

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 DES
ADSORBANTS A BASE DE COBALT FERRITE
ET D' (ALGINATE MODIFIE/CHITOSANE/
COBALT FERRITE).**

Présentés par :

CHOUMANE Iméne

ABDELLAOUI Nabila

Encadré par :

Dr. BENSACIA Nabila

Année universitaire 2018/2019

 **Dédicaces** ... 

A mon père Mohamed.

A ma chère mère Fatima.

A mes sœurs : Ibtissem Et Manel.

A mon frère :saber.

A mon grand père et mes grandes mères.

A mes oncles et mes tantes.

Ainsi toute la famille Abdellaoui et Saïd.

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

A tous mes amis Fatima, Lydia, Souad, yasmine.

A tous ceux qui me sont chers.

Et toute la promotion 2018-2019 génie de l'environnement.

Nabila

*D*édicaces

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

A ma mère, à ma chère grande mère et à mon père qui m'ont entouré de leur amour, leurs sacrifices, leur protection durant toute la durée de mes études.

Ainsi toute la famille : choumane et bergouge .

A mes sœurs : Zahra et salsabile

A mon frères : Mohamed

A tous mes amis : fatima , lydai, yasmine, chicha, souad et mon binôme et ma chérie nabila

Et toute la promotion 2018-2019 génie de l'environnement.

IMENE

Remerciements

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

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

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

***NOUS** remercie nos très chers parents, la lumière de notre vie, pour leurs tendresses, leurs Encouragements.*

*On tiens tout particulièrement à exprimer remerciements **M^r Morad**, ingénieur du laboratoire de cinétique, pour son aide, ses conseil et son encouragements.*

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.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تخليق مواد امتزاز الفريت بالكوبالت وحدها وفريت الكوبالت / الجينات / الشيتوزان المعدلة. وقد تميز هذان الأخيران عن طريق FTIR، pH، وتحديد pzc و DRX. تم إجراء اختبارات امتزاز حمض الأسيتيل الساليسيليك على اثنين من المواد الماصة التي تم تصنيعها عند درجة حرارة تساوي 25 °C ، عند درجة حموضة تساوي 6 ، وكتلة 100 ملغ من أجل أول الممتزات و 50 ملغ للامتصاص الثاني مع نفس التركيز من 10 ملغ / لتر. في ظل هذه الظروف، وُجد أن سعة الامتصاص تبلغ 4.79 ملغم / جم تقابل وقت توازن قدره 60 دقيقة بالنسبة لفريت الكوبالت وللمادة الممتصة الثانية بسعة 4.65 ملغم / جم في المرة الواحدة. رصيد 90 دقيقة. تتم كتابة حركية الامتزاز بشكل صحيح بواسطة النموذج الحركي للترتيب الثاني الزائف. نمذجة متساوي الحرارة الامتزاز هو في اتفاق مع نموذج Langmuir الذي يمثل أفضل نمذجة مع $R^2 = 0.99$

الكلمات المفتاحية: الامتزاز - فريت الكوبالت - الجينات - الشيتوزان - حمض الصفصاف

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la synthèse des adsorbants cobalt ferrite seul et l'(Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite). Ces deux dernier ont été caractérisés par FTIR, détermination de pH_{pzc} et DRX. Les essais d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les deux adsorbants synthétisés ont été effectués à une température égale à 25°C⁰ , à un pH égal à 6, une masse de 100 mg pour le premier adsorbant et 50 mg pour la deuxième adsorbant avec mêmes concentration de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 4.79 mg/g qui correspond à un temps d'équilibre de 60 min pour le cobalt ferrite et pour le deuxième adsorbant de capacité 4.65mg/g à un temps d'équilibre de 90 min. La cinétique d'adsorption est correctement d'écrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption est en accord avec le modèle de Langmuir qui représente mieux la modélisation avec un $R^2 = 0.99$.

Mots clés : Adsorption - Cobalt ferrite- Alginate - Chitosane - Acide acétylsalicylique.

Abstract

The main objective of this study is the synthesis of cobalt ferrite adsorbents alone and cobalt ferrite / modified alginate / chitosane. These last two were characterized by FTIR, determination of pH_{pzc} and DRX. The adsorption tests of acetylsalicylic acid on both synthesized adsorbents were performed at temperature equal to 25°C, to a pH of 6, a weight of 100 mg for the first adsorbent and 50 mg for the second adsorbent with the same concentration of 10 mg / L. Under these conditions, the adsorption capacity was found in the order of 4.79 mg / g which corresponds to an equilibrium time of 60 min to cobalt ferrite and the second adsorbent capacity of 4.65 mg / g at one time. The balance of 60 min. The kinetics of adsorption is correctly written by the kinetic model of the pseudo second order. The modeling of the adsorption isotherms is in agreement with the Langmuir model which better represents the modelization with a $R^2 = 0,99$

key words : Adsorption-cobalt ferrite-alginate-chitosane- Acetylsalicylic acid.

Introduction

Avec le développement rapide et la croissance de l'industrie, la contamination de l'eau par la présence des polluants émergents est devenue un problème environnemental majeur, et a suscité de nombreuses inquiétudes dans la communauté internationale.

Ainsi, il est nécessaire de rechercher de nouveaux procédés efficaces afin de traiter les problèmes des eaux usées. Il existe de nombreuses procédés pour éliminer ces polluants dans l'eau, y compris : la filtration membranaire, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption..... etc. [1,2]. Cependant, cette dernière est considérée comme l'un des procédés les plus efficaces et les plus attrayants qui possède une efficacité d'élimination élevée par rapport à ces technologies classiques.

L'utilisation de biomatériaux autant qu'biosorbant tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de leur production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale. Les polysaccharides font partie de cette famille et sont capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques, a reformuler préalable, par phénomène d'adsorption.

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé [3]. En général pour une utilisation dans le traitement des eaux polluées. La structure particulière de ce dernier est caractérisée par la présence des groupements amines et des groupements acétamides, auxquels ils convient également d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui lui confèrent un fort caractère, à la fois hydrophile et très réactif.

L'alginate est un biopolymère « polyvalent » très utilisé en industrie car il possède de nombreuses propriétés: épaississant, stabilisant, gélifiant et filmogène[4].dans demain d'environnement l'alginate est utilisée comme support adsorbant se forme des billes gélifiées ou composite (alginate/adsorbant en poudre)[5].pour les traitement des eaux usées . Les ferrites magnétiques ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux [6]. En raison de leur potentiel d'applications technologiques et grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes.

L'objet de cette étude concerne la préparation et caractérisation d'un matériau adsorbant à base de bio polymères (citosane/alginate) /cobalt ferrite et sont l'utilisation d'élimination des polluants émergents à partir des eaux usées.

Le présent manuscrit est entamé par cette présente introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les polluants émergents et quelques études qui ont été faites sur ces derniers, une autre partie sur les ferrites magnétiques ainsi que les différents travaux réalisés et une dernière sur les polysaccharides utilisés dans ce travail.

Le deuxième chapitre, englobe les différents protocoles de synthèse des adsorbants étudiés ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. La fin du chapitre est dédiée à l'adsorption de l'acide acétylsalicylique et l'étude de désorption de ce dernier.

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

Et pour clôturer le travail, une conclusion générale rassemblant les résultats de cette étude avec des propositions de quelques perspectives.

Sommaire

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviation

Introduction générale

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Polluants Emergents.....	3
I.1. Généralités sur les polluants émergents.....	3
I.1.2. Généralités sur les molécules pharmaceutiques.....	4
I.1.2.1. Généralités et définitions.....	4
I.1.2.2. Importance de la problématique	5
I.1.2.3. Présence des médicaments dans les eaux.....	6
I.1.2.4. Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux.....	7
I.1.2.5. Principaux types de polluants et leur toxicité.....	8
I.1.3. Travaux réalisés sur les polluants émergents.....	9
I.2. Généralité sur les cobalts ferrites.....	9
I.2.1. La structure spinelle.....	10
I.2.2. Spinelles directs et inverses.....	11
I.2.3. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle	13
I.2.3.1. Propriétés électriques	13
I.2.3.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles	14
I.2.3.3. Moment à saturation des ferrites spinelles.....	14
I.2.4. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle.....	15
I.2.5. Propriétés magnétiques.....	16
I.3. Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux.....	16
I.4. Les Polysaccharides (Alginate et Chitosane).....	17
I.4.1. L'alginate.....	17
I.4.2. Source de l'alginate.....	17
I.4.3. Le traitement de l'alginate.....	18
I.4.4. Composition chimique de l'alginate.....	19
I.4.5. Principales applications des alginates.....	19

I.5. Le chitosane.....	20
I.5.1. La chitine.....	20
I.5.2. Source de chitosane	21
I.5.3. Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	21
I.5.3.1. Degré de désacétylation.....	21
I.5.3.2. Masse moléculaire.....	21
I.5.3.3. Cristallinité.....	22
I.5.3.4. Viscosité.....	22
I.5.3.5. Flexibilité.....	22
I.5.3.6. Solubilité.....	22
I.5.4. Procédés d'obtention du chitosane.....	23
I.5.5. Applications du chitosane.....	23

Chapitre II **Partie expérimentales**

II.1. Introduction	25
II.2. Les produits	25
II.3. Préparation des adsorbants	25
II.3.1. Synthèse du cobalt ferrite.....	25
II.3.2. Préparation des alginates modifiés	26
II.3.3. préparation de chitosan.....	26
II.3.4. Préparation de (Alginates modifié /Chitosane/Cobalt ferrites)	26
II.4. Caractérisation des adsorbants.....	27
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	27
II.4.2. Détermination de pH _{pzc}	27
II.4.3. Diffractomètre Rayons X (DRX).....	28
II.5. Adsorption de polluant émergent.....	29
II.5.1. Présentation du polluant	29
II.5.1.1. Acide Acétylsalicylique (l'aspirine)	29
II.5.2. Synthèse de l'acide acétylsalicylique.....	30
II.6. préparation des solutions et analyse du polluant.....	32

Liste des abréviations

USGS: united States geological survey.

