d'adsorption pour les polluants étudiés.

Polluants	Longueur d'onde	Absorbance
Diclofénac	276	0.468
Amolodipine	238	0.771

D'après le tableau 3.1, Le diclofénac a été choisi comme sorbat pour le reste de cette étude. Afin de déterminer les conditions optimales à savoir : la masse de l'adsorbant, le temps d'équilibre, la concentration initiale et le pH de solution.

3.4. Détermination des conditions optimales

3.4.1. Effet de la granulométrie

Les résultats illustrés par figure 3.11 révèlent que les différentes granulométries de MO présentent une bonne sorption, la fraction de l'ordre inférieur à 0,1 mm a donné le meilleur rendement de sorption de l'ordre de (73.5%) et pour les autres fractions 0,1mm et 0,2mm et 0,5mm, on a enregistré les valeurs à savoir : (73.5%), (7.337%) et (28.575%) respectivement.

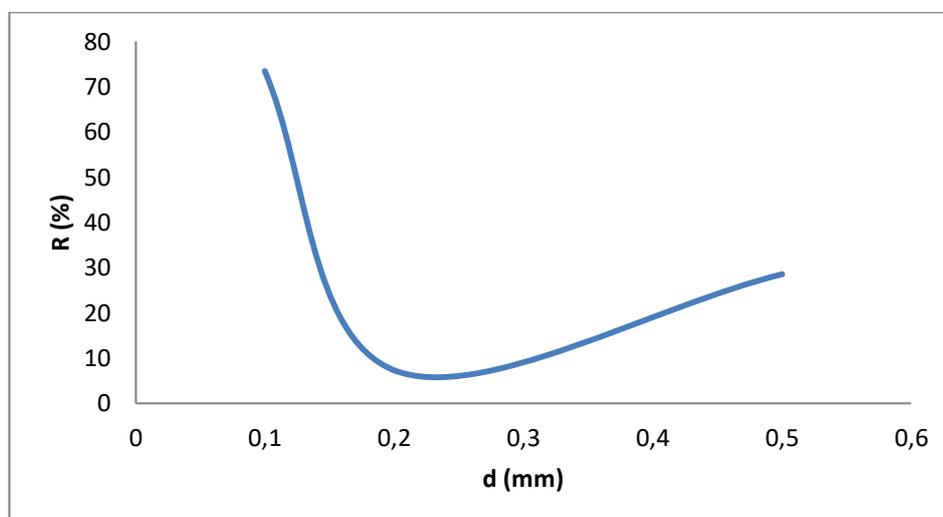


Figure 3.11 : Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de diamètre de grain de moringa (pH=6.25, t= 2h, concentration initiale=8mg/L).

3.4.2. Effet du temps de contact

Le temps de contact joue généralement un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, car il fournit des informations sur le temps nécessaire au système adsorbant-adsorbant pour atteindre le temps d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de polluant augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La figure 3.12 représente l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de polluant émergent étudié. Les courbes mettent en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une sorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbant de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant les premiers 2 heures de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début de sorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau sorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Le résultat trouvé est en parfaite accord avec les travaux [50.51].