MNU : Médicaments Non Utilisés.

DASRI : Déchets d'Activité de Soins à Risque Infectieux.

DASV : Déchets d'Activité de Soins Vétérinaires.

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

Hz : Heinrich hertz.

GHz : gigahertz.

$MgAl_2O_4$: Le spinelle est l'organe d'aluminium et de magnésium.

$CoFe_2O_4$: les ferrites de cobalt.

$NiFe_2O_4$: nickel ferrites.

$CuFe_2O_4$: cuivre ferrites.

$MgFe_2O_4$: magnesium fluoride.

RC : un rayon critique.

DD : Le degré de désacétylation .

SEC: chromatographie d'exclusion stérique.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy.

Liste des symboles

t : Temps (min).

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

K_2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($g\ mol^{-1}min^{-1}$).

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.

pH : Potentiel hydrogène.

P_{zc} : Point de charge nulle.

C_0 : Concentration initiale (mg /L).

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

V : Volume de la solution (L).

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

λ_{max} : Longueur d'onde au maximum d'absorption (nm).

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

T : Température en kelvin.

Q_S : Charge de surface (mol.g⁻¹).

Q_e : Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

Q_t : Quantité adsorbée de polluant à l'instant t (mg.g).

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

Q_{totale} : Quantité adsorbée totale (mg.g⁻¹).

C_a : Concentration d'acide (mol.L⁻¹).

C_b : Concentration de base (mol.L⁻¹).

Q_{th} : Quantité adsorbée théorique calculée d'après le modèle d'adsorption (mg.g⁻¹).

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale (mg.g⁻¹).

R : Taux d'élimination (%).

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines	8
Tableau I.2 : Données cristallographiques des ferrites de cobalt.....	13
Tableau I.3. Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.....	14
Tableau I.4. Quelques applications et propriétés de chitosane.....	24

Chapitre II

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques d'acide acétylsalicylique.....	30
Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour le Cobalt ferrite à différentes valeurs de temps.....	33
Tableau II.3. Condition opératoires utilisées pour (Alginates modifié /Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de temps.....	33
Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour le cobalt ferrite à différentes valeurs de masse.....	34
Tableau II.5. Conditions opératoires utilisées pour (Alginate modifié/Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de masse.....	34
Tableau II.6. Conditions opératoires utilisées pour cobalt ferrite à différentes valeurs de pH.....	35
Tableau II.7. Conditions opératoires utilisées pour (Alginate modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite à différentes valeurs de pH.....	35
Tableau II.8. Conditions opératoires utilisées pour le cobalt ferrite à différentes valeurs de concentration.....	35
Tableau II.9. Conditions opératoires utilisées pour (Alginate modifié /Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de concentration.....	36

Chapitre III

Tableau III.1: Conditions opératoires pour les différents paramètres d'adsorption étudiés.....	44
Tableau III. 2. Valeurs des coefficients de corrélation des différentes modèles étudiés.....	54
Tableau III.3. Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.....	56

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Nombre de molécules détectées par famille chimique, campagne USGS 2002.....	4
Figure I.2. Répartition par année, sur les 20 dernières années, du nombre d'articles scientifiques publiés sur la contamination de l'environnement par les molécules pharmaceutiques.....	5
Figure.I.3 :Sources possibles de la présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.....	7
Figure I.4 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$	10
Figure I.5 : Structure spinelle.....	11
Figure I.6. Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.....	11
Figure I.7. Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.....	12
Figure I.8 : Le fer dans une structure spinelle.....	12
Figure I.9. Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.....	15
Figure I.10. Les algues brunes.....	18
Figure I.11. Structure de composition chimique d'alginate.....	19
Figure I.12: Structures chimiques a: Cellulose, b:Chitine, c: Chitosane.....	20
Figure I.13. Source de chitosane.....	21
Figure I.14 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane.....	23

Chapitre II

Figure II.1. Montage expérimental.....	26
Figure II.2. Structure chimique de l'acide acétylsalicylique (l'aspirine).....	29
Figure II.3. Montage expérimental pour la préparation de l'acide acétylsalicylique.....	30
Figure II. 4. Refroidissement de l'acide l'acétylsalicylique.....	31
Figure II.5. Précipitation de l'acide l'acétylsalicylique	31
Figure II. 6. Acide acétylsalicylique obtenu.....	31
Figure II.7.Détermination du point de fusion.....	31
Figure II. 8. Courbe d'étalonnage de l'acide l'acétylsalicylique	32

Chapitre III

Figure III.2. Les adsorbants synthétisés.....	38
Figure III.2. Détermination du point de charge nulle (pHpzc) d' (Alginate modifié/chitosane/cobalt ferrite).....	39
Figure III.3. Détermination du point de charge nulle (pHpzc) de cobalt ferrite.....	40
Figure III.4. Diffractogramme des rayons X de cobalt ferrite.....	40
Figure III.5. Diffractogramme des rayons X d'adsorbant (Alginate modifié/chitosane/cobalt ferrite).....	41
Figure III.6. Spectre FTIR cobalt ferrite.....	42
Figure III.7. Spectre FTIR de l' (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite).....	43
Figure III.8. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite) en fonction de temps.....	45
Figure III.9. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de temps.....	45
La Figure III.10. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique en fonction de masse de l'adsorbant l' (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite).....	46
La Figure III.11. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique en fonction de masse sur l'adsorbant cobalt ferrite	47
La Figure III.12. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite) en fonction de Ph.....	48
La Figure III.13. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de Ph.....	48
Figure III.14. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) en fonction de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.....	50
Figure III.15. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.....	50
Figure III.16. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'acide acétylsalicylique.....	52
Figure III.17. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les deux adsorbants.....	53
Figure III.18. Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.....	55

Figure III.19. Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide
Acétylsalicylique.....55

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1. Polluants Emergents

I.1.Généralités sur les polluants émergents

Ce terme assez générique regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. Il s'agit bien souvent des molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchées et pour lesquelles les données sont rares. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés certains stéroïdes, des médicaments soumis ou non à des prescriptions médicale (Antibiotiques, hormones) a usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques (composés du nonyl- et octyl-phénol), des désinfectants, des retardateurs de flamme, des antioxydants, les nanoparticules, etc. La plupart de ces substances identifiées sont connues ou suspectées pour avoir des effets sur les fonctions endocriniennes et posent donc des problèmes vis-à-vis de la santé humaine ou des écosystèmes [7].

On dénombre 3 sortes de substances émergentes :

1. Les substances pharmaceutiques et les produits de soins corporels, incluant leurs résidus.
2. Les produits chimiques domestiques et industriels.
3. Les produits de dégradation des substances pharmaceutiques, domestiques et industrielles.

Aucun chiffre officiel n'a été établi aujourd'hui mais des campagnes européennes ou nationales[8] sont mises en œuvre dans le but de recenser un maximum de nouvelles substances répondant aux critères des polluants émergents. L'étude de l'institut de recherche en géoscience américain (USGS) a ainsi pu mettre en avant la présence de 82 nouveaux composés dans des eaux résiduaires, la figure ci dessous montre l'évolution des molécules détectées par famille.

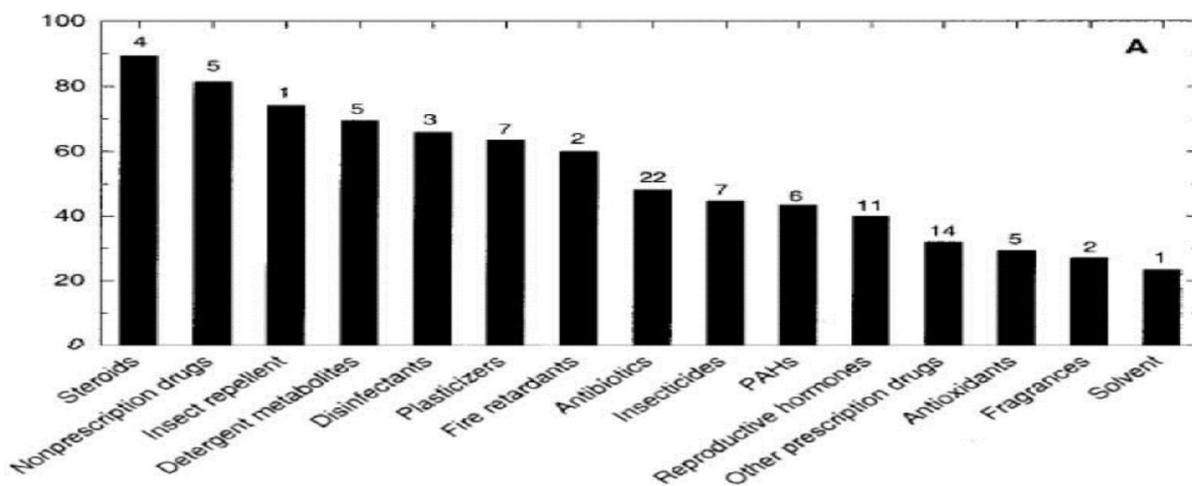


Figure I.1. Nombre de molécules détectées par famille chimique, campagne USGS 2002

I.1.1. Généralités sur les molécules pharmaceutiques

I.1.1.1. Généralités et définitions

Dans le langage courant, pour parler de quelque chose qui soigne, le terme de « médicament » est employé. Un médicament est « une substance active utilisée pour traiter une affection, une manifestation morbide » (Grand Robert de la langue française). Dans la directive européenne, un médicament est défini comme « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines » ; ou encore comme « toute substance ou composition pouvant être administrée à l'homme en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier des fonctions physiologiques chez l'homme » (Commission Européenne, 2001). Ces définitions sont également applicables aux médicaments vétérinaires qui sont administrés aux animaux (Commission Européenne, 2001)

Dans la pratique, les médicaments peuvent être fabriqués par différents laboratoires. Ils portent alors un nom différent bien qu'ils contiennent la même substance dite « matière active » ou « principe actif ». C'est cette dernière qui est responsable des propriétés pharmacologiques du médicament et c'est cette molécule chimique qui est étudiée lorsque sont mises en œuvre à des analyses chimiques pour observer la contamination de l'environnement. On emploie alors le terme de « molécules pharmaceutiques » plutôt que celui de médicaments [9].