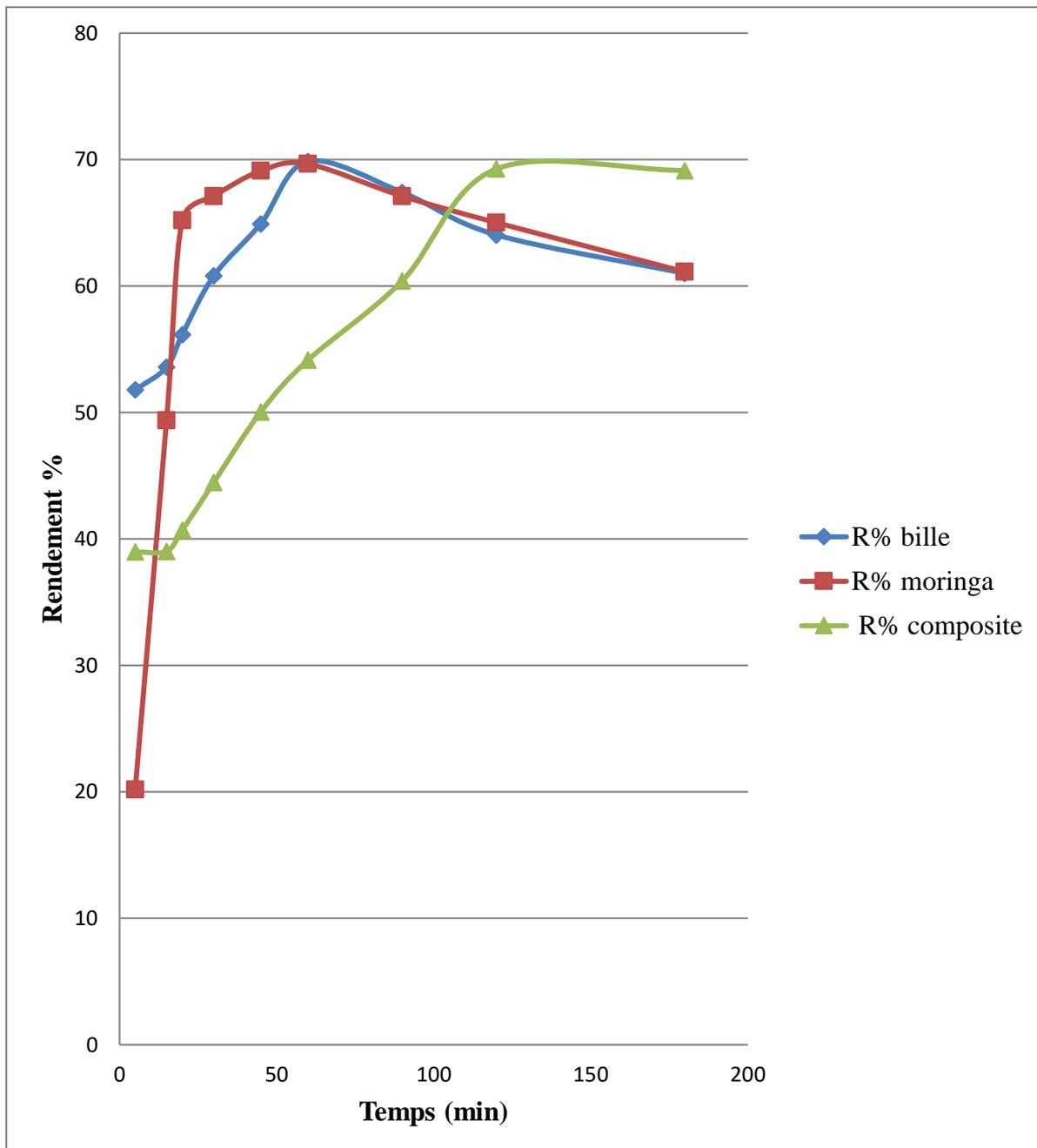


Figure 3.12 : Rendement de diclofénac en fonction de temps pour les biosorbants étudiés (pH= 6.25, C=8 mg/l)

-D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption du diclofénac sur l'adsorbant (bille d'alginate) présentés dans la figure 3.10.a la cinétique de l'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre un équilibre au bout d'une heure et le rendement d'élimination du polluant 'diclofénac' se stabilise à la valeur de 69.84%.

-Aussi pour le biosorbant(MO) la cinétique d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre un pseudo-équilibre au bout d'une heure et le rendement d'élimination se stabilise à la valeur de 69.65%. Par conséquent un temps de contact d'une heure est choisi comme optimal.

-D'autre part le temps, la cinétique d'adsorption du diclofénac sur l'adsorbant (composite) augmente avec le temps jusqu'à atteindre un pseudo-équilibre au bout de deux heures et le rendement d'élimination se stabilise à la valeur de 69.24%. Par conséquent un temps de contact de deux heures est choisi comme optimal.

3.4.3. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute les études d'adsorption, il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité de l'adsorbant pour le diclofénac, en variant le pH de 2 à 8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH désiré. Les figures ci-dessous représentent l'effet du pH sur le rendement d'élimination du polluant émergent étudié.

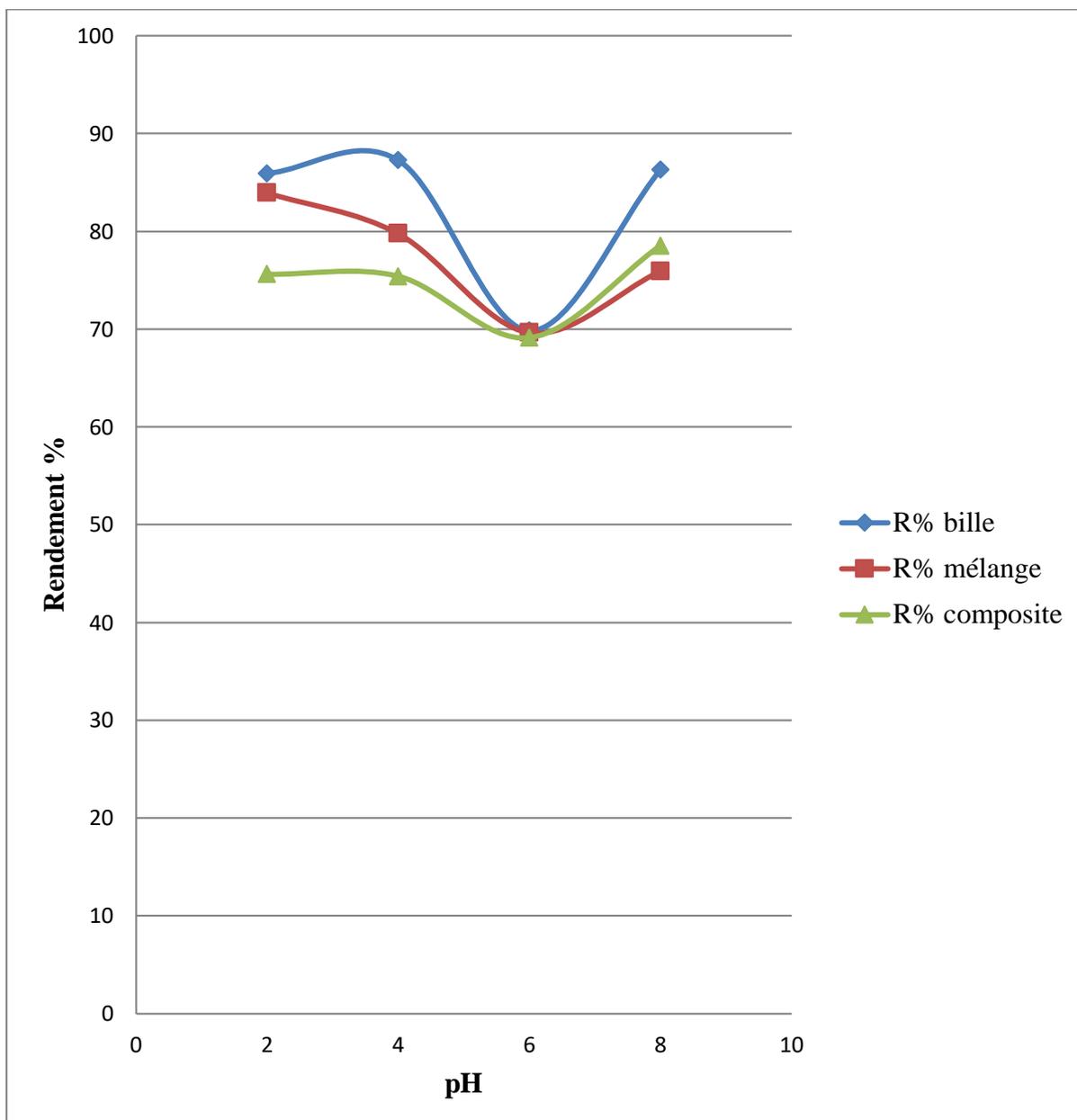


Figure 3.13: Influence de pH sur le rendement d'adsorption de diclofénac par les biosorbants étudiés (C=8mg/L).

Le pH est depuis devenu un indicateur de l'acidité lorsque le pH est inférieur à 7 le sorbant est chargé positivement, ce qui implique des interactions entre les sites chargés positivement du matériau et le polluant anionique. Par contre au pH supérieur à 7 le matériau est chargé négativement ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du polluant, c'est l'alcalinité. Les résultats trouvés sur les figures ci-dessus indiquent :

-Les billes d'alginate, le meilleur rendement d'élimination de diclofénac est de 87.28% par conséquent un pH d'ordre 4 est considéré comme étant un pH optimal,

-pour le MO le rendement enregistré est d'environ de 83.93% dans un pH d'ordre 2 qui est considéré comme optimal.