I.1.1.2. Importance de la problématique

Suite à l'émergence d'outils analytiques capables de détecter des molécules présentes à l'état de traces et suite à la mise en évidence d'effets biologiques liés à la présence de ces mêmes molécules, un nouveau groupe de polluants, appelé les contaminants émergents, a été reconnu. Les molécules pharmaceutiques font partie de ce groupe. Elles sont considérées comme des contaminants de l'environnement depuis une trentaine d'années environ. Cependant, cette problématique n'a réellement pris de l'ampleur qu'au cours de la dernière décennie si on en juge par le nombre croissant d'articles scientifiques publiés sur ce sujet (Figure I.2).

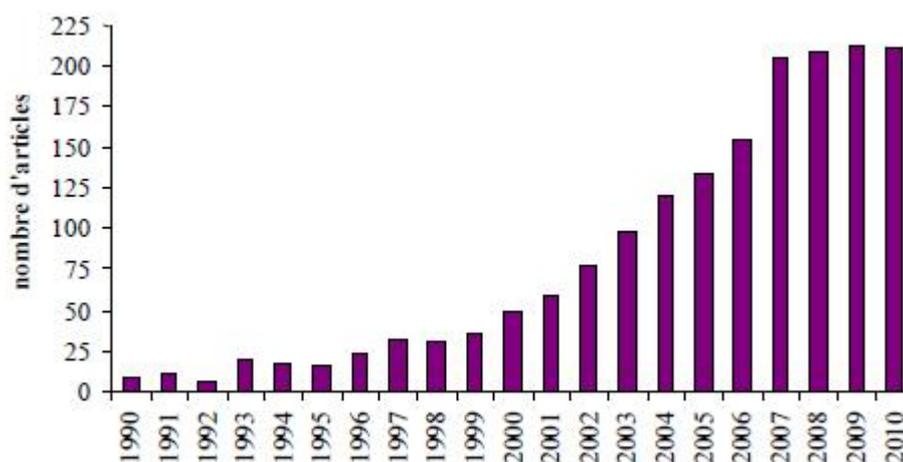


Figure I.2. Répartition par année, sur les 20 dernières années, du nombre d'articles scientifiques publiés sur la contamination de l'environnement par les molécules pharmaceutiques [9].

I.1.1.3. Présence des médicaments dans les eaux

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux, notamment via les effluents hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires). De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines ou les fèces, peuvent aussi être considérés comme micropolluants.

Plusieurs termes permettent de désigner les déchets provenant du cycle de fabrication/utilisation des produits pharmaceutiques à savoir:

MNU – Médicaments Non Utilisés (MNU)

Ce sont des médicaments à usage humain qui ont été dispensés en officine et incomplètement utilisés. Ce sont des produits à base de substances chimiques actives qui peuvent être potentiellement dangereuses s'ils sont déversés dans le réseau d'eaux usées ou dans la nature ou éventuellement par certains modes de traitement. Ils ne font cependant pas partie des déchets dangereux (mis à part pour les médicaments anticancéreux).

Chaque année, plusieurs dizaines de milliers de tonnes de médicaments ne sont pas utilisés, du fait de l'arrêt du traitement médical ou du dépassement de la date de péremption du médicament. Le gisement annuel total de MNU est difficile à estimer mais il a été évalué à 13 275 tonnes pour l'année 2009 via une collecte menée par l'organisme CYCLAMED (MEDDTL, fév.2011 ; ADEME, 2009) [10].

Déchets d'Activité de Soins à Risque Infectieux (DASRI)

Les DASRI sont des déchets qui présentent un risque infectieux du fait qu'ils contiennent des micro-organismes dont on a de bonnes raisons de croire qu'en raison de leur nature, de leur quantité ou de leur métabolisme, ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants. Par ailleurs, sont assimilables aux DASRI, les déchets issus des activités d'enseignement, de recherche et de production industrielle dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire ainsi que ceux issus des activités de thanatopraxie.

Déchets d'Activité de Soins Vétérinaires (DASV)

Les DASV peuvent être produits au niveau d'exploitations agricoles d'élevage, de centres équestres, à la suite de soins réalisés sur des animaux par l'exploitant lui-même. Ils regroupent des MNU et des DASRI.

I.1.1. 4. Sources des 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 [10].

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 I.3).

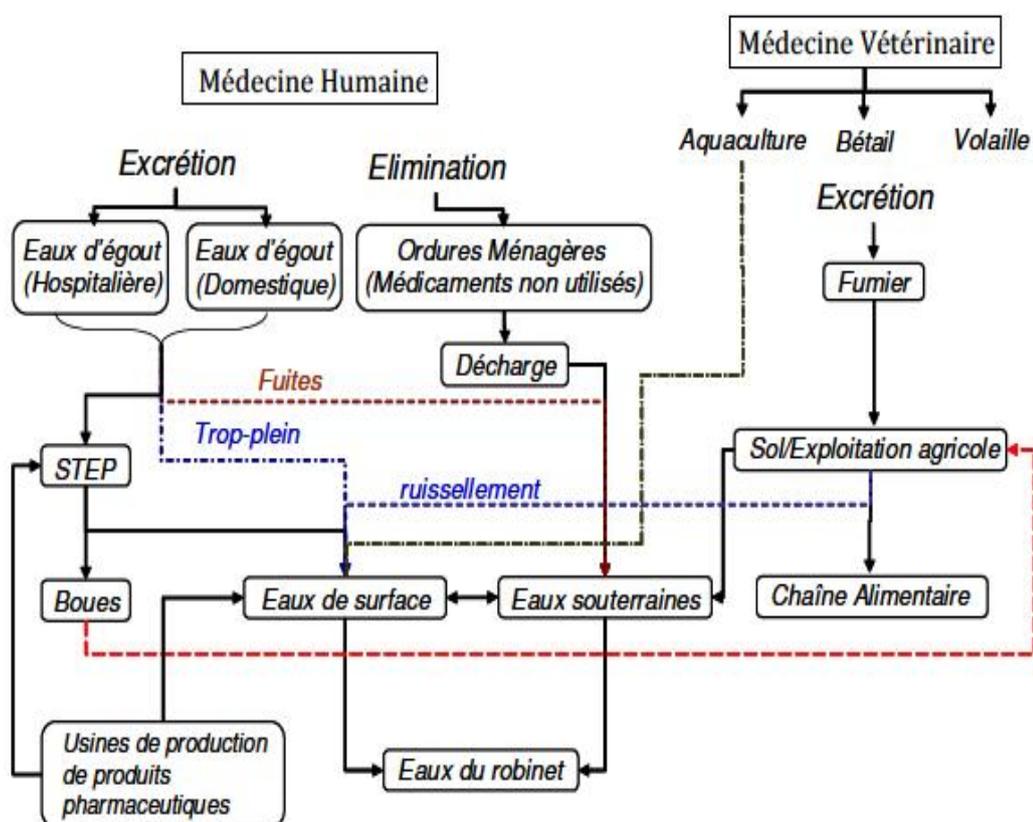


Figure. I.3 : Sources possibles de la présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [11].

I.1.2.5. Principaux types de polluants et leur toxicité

L'eau, qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriels, agricoles, urbains...), qui est majoritairement anthropique, Les polluants peuvent être classés, selon leur nature, en trois grandes catégories : chimique, physique et biologique (Tableau I.1).

Tableau I.1. Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines [12].

TYPES DE POLLUTION	NATURE	SOURCES
Physique		
pollution thermique	rejets d'eau chaude	centrales thermiques
pollution radioactive	radio-isotopes	installations nucléaires
Matière organique	glucides, lipides, protides	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
	ammoniac, nitrates	élevages et piscicultures
Chimique		
fertilisants	nitrates, phosphates	agriculture, lessives
métaux et métalloïdes	mercure, cadmium, plomb, aluminium, arsenic...	industries, agriculture, pluies acides, combustion
pesticides	insecticides, herbicides, fongicides	agriculture, industries
composées organiques de synthèse	nombreuses molécules	Industries
Détersifs	agents tensio-actifs	effluents domestiques
hydrocarbures	pétrole et dérivés	industrie pétrolière, transports
Microbiologique	bactéries, virus, champignons	effluents urbains et d'élevage

I.1.3.Travaux réalisés sur les polluants émergents

En 2017, S.Alvarez et ses collaborateurs [13] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption des résidus pharmaceutique non biodégradables et qui se trouvent dans les rejets hospitalier en utilisant différents matériaux basés sur le carbone, l'étude a trouvé que le matériau utilisé possède une grande affinité vis-à-vis les polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g , 264mg/g pour le carbonazepie et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 °C et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

En 2017, S. Zhu et ses collaborateur [14] ont testé et prouvé la capacité d'oxyde de graphène d'éliminer rapidement et efficacement la métformine, considéré comme un polluant émergent et ils ont démontré que l'adsorption atteint les 80% d'élimination de la métformine pendant 20 min avec un pH égal à 6 et une de température 288K.

En 2016, M. Liado et ses collaborateurs [15] ont été intéressés par un matériau basé sur des carbones activés par différentes méthodes, et cela pour l'élimination des résidus pharmaceutiques, tels que : paracétamol, phénol et l'acide salicylique. Le taux d'élimination à été trouvé intéressant à un pH de l'ordre de 4 à 8. L'ordre d'élimination a été trouvé comme suit acide salicylique/ phénol/ paracétamol.

Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

I.2. Généralités sur les cobalts ferrites

Le cobalt est présent dans la nature ou il représente environ 0,002% de la croûte terrestre. C'est un métal de transition proche du fer, de couleur blanche argenté avec reflet gris lorsqu'il est pur. Le cobalt et ses sels sont utilisés en médecine nucléaire, les émaux et les semi-conducteurs, les peintures sur verre et porcelaine, comme séchoir pour laques, vernis et peintures et comme catalyseur pour les réactions chimiques organiques ... [16,17].

I. 2.1. La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral $MgAl_2O_4$ de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishi kawa [18]. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle, de groupe d'espace $Fd3m$ (n° 227 dans les tables internationales) et de formule chimique MFe_2O_4 où M est un ion métallique divalent ($Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$). Les ions oxygénés 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 (Figure I.4). Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

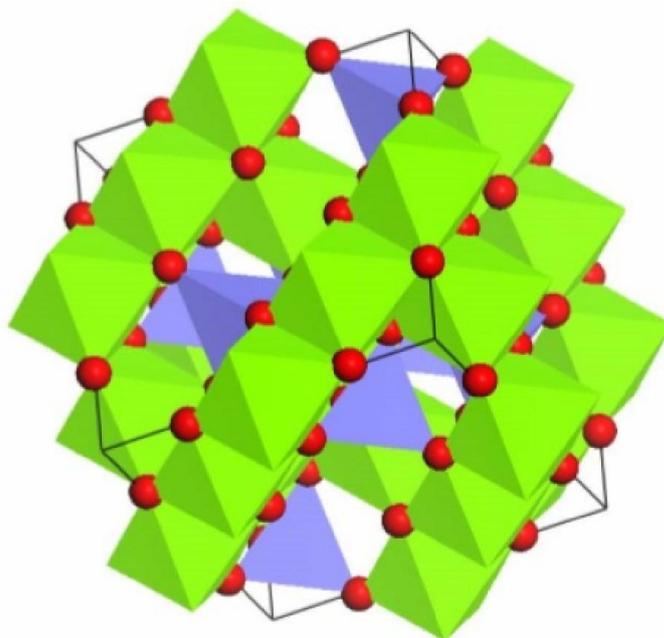


Figure I.4 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

I.2.2. Spinelles directs et inverses

Les spinelles (Figure I.5) contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $ZnFe_2O_4$ ($(Zn^{2+})_A [Fe^{3+}_2]BO_4$) (Figure I.6). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse » (Figure I.7). Barth et Posnjak [19] 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+} (Figure I.8) se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B.

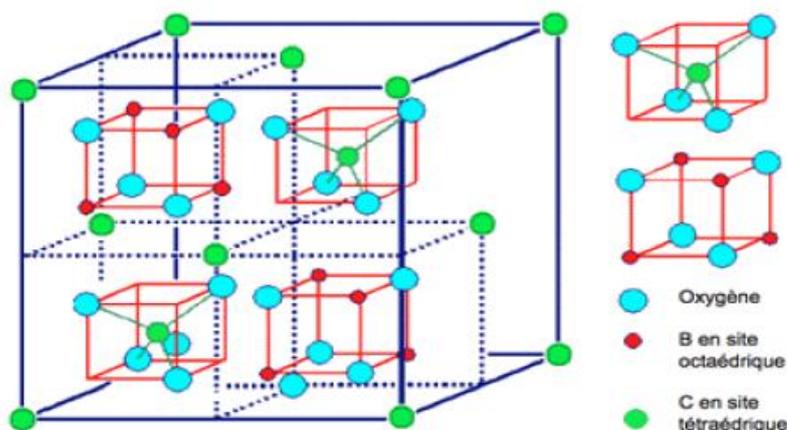


Figure I.5 : Structure spinelle [18].

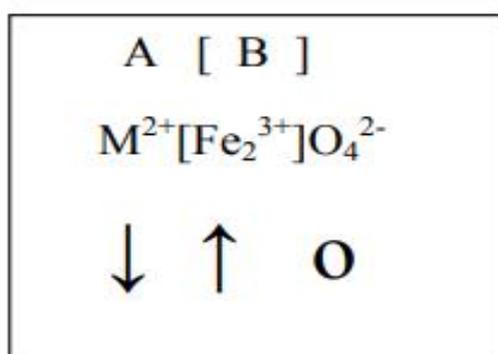


Figure I.6. Distribution de cation en ferrites de spinelle normal [19].

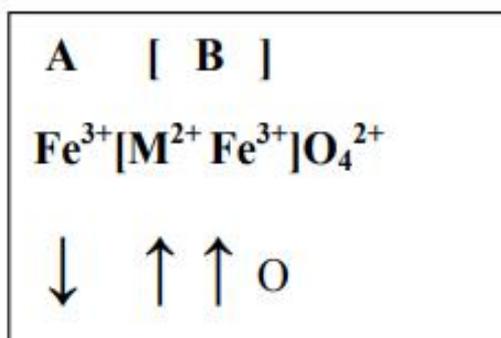
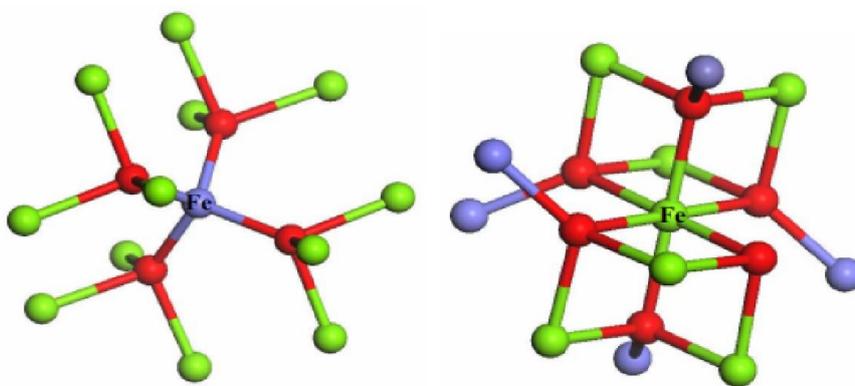


Figure I.7. Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse [19].



A: Le fer dans un site tétraédrique.

B : Le fer dans un site octaédrique.

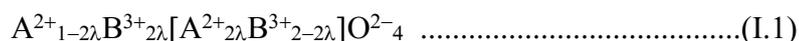
Figure I.8 : Le fer dans une structure spinelle [18].

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 comme suit $(\text{Fe}^{3+})\text{A}(\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+})\text{BO}_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{\text{AB}}=0.3473$ nm, $r_{\text{BB}}=0.2962$ nm, $r_{\text{AA}}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm. Les données cristallographiques des ferrites de cobalt sont reportées dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Données cristallographiques des ferrites de cobalt [20].

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 (nm)	$r_{AB}=0.3473$
	$r_{BB}=0.2962$
	$r_{AA}=0.3625$

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$).

$\lambda = 0$: le spinelle est dit « normal ».

$0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné.

$\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « inverse ».

I.2.3. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle

I.2.3.1. Propriétés électriques

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [21] peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés. Ces théories permettent donc de décrire les mécanismes de conduction qui peuvent avoir lieu dans ce type d'oxydes.

I.2.3.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs, ... etc.). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de Hz au GHz. De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

I.2.3.3. Moment à saturation des ferrites spinelles

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à $T \approx 0K$. Le tableau I.3 recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Tableau I.3. Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles [21].

Ferrites	Site A	Site B	μ_A (μB)	μ_B (μB)	μ_{Th} (μB)	μ_{exp} (μB)
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Fe^{2+})$	5	5+(4)	4	4.1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Co^{2+})$	5	5+(3)	3	3.7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Ni^{2+})$	5	5+(2)	2	2.3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Cu^{2+})$	5	5+(1)	1	1.3
$Li_{0.5}Fe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Li_{0.5})$	5	7.5+(0)	2.5	2.6
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Mg)$	5	5	0	1.1

I.2.4. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion O^{2-} [22]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche 3d selon les règles empiriques Goodenough-Kanamori [23,24]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison M-O-M. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. L'ordre magnétique résulte de la nature Ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations de sites A (couplage A-A) et entre cations de sites B (couplage B-B). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages AB (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la figure I-9.

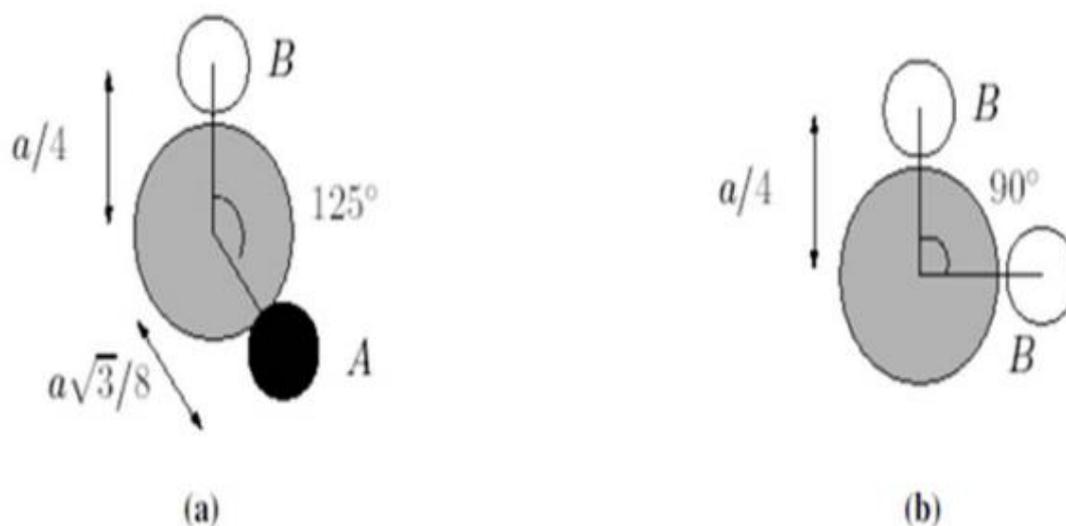


Figure I.9. Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

(a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B [24].