-enfin le composite, le pH ou le rendement d'élimination est parfait est de 78.53% est un pH d'ordre 4.

3.4.4 Effet de masse de sorbant

Pour examiner l'effet de la masse des sorbants sur le rendement d'élimination de diclofénac, la masse initiale de sorbant a été variée de 0.05 jusqu'au 0.3g. Les essais de sorption ont été réalisés pour un temps de 3h et une concentration initiale de diclofénac de l'ordre de 8mg/L. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 3.14.

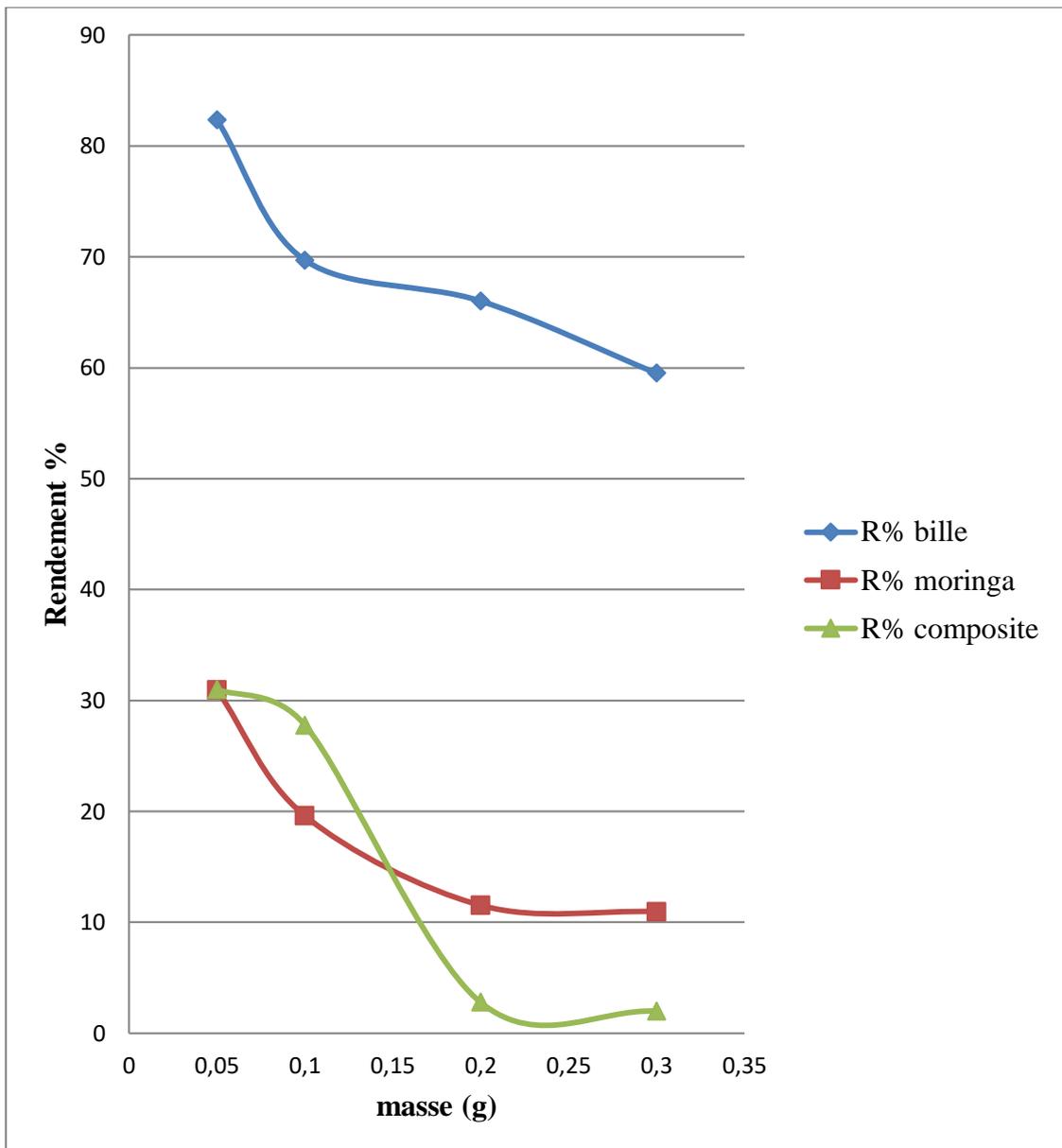


Figure 3.14: Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de masse des biosorbants étudiés (C=8mg /L).