I.2.5. Propriétés magnétiques

Établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions : (i) énergies d'anisotropie, (ii) interaction dipolaire et (iii) énergie d'échange. Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique RC au dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à R² devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à R³ (R: rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors monodomaine [25]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'énergie spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie.

I.3. Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux

Nous présentons dans ce qui suit une synthèse bibliographique de quelques travaux effectués sur l'application des ferrites comme adsorbant, essentiellement dans le traitement des eaux.

En 2014, Yankai et meishanpei [26] ont effectué des essais d'adsorption de méthyle orange sur un adsorbant à base de ferrite magnétique Fe₃O₄. L'effet des paramètres tels que : le pH et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant a été examiné, les résultats obtenus ont montré qu'à pH égal à 2, concentration initiale de 400 mg/L, la capacité maximale d'adsorption du Fe₃O₄ est de l'ordre 183,2 mg/g.

En 2011, Sirakumar [27], a synthétisé le NiFeO₄, ce matériau possède une capacité d'adsorption de 76,34mg/g pour le bleu de méthylène.

En 2011, une autre étude [28] a été effectuée en synthétisant Fe₃O₄, ce dernier a été utilisé dans l'élimination du bleu de méthylène et du rouge congo, les résultats ont montré qu'une capacité adsorption de l'ordre de 45,27 et 33,66 mg/g a été trouvée pour le bleu de méthylène et rouge congo respectivement.

En 2007, C. Yao et ces collaborateurs [29] ont fait une étude de détermination des propriétés magnétiques du ZnFe₂O₄. Les résultats obtenus ont montré que la taille des particules est de l'ordre de 9.8 ± 0.2 nm et l'aimantation de l'ordre de 44.9 emu/g à une température ambiante. L'étude d'adsorption a montré un rendement d'élimination de l'arsenic de l'ordre de 91%.

I.4. Les Polysaccharides (Alginate et Chitosane)

I.4.1. L'alginate

L'alginate est un biopolymère « polyvalent » très utilisé en industrie car il possède de nombreuses propriétés: épaississant, stabilisant, gélifiant et filmogène. Ce polysaccharide est abondant dans la nature. En effet, il s'agit d'un composé structural majeur des algues brunes (Jusqu'à 50% de la masse sèche totale) et de capsules bactériennes. Les propriétés des alginates sont à l'origine des procédés d'extraction. La solubilité dans l'eau des alginates de métaux alcalins et leur insolubilité sous forme d'acide alginique et d'alginate de calcium sont à la base des étapes d'extraction et de purification des alginates.

Les principaux procédés mis en œuvre par les usines d'extraction sont répartis en deux grandes catégories. Ils se différencient au niveau de l'étape de purification qui consiste à précipiter l'alginate de sodium en acide alginique dans un cas et en alginate de calcium dans l'autre cas. Globalement. Les différentes étapes du procédé de fabrication des alginates sont les suivantes:

- Stockage de la matière première - lixiviation - extraction - séparation solide/liquide - échange d'ions - séchage - broyage – standardisation [30].

I.4.2. Source de l'alginate

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène dérivé d'une source marine naturelle, il est aussi biodégradable et non toxique. Il existe en algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, comportant jusqu'à 40% de la matière sèche. Il est situé dans la matrice intercellulaire comme gel contenant le sodium, le calcium, le magnésium, le strontium, et les ions de baryum [31].

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes (figure I.10) des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation.



Figure I.10. Les algues brunes

I.4.3. Le traitement de l'alginate

La pureté de l'alginate est considérée comme étant un facteur majeur dans sa biocompatibilité. De nombreuses procédures de purification des alginates sont décrites dans la littérature. Elles font appel à la filtration, la précipitation et l'extraction. Cette purification diminue de façon significative avec le taux de présence de l'hôte. L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium (Na^+) ou le potassium (K^+) sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont:

- **Prétraitement** : Les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
- **Purification** : La poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.
- **Extraction** : L'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium, alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
- **Récupération** : La solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate. Celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées [32].

I.4.4. Composition chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités mono saccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure I.11) [33]

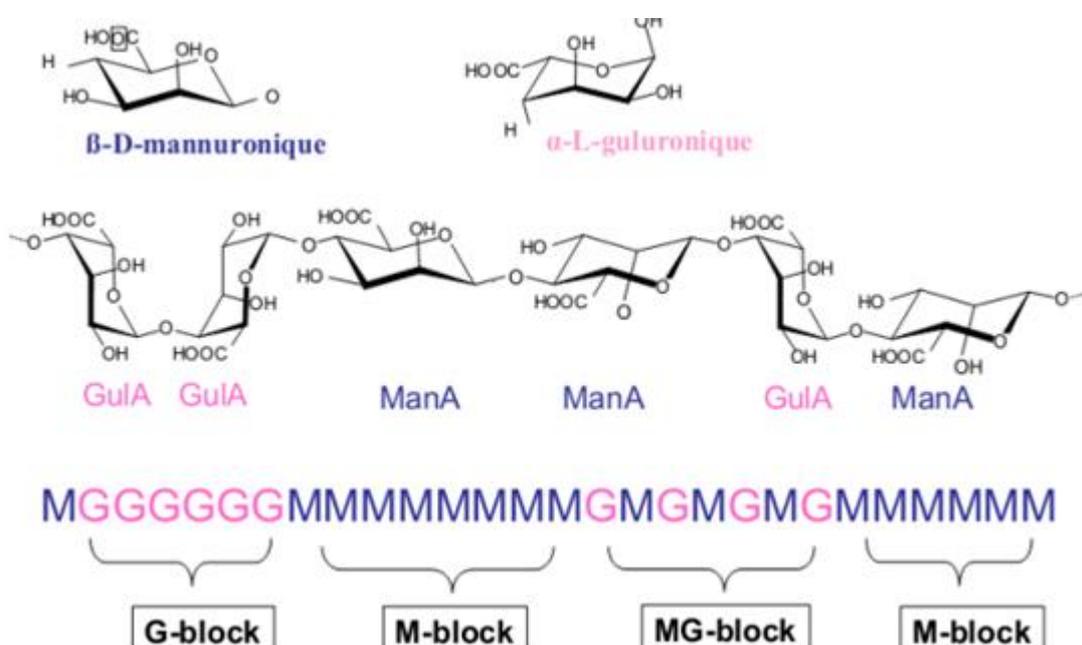


Figure I.11. Structure de composition chimique d'alginate [33].

I.4.5. Principales applications des alginate

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 alginate, de grande qualité, peuvent être utilisés dans le domaine pharmaceutique. 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. [34].

I.5.Le chitosane

Le chitosane un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4). C'est un polysaccharide tel que la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [35]. La Figure I.12. Représente les motifs de la cellulose, de la chitine et du chitosane. Leurs structures sont différentes uniquement au niveau des groupements en position C2 ; hydroxyle pour la cellulose, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.

I.5.1.La chitine

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type β (1-4) tandis que le chitosane est un enchainement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1-4). La figure ci dessous montre les différentes structures à savoir: le cellulose, chitine et chitosane.

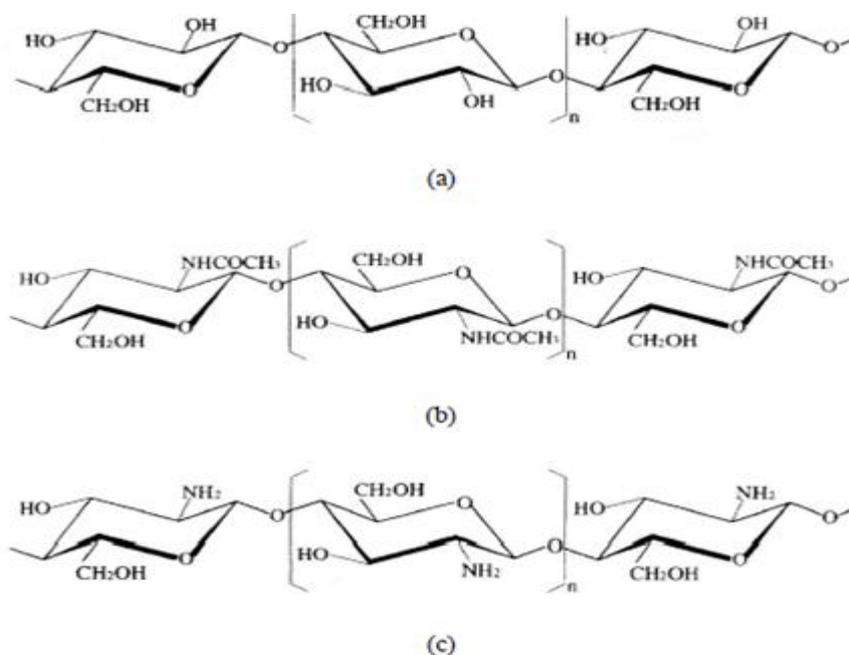


Figure I.12: Structures chimiques [35]

a: Cellulose, b:Chitine, c: Chitosane

I.5.2.Source de chitosane

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième biopolymère abondant après la cellulose, est le composant structural primaire des squelettes externes des crustacés, et est également trouvée dans beaucoup d'autres espèces telles que des mollusques, des insectes et des mycètes. Le α -chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette. Les structures de la chitine et du chitosane sont donc caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide (voir figure I.13), auxquels ils convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane. Les polymères de chitine et chitosane sont également caractérisés par les longueurs de leurs chaînes macromoléculaires ou leur masse [36].



Figure I.13. Source de chitosane

I.5.3.Propriétés physico-chimiques du chitosane

I.5.3.1. Degré de désacétylation

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [37].

II.5.3.2.Masse moléculaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection (réfractométrie, microviscosimétrie, diffusion statique de la lumière multi-angle).

I.5.3.3.Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles.

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il se cristallise dans le système orthorhombique.

I.5.3.4.Viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend, non seulement masse moléculaire mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Plus le pH est bas, plus la viscosité est donc forte. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libres est importante et plus il est soluble. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la masse moléculaire des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente.

I.5.3.5. Flexibilité

Une caractéristique générale des polysaccharides est la flexibilité limitée de la chaîne macromoléculaire due à l'empêchement stérique imposée par les liaisons glycosidiques. De plus, pour les polysaccharides ioniques, l'apparition d'interactions électrostatiques répulsives peut augmenter leur rigidité. Le chitosane est souvent considéré comme un copolymère cationique, linéaire et flexible.

I.5.3.6. Solubilité

Le chitosane sous forme $-NH_2$ est insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile. En effet, il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines : le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge en solution acide dilué, les groupes aminés du chitosane sont protonés et le polymère chargé positivement devient soluble [38].

I.5.4. Procédés d'obtention du chitosane

La production typique du chitosane provenant des crevettes et des crabes, est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation selon la figure ci dessous qui présente un organigramme qui récapitule les différentes étapes :

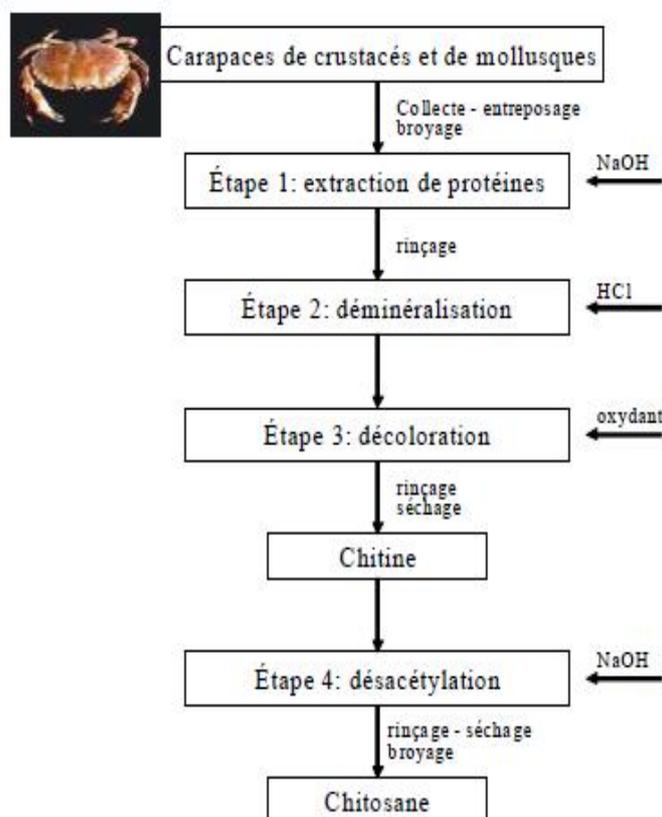


Figure I. 14 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane [3].

I.5.5.Applications du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques. Il est entre autres non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé. A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le tableau I.4. Il a donc d'un grand intérêt en pharmacie, dans l'industrie agro-alimentaire, pour les cosmétiques à cause de ces propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour des

petites quantités de polymère. Il peut donc être utilisé comme modificateur de texture, stabilisant ...etc. [39]

Tableau I.4. Quelques applications et propriétés de chitosane [39]

Champ d'application	Applications	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation de médicament	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs
Chimique	Membrane de dialyse pansements	Rétention d'eau, d'ions
Cosmétiques	Crème, shampoing ,démêlant	Rétention de l'humidité, anti-électrostatique
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de cations	Polyélectrolytes : chélation de métaux

Le chitosane est donc d'un grand intérêt en pharmacie, dans l'industrie agro-alimentaire, pour les cosmétiques à cause de ces propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour des petites quantités de polymère. Il peut donc être utilisé comme modificateur de texture, stabilisant ...etc.

Chapitre II

Partie expérimentales

II.1.Introduction

L'objectif principal de cette présente étude est la valorisation des matériaux à base de ferrite magnétique et des biopolymères utilisés comme adsorbants pour l'élimination de l'acide acétyle salicylique considéré comme polluants émergents à partir des eaux contaminées.

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

II.2.Les produits

- Le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) a été fourni par de Biochem.
- Hydroxyde de sodium (NaOH 98%)a été fourni par Aldrich.
- Alginate a été fourni par Aldrich.
- Chitosane extrait à partir de la carapace des crevettes [40].
- Acétyle salicylique synthétisé à partir acide salicylique ou niveau de laboratoire.
- Chlorure de fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a été fournis par de Riedel-de Haen.
- (HNO_3 , 65%) ont été fournis par Panreac.

II.3. Préparation des adsorbants

II.3.1.Synthèse du cobalt ferrite

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [41] :

Une quantité de 12.9 g de CoCl_2 et de 25.34 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été solubilisées dans 100 mL d'eau distillée, le pH a été ajusté en utilisant une solution de NaOH (9M) pour maintenir un pH égal à 9. La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2 heures (figure II.1 représente le montage expérimental). Le précipité a été récupéré par centrifugation ensuite rincé avec l'eau distillée jusqu'à l'observation de la ré-dissolution partielle. Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.



Figure II.1. Montage expérimental.

II.3.2. Préparation des alginates modifiés

L'alginate a été utilisé sans purification au préalable, l'étude de sa modification par l'urée a été faite dans le cadre d'une autre étude de master selon le protocole suivant [42]

Une masse de 3g d'alginate a été solubilisée dans 84mL d'eau distillée, ensuite une quantité de 1.116 g d'urée a été ajoutée au mélange réactionnel ensuite le mélange obtenu a été hydrolysé par chauffage à reflux pendant 3heurs à 50°C.

II.3.3. préparation de chitosane

Notre produit a été synthétisé selon le protocole trouvé dans la référence [40]. La préparation du chitosane a fait l'objet d'une autre étude de master.

II.3.4. Préparation d'un composite (Alginates modifié / Chitosane / Cobalt ferrites)

Pour la préparation de composite (Alginates modifié / Chitosane / Cobalt ferrite), une masse de 0,5g de chitosane a été introduite dans 24mL d'eau distillée. La réaction de dissolution du chitosane a été réalisée par l'ajout d'un volume de 0,4 ml d'acide acétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation pendant 24h, ensuite 0,5g d'alginate modifié a été solubilisée dans 24mL d'eau distillée.

Cette dernière a été laissée sous agitation magnétique pendant 30min, ensuite, les deux solutions ont été mélangées et une masse de l'ordre de 1 g de cobalt ferrite a été dispersée dans 8mL d'eau distillée. Cette suspension et semis a une agitation pendant 15min, ensuite les trois solutions ont été mélangées et le produit obtenu a été introduit dans un agitateur avec une température jusqu'à l'obtention d'un mélange visqueux, Le mélange est laissé pour le séchage dans une étuve à 60° pendant deux jours. L'adsorbant préparé est broyé sous forme de poudre.

II.4.Caractérisation des adsorbants

Les adsorbants synthétisés à savoir le cobalt ferrites et l' (Alginate modifié / Chitosane /Cobalt ferrite), ont été caractérisés par les techniques suivantes:

II.4.1.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. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [43].

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 JASCO 4200 et la préparation des échantillons consiste à mélanger des masses des produits séchées initialement à 50 ± 1 °C pendant 3h et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à 105 ± 1 °C, après cette préparation et organisation les mélanges résultants (rapport KBr / le produit (0,02)) en poids sont broyés, transférés dans des moules à pastilles et une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante 20 ± 2 °C. Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, conséquent sont facilement analysables par l'analyse FTIR.

II.4.2. Détermination de pHpzc

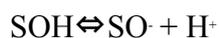
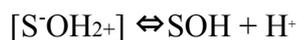
Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption, et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. , pzc est (généralement) la valeur de pH à laquelle un solide immergé dans un électrolyte possède une zéro charge électrique nette sur la surface.

Point de charge zéro est d'une importance fondamentale dans les sciences de surface. Par exemple, dans le domaine de la science de l'environnement, il détermine la facilité avec laquelle un substrat est capable d'adsorber des ions potentiellement nocifs.

Le point de charge nulle (de pzc) des échantillons étudiés a été déterminé selon la procédure suivante [44] :

Un volume de 100 ml d'eau distillée a été prélevé dans un bécher puis une masse de 0,5g de solide (absorbant) a été ajoutée (la solution est nommée S1). Puis une burette a été remplie par une solution d'acide nitrique HNO₃ (0,01M). Le pH initial de la solution S₁ a été déterminé en dosant la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0,01 M) en notant la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH. La même procédure a été effectuée pour le solide analysé en remplaçant la solution d'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [45].



Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_s = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.1)$$

$$Q_s = \frac{(-Cb + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.2)$$

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

Où les paramètres suivants représentent :

Q_s : Charge de surface en mol.g⁻¹.

Ca : Concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

Cb : Concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : Prise d'essai en g.

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH.

II.4.3. Diffractomètre Rayons X (DRX)

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

Diffractogramme de diffraction des rayons X (XRD) des nano-composites étudiés, a été enregistré sur un diffractomètre Perkin Elmer (rayonnement $K\alpha$, $2\theta = 0,154$ nm, 40 k, 100 mA).