D'après les résultats obtenus qui montrent que lorsque la masse des billes d'alginate est de 0,05g, le rendement d'élimination atteint son équilibre de 82.35%. D'autre part, lorsque la masse du MO est de 0.05 g, il a été constaté que l'allure de graphe enregistre une légère diminution par rapport le rendement de sorption. Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption. Cette même tendance a été rapportée par D. Imessaoudene [52] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire. Par conséquent une masse de 0.05g est considérée comme suffisante pour atteindre le meilleur rendement de sorption de rendement 30.95%. Le même cas pour le composite, on observe une légère diminution expliquée par l'encombrement des sites, alors une masse de 0.05g est prise comme meilleure masse pour avoir le meilleur rendement de 30.981%.

3.4.5. Effet de concentration initiale

La figure 3.16 présente l'évolution de rendement d'élimination de diclofénac sur les sorbants étudiés en fonction de la concentration initiale du sorbat. Il a été remarqué que la quantité du polluant fixé sur le biosorbant s'accroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration optimale de 8 mg/L ensuite elle décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption [52]. La concentration initiale optimale est de l'ordre de 8mg/L.

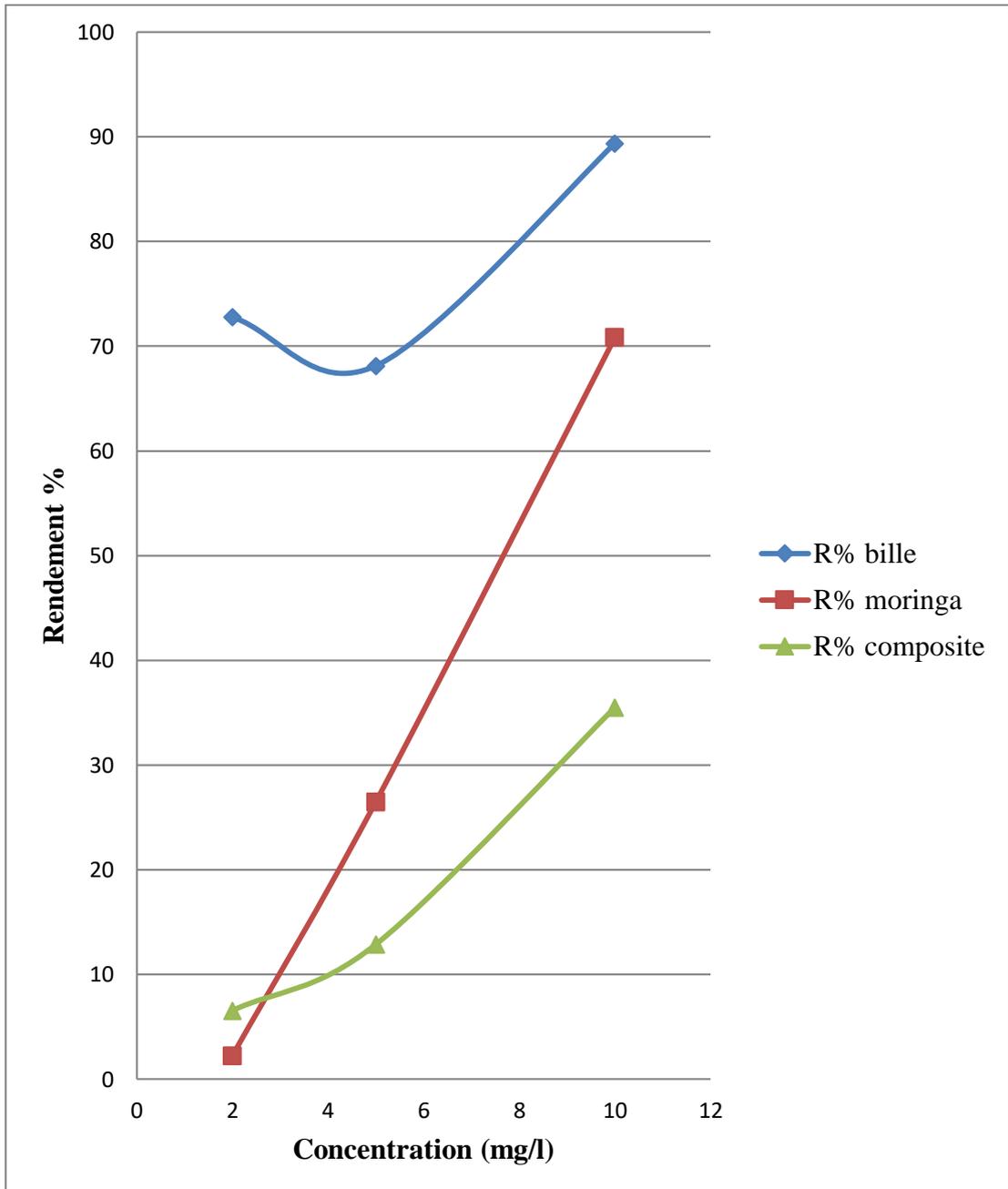


Figure 3.15 : Le rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la concentration initiale par le composite. (C=8mg/L).

3.5 Biosorption-Désorption

Des expériences de désorption ont été menées suite à une sorption des polluants dans le but de déterminer la capacité d'utilisation de biosorbant étudié. Pour cela, des expériences en batch ont été effectuées en utilisant une masse de biosorbant saturée en polluant de concentration 8mg/L (après une opération de biosorption avec un pH de 8, temps d'équilibre de 2 heures). Le sorbant saturé a été immergée dans une solution de HNO₃, de pH donné en maintenu une l'agitation en suivant l'augmentation de la concentration de diclofénac et d'amolodipine dans la solution jusqu'à un temps d'équilibre. Le procédé de désorption a été répété 3 fois afin de tester l'efficacité de biosorbant (composite) et cela à l'aide de diclofénac(1) et d'amolodipine (2).Les résultats sont englobés dans le tableau 3.2 suivant :

Tableau 7: Résultats biosorption –désorption.

Num de cycle polluants	Diclofénac (1)	Rendement de désorption (1)	Amolodipine(2)	Rendement de désorption (2)
Cycle 1	0.041	84.127%	0.092	86.41%
Cycle 2	0.09	74.405%	0.053	76.425%
Cycle 3	0.265	39.68%	0.03	58.335%

L'étude de la désorption des polluants émergents montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 39.68% pour le diclofénac et 58.335% pour l'amolodipine et cela pour 3cycles consécutifs, cet excellent résultat indique que ces biosorbants possèdent un très bon pouvoir d'élimination.

Conclusion Générale

Cette étude a été consacrée à l'élimination des polluants émergents de type pharmaceutiques par biosorption. Bien que la quantité de ces substances rejetées dans l'environnement soit faible, leurs accumulations constituent un risque potentiel pour l'homme, la faune et la flore à long terme.

Notre travail est basé sur l'utilisation des écorces de *Moringa Oleifera* et les billes d'alginate et un composite préparé pour l'élimination des polluants émergents, plusieurs essais de biosorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de plusieurs paramètres opératoires à savoir : le temps de contact, la concentration initiale du polluant en solution, la masse de biosorbant, la taille des particules et le pH. Les résultats obtenus lors de notre présente étude, nous a permis de constater les points suivants :

- Le rendement d'élimination augmente avec la diminution de la granulométrie. Une meilleure sorption a été obtenue dans le cas d'une granulométrie inférieure à 0,1mm pour le polluant (diclofénac),
- La cinétique d'adsorption de diclofénac atteint son équilibre durant 2 heures pour le composite préparé ,1h pour les billes d'alginate et 1h de poudre des écorces de MO,
- Le rendement d'élimination de diclofénac peut atteindre le maximum pour une masse des biosorbants choisis de 0.05 g,
- La sorption de diclofénac est très rapide à faible concentration jusqu'à une valeur de $C=8\text{mg/L}$,
- Le rendement d'élimination est influencé par la variation du pH, pour les billes d'alginate il a été trouvé de l'ordre de 87.28% pour un pH égal à 4, pour le MO le rendement est de 83.93% pour un pH d'ordre 2, enfin un pH d'ordre 8 pour le composite avec un rendement de 78.53%,
- L'étude de la sorption - désorption de diclofénac et l'amolodipine montre que le pourcentage d'élimination pour trois cycles de biosorption – désorption est supérieur à 39.68% et 58.335%, cet excellent résultat indique que ces biosorbant possèdent un très bon pouvoir d'élimination.

La sorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles pharmaceutique. Les écorces de *MoringaOleifera*, les billes d'alginate et le composite préparés au cours de cette étude comme des sorbants pour l'élimination des polluants émergents ont montrés des capacités de sorption intéressantes.

En perspectives, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation des sorbants étudiés avec d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), analyse élémentaire (CHNO), surface spécifique BET...etc.
- Compléter l'étude de sorption en augmentant la plage de concentration étudiée jusqu'à avoir l'équilibre et aussi en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation ...etc.

Références

- [1] Vincent. R, « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique ». Thèse de doctorat, école doctorale Chimie-Physique de paris centre spécialité :Chimie-Physique, l'université PIERRE ET MARIE CURIE, 2008.
- [2] Emilie. V, « Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau ». Le Diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université HENRI POINCARÉ - NANCY 1, 2010.
- [3] Lulu. Z, « Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'hydroxydes doubles lamellaires intégrés dans un gel d'alginate ». Thèse de doctorat, école doctorale Gay Lussac, Université de Limoges, 2016.
- [4] Bouanani. H., Kettab. A., Bensacia. N., Riahi. R., Mandi. L., NacerChabaca. M., Benziada. S., Nakib. M., Djillali. Y., Lisaneddine. A., « The Assessment and Optimization of Agricultural Reuse of Wastewater Treatment By- Products, Desal. Wat. Treat, V.203, ». 2020, 245-266.
- [5] Taoualit. N., Boutemak. K., Bensacia. N., Chemlal. S., Irriri. S., D-E Hadj-Boussaad « Extraction and Transport of Methylene Blue Dye through a Plasticized Liquid Membrane containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier : Parametric Study », Chemical Engineering Transactions, V.82,2020,349-354.
- [6] Imessaoudene. D., Bensacia. N., Chenoufi. F., « Removal of cobalt(II) from aqueous solution by spent green tealeaves ». Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2020) 324 :1245–1253.
- [7] Aroun. I., Bensacia. N., Seffah. K., Benyahia. S., « Kinetic and Equilibrium Studies of Salicylic acid Adsorption from Contaminated Water by (Alginate/ Chitosan/ Cobalt ferrite) Nanocomposites », Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 5 (3) 2019 1055-1061.
- [8] Defarges.T, Guerbet M, Massol J, « Impact des médicaments sur l'environnement : étatdes lieux, évaluation des risques, communication », article de toxicologie environnementale,66 (4) p 335–340, (2011).
- [9] Définitions et propriétés des bio-polymères, extrait du site internet Techniques de l'ingénieur, consulté en Avril 2022.

- [10] Mokrani. N, «préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane» , mémoire de Master, université M'Hamed Bougara,Boumerdes (Algérie),2013.
- [11] Surjithkumarkumaran, Manik Chopra, Eunoah, Hyo-jick Choi (2020) polymer science and nanotechnology, Canada.
- [12] Polysaccharides : définitions, explications, extrait du site internet Aquaportail, consulté enAvril 2022.
- [13] Les polysaccharides : que sont-ils et à quoi servent-ils, extrait du site internet Agrovin ,consulté en Avril 2022.
- [14] Alginate : définition, explications, extrait du site internet Aquaportail, consulté en Mai2022.
- [15] Les polysaccharides d'algues : Les alginates extrait du site internet Savoir consulté enMai 2022.
- [16] Djebari N, Boukhalfa N, Boutahala M, « Les alginates et leurs applications en ingenierie : Application à la construction d'un biomateriau », Polysaccharides de plantes demilieus arides (POLYSAC 2017), séminaire international, ouargla,2017.
- [17] Les polysaccharides d'algues : Les alginates : les alginates extrait du site Savoir, consultéen Mai 2022.
- [18] Propriétés d'Alginates, extrait du site internet lsbu.ac.uk consulté en Juin 2022.
- [19] Alginates, extrait du site internet polymere.wikibis, consulté en Juin 2022.
- [20] Alginates, principe de gélification, et extraction de l'Alginates à partir du site vanilomordpress, consulté en Juin 2022.
- [21] Algues les utilisations industrielles, extrait du site Agrofertel, consulté en Juin 2022.
- [22] Abderrezak,N et Alim,A, « MoringaOleifera : Propriétés bioactives et utilisations »,mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme master, université de BouiraAlgérie ,2020.
- [23] MoringaOleifera, arbre, vie, extrait du site internet jardinage. lemonde consulté en Juin2022 .
- [24] Mashela. W, « Growth of Moringa (MoringaOleifera) seedlings in calcareous, clayey and sandy soils relative to loamy soil Green biotechnologies research centre of

excellence », University of Limpopo, Afrean Journal of agricultural Research Vol.12(50), pp.2017.