II.5. Adsorption de polluant émergent

II.5.1. Présentation du polluant

II.5.1.1. Acide Acétylsalicylique (l'aspirine)

L'aspirine (nom habituel de l'acide 2-acétoxy benzoïque ou acide acétylsalicylique) donne par hydrolyse l'acide 2-hydrox benzoïque (ou acide ortho-hydrox benzoïque ou acide salicylique) que l'on peut doser par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet.

L'aspirine ou acide acétylsalicylique ($\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) est un solide blanc, de point de fusion 133°C , présent dans de nombreuses spécialités soit seul ou associé à d'autres principes actifs. Suivant son dosage et son éventuelle association avec 25 d'autres principes actifs.

L'acide acétylsalicylique a de nombreuses indications thérapeutiques dans : les douleurs, les rhumatismes, la fièvre, la crise de migraine, le syndrome coronarien aigu, l'infarctus du myocarde, la prévention de l'accident vasculaire cérébral, la prévention secondaire à la suite d'un accident ischémique myocardique ou cérébral en lien avec une athérosclérose [46].

Ce médicament, déjà ancien, reste le plus vendu dans le monde. La figure suivante représente sa structure chimique. Le tableau II.1 englobe ses propriétés physico-chimiques.

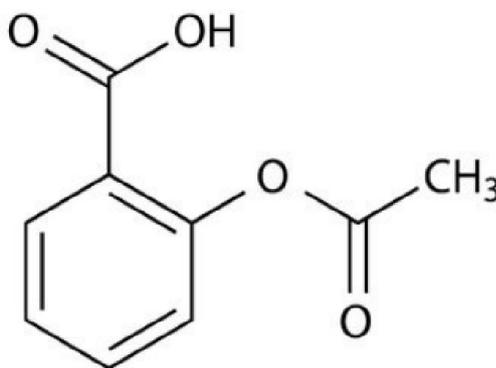


Figure II.2. Structure chimique de l'acide acétylsalicylique (l'aspirine) [46].

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques d'acide acétylsalicylique

Polluant	Formule brute	pKa	λ_{max} (nm)	Mm (g/mol)	Solubilité mg/L à 25°C
Acide acétylsalicylique	C ₉ H ₈ O ₄	3.5	296	180	4600

II.5.2. Synthèse de l'acide acétylsalicylique

Dans un bécher de 100 mL, on verse 8,0 mL d'anhydride éthanoïque et 5,0 g d'acide salicylique. Ensuite, on ajoute 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique pur. puis un chauffage de mélange à 60 °C pendant 20 minutes avec agitation a été effectué. La figure II.3 représente le montage expérimental, puis, On refroidit le produit obtenu dans l'eau glacée sous agitation (figure II.4). L'acide acétylsalicylique brut a été précipité sous forme de cristaux blancs (figure II.5). Ensuite une filtration a été effectuée sur Büchner accompagné par l'enlèvement des grains de pierre de ponce et enfin le produit a été broyé avec un mortier et laissé à l'air libre pour le séchage (figure II.6). Afin de bien mener cette synthèse, la détermination du point de fusion de l'acide acétylsalicylique a été effectuée (figure II.7).

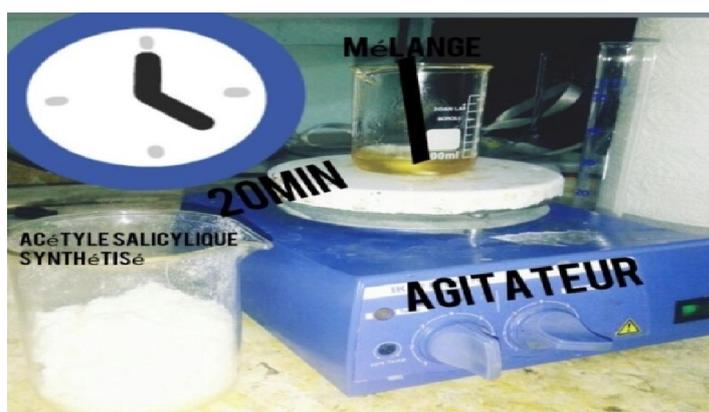


Figure II.3. Montage expérimental pour la préparation de l'acide acétylsalicylique.



Figure II. 4. Refroidissement de l'acide Acétylsalicylique.

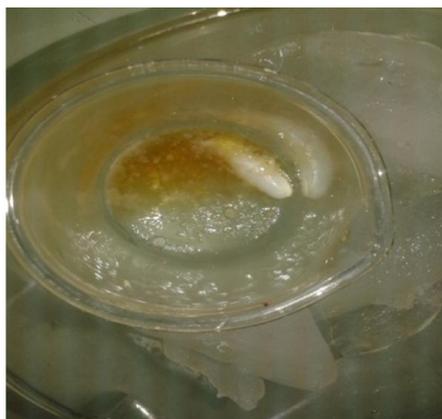


Figure II.5. Précipitation de L'acide acétylsalicylique.

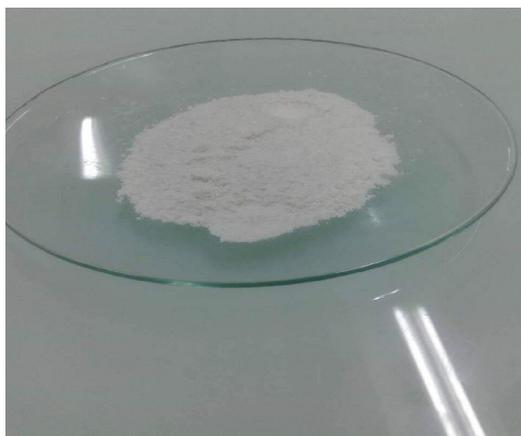


Figure II. 6:Acide acétylsalicylique obtenu.

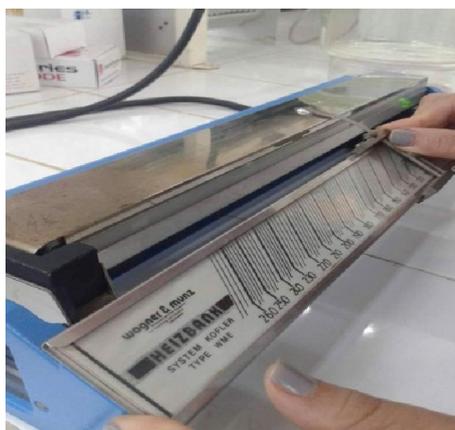


Figure II.7:Détermination du point de fusion.

II.6.préparation des solutions et analyse du polluant

Nous avons préparé une solution mère de 500 mg/L de l'acétylsalicylique, cette dernière possède un pH égal à 6. A partir de laquelle, nous avons préparé par dilution successive une série de solutions filles de concentration variée. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque "SHIMADZU -1800".

à la longueur d'onde $\lambda_{\max}=296$ nm. Par la suite nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de polluant (figure III.8).

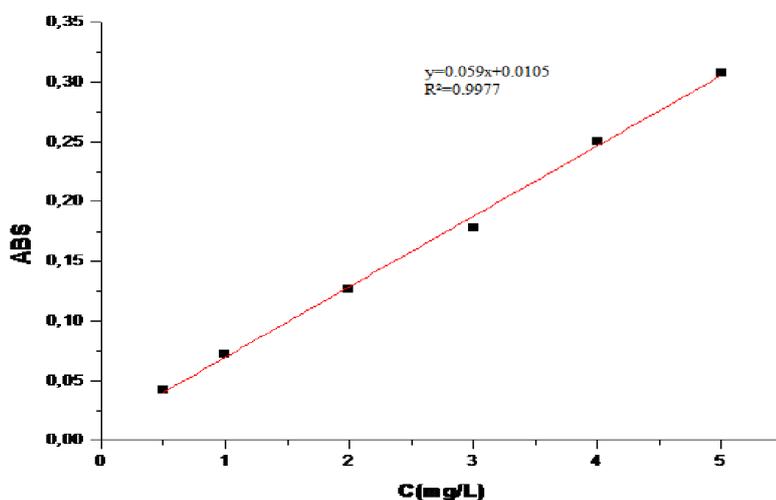


Figure III.8. Courbe d'étalonnage de l'acide l'acétylsalicylique

II.7. Protocoles expérimentaux d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite et l'(Alginates modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite) en système discontinu.

II.7.1. Effet du temps de contact

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à un pH égal à 6 et à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 25mL (contenant tous la même masse et même volume de solution polluant de concentration initiale C_0). L'ensemble est semi à une agitation dans un secoueur.

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre 30 min et 24 heures. les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 μm de marque Sertorius. Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde appropriée ($\lambda_{max} = 296 \text{ nm}$).

Les conditions opératoires initiales sont données dans les tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour le Cobalt ferrite à différentes valeurs de temps

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (mg)	100
Temps d'agitation (h)	[30min à 6h]
pH	6

Tableau II.3. Condition opératoires utilisées pour l' (Alginates modifié /Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de temps.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	25
m (mg)	50
Temps d'agitation (h)	[30min à 6h]
pH	6

II.7.2.Effet de masse :

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses des l'adsorbant de 50 jusqu'à 300 mg, en utilisant des solutions de l'acide acétylsalicylique de concentration initiale égale à 10 mg/L. Les conditions opératoires sont représentées par les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour le cobalt ferrite à différentes valeurs de masse.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (mg)	[50 à 300]
Temps d'agitation (h)	1h 30min
pH	6

Tableau II.5. Conditions opératoires utilisées pour l' (Alginate modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de masse.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	25
m (mg)	[50 à300]
Temps d'agitation (h)	1h
pH	6

II.7.3.Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbat.

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH [44].

Le milieu acide ou basique a été réalisée en y additionnant soient quelques gouttes d'acide nitrique (0,1 M) soient quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les pH des

différentes solutions varient entre 2 et 10. Les conditions opératoires sont données dans les tableaux II.6 et II.7.