[25] Odee.D, 1998, « MoringaoléiferaLam », cité le 15/07/2003 sur www.alliance.org.

[26] Au pays des piments, extrait du site internet extrait du site internet Au Pays des Piments, consulté en 2020.

[27] Séchées gousses de moringa et les graines sur cilice, seed arbre de radis de cheval, extrait du site internet 123RF, consulté en 2022.

[28] Graines de Moringa : solution naturelle pour purifier l'eau, extrait du site internet lecaninole, consulté en 2022.

[29] Le moringaoleifera, la plante aux 300 bienfaits, extrait du site internet The passion consulté en avril 2022.

[30] Polluants émergents, extrait du site wikhydro.developpement-durable.gouv, consulté en juin 2022.

[31] Alerte sur les résidus des médicaments qui contaminent sol et eaux, extrait du site internetconsoglobe, consulté en avril 2022.

[32] Djemai. C., Boukrouk. A, « Contribution à l'étude de l'élimination de polluants émergents de type pharmaceutiques par adsorption ». Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master, Université Mohammed SeddikBenyahia, Jijel(Algérie),2020.

[33] FilipaAleksandrova. V., « Vers un procédé fenton heterogene pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.

[34] Hebert.T, « Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic Environments a review of recent research data », Toxicol.lett.2002.

[35] Frank - Andreas. W., Tim aus der. B., Axel.B., Alexander.C., Gregor.G., Silke.H., Ina.E., Arne.H., Anette.K., Johanna. R., Juliane.K., Hans-Christian.S, « Les produits pharmaceutiques dans l'environnement-perspective à l'échelle mondiale. Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICM », Rapport de ministère fédéral de l'environnement, de la protection de la nature, de la construction et de la sûreté nucléaire,Allemagne, 2014.

[36] « Les risques des effets sur l'environnement des produits pharmaceutiques et des médicaments », extrait de site internet Green Facts, consulté en juin 2020.

- [37] Olivier. P, « La pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques, une menace dont on commence seulement à prendre la mesure », 2008.
- [38] Medjdoub.F, “Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents Types d'adsorbants Naturels,” Thèse de Doctorat en génie de l'environnement, Université de Boumerdes, (2018).
- [39] MohamedMhidi.M ,AmazighK.Kheireddine, « Etude des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta », Mémoire de Master en Chimie Inorganique et Environnement; Université de Saida, Algérie ,(2017).
- [40] Zhao.L et al., macroporous alginate ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors, journalofthe Taiwan Institute of chemical Engineers (2017).
- [41] International Journal of Biological Macromolecules 189 (2021) 432–442.
- [42]Arkaù.F,Kalam.N, « Modélisation du procédé d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif via les plans d'expériences », Mémoire de Master en Génie chimique, Université Bouira,Algérie,(2018).
- [43]Guennoun.I, « Dosage d'un principe actif dans un médicament par techniques chromatographique (HPLC) et spectroscopique (UV-visible) »,Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, (2017).
- [44]https://fr.abcdef.wiki/wiki/Point_of_zero_charge
- [45] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00012139/document>
- [46]Travaux dirigés (TP) par le professeur Boras.
- [47]Khazri.H, « Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study, Appl Water Sci, » 7 (3031–3040), (2017).
- [48]Habibi.A, « Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin, Microporous and Mesoporous Materials », 268293-302, (2018).
- [49]Benettayeb A ; « Fonctionnalisation de divers adsorbants avec des fonctions amines : Elimination de contaminants métalliques » ; thèse de doctorat ; USTO Mohamed Boudiaf ; 2017/2018.

[50]Mboul.M. « Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers, (2012).

[51]Boukhalifa.N, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac», Mémoire de Magister, Université de Sétif,(2014).

[52]Imessaoudene.D, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", Thèse de Doctorat, Université de Médéa, (2014).