Tableau II.6. Conditions opératoires utilisées pour cobalt ferrite à différentes valeurs de pH.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (mg)	50
Temps d'agitation (h)	1h
pH	[2 à10]

Tableau II.7. Conditions opératoires utilisées pour l'(Alginate modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de pH.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	25
m (mg)	50
Temps d'agitation (h)	1h 30min
pH	[2 à10]

II.7.4.Effet de la concentration initiale

Dans le but d'étude l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur cobalt ferrite et l'(Alginate modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite) . Nous avons préparé plusieurs flacons contenant tous un volume (V) de solutions polluant de concentrations initiales variable C_0 .

Les conditions opératoires initiale sont donnée dans tableaux II.8 et II.9.

Tableau II.8: Conditions opératoires utilisées pour le cobalt ferrite à différentes valeurs de concentration initiale.

C_0 (mg /L)	[2, 20]
V (mL)	50
m (g)	50
Temps d'agitation (h)	1h30min
pH	5

Tableau II.9: Conditions opératoires utilisées pour l' (Alginate modifié /Chitosane / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de concentration initiale.

C_0 (mg /L)	[2, 20]
V (mL)	25
m (mg)	50
Temps d'agitation (h)	1h30min
pH	6

II.8. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'acide acétylsalicylique ont été effectués en utilisant des suspensions contenant 50 mL de l'acide acétylsalicylique de concentration varie de 2 jusqu'à 20mg/L et 0,1g de cobalt ferrite et /ou 0,05g l' (Alginate modifié /Chitosane / Cobalt ferrite) à un pH égal à 6. Les suspensions ont été placées sous l'agitation pendant un temps de contact bien déterminé (temps d'équilibre). Les prélèvements effectués ont été ensuite filtrés pour y être quantifiés par la suite.

II.9. Modélisation de l'adsorption

La modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption a été effectuée en appliquant les modèles (modale de pseudo-d'ordre 1 et 2, Langmuir et Freundlich).

Le coefficient de corrélation R^2 et les paramètres caractéristiques des modèles ont été calculés par le logiciel Excel.

Chapitre III

Résultats et discussions

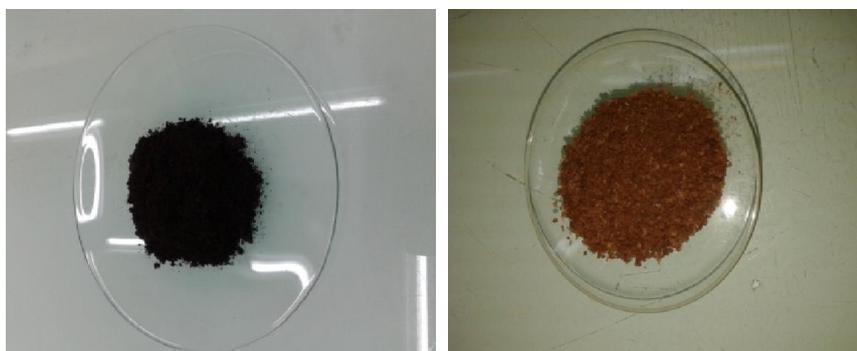
III.1.Préparation des adsorbants

Pour cette étude, nous avons utilisé l'alginate modifié, le chitosane et le cobalt ferrite. Les adsorbants synthétisés sont présentés par la figure III.1. Cette dernière montre que les adsorbants préparés sont sous forme de poudre.



Alginate modifié

Chitosane



Cobalt ferrite

Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite

Figure III.1. Les adsorbants synthétisés.

III.2. Caractérisation des adsorbants

Les supports adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc} , Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

III.2.1. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [47]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes

Les suspensions préparées ont été maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h. En traçant la courbe $QS = f(pH)$ puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité QS (mg/g) est nulle ($QS = 0$).

La figure III.2. représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant (Alginate modifié /Chitosane /Cobalt ferrite), le pH_{pzc} a été trouvé dans l'intervalle $5.16 < pH < 8.63$. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5,16 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8,63.

La figure III.3. représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant cobalt ferrite. Analysant la figure, le pH_{pzc} a été trouvé de l'ordre de 7.33. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} (7,33), les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc la surface est chargée positivement. 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 donc la surface est chargée négativement [48].

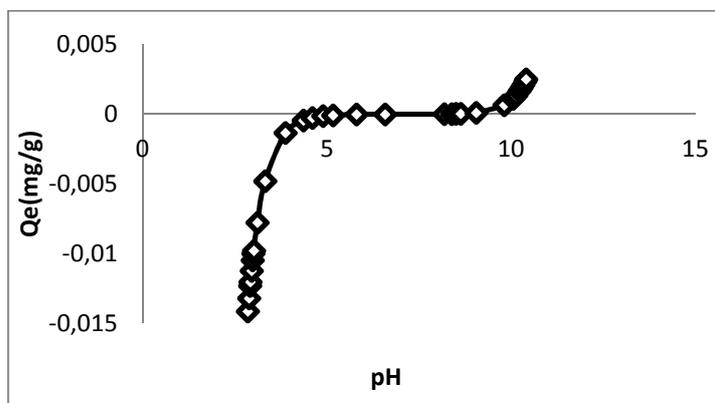


Figure III.2. : Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) d' (Alginate modifié / chitosane /cobalt ferrite).

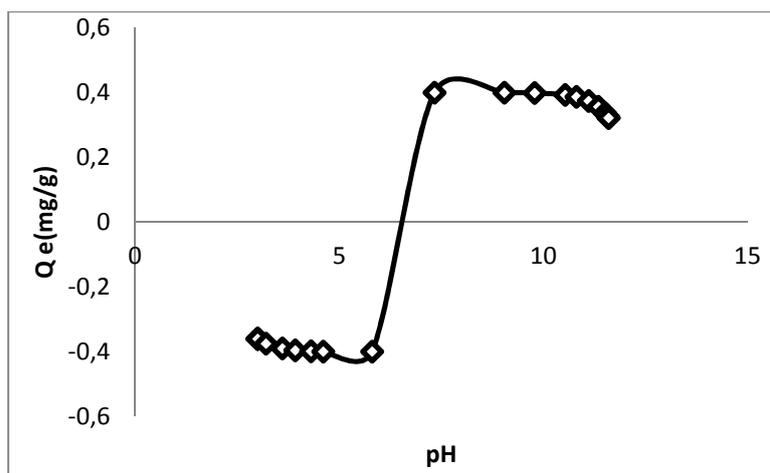


Figure III.3 : Détermination du point de charge nulle (pHpzc) de cobalt ferrite.

III.2.2. Diffractomètre Rayons X (DRX)

La figure III.4 représente le diffractogramme du CoFe_2O_4 . Analysant la figure, il a été remarqué que :

Les pics de diffraction à $2\theta=18,110^\circ$, $19,313^\circ$, $32,157^\circ$, $34,346^\circ$, $35,430^\circ$, $50,428^\circ$, $56,959^\circ$ représentent des réflexions correspondant à des pics caractéristiques du CoFe_2O_4 [49].

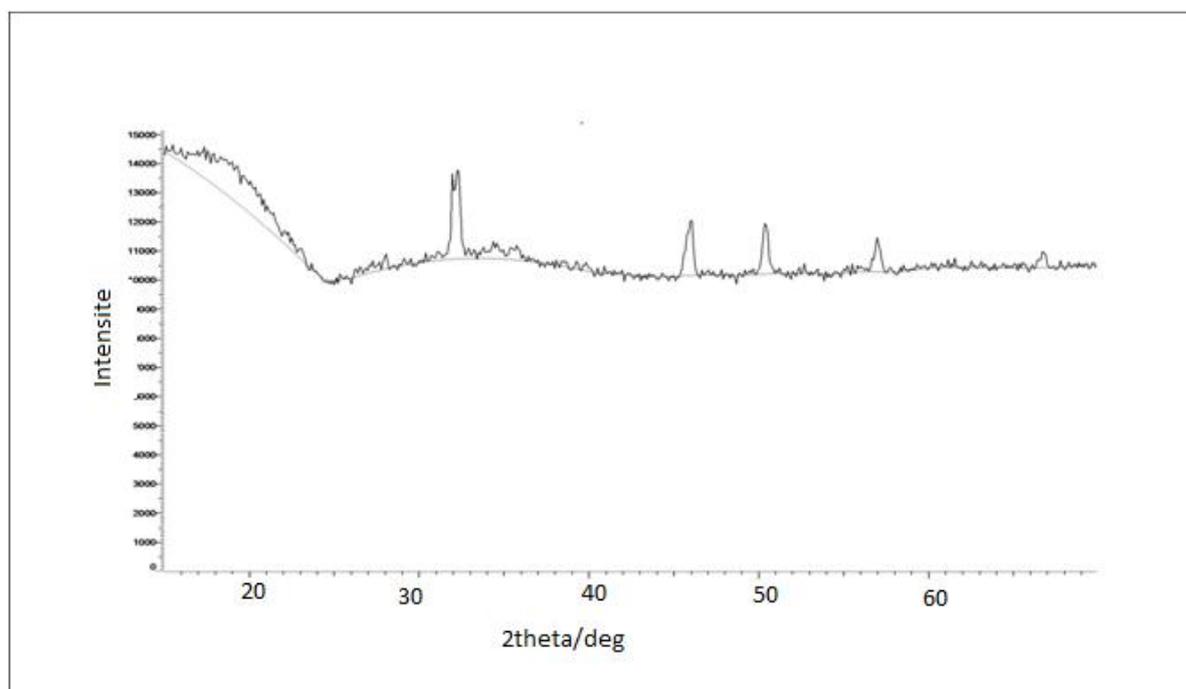


Figure III.4. Diffractogramme des rayons X de cobalt ferrite

La figure III.5.représente le diffractogramme du composite Alginate modifié / Chitosane/Cobalt ferrite), analysant la figure, il a été remarqué que :

Les pics situés à $2\theta=18,768^\circ$, $27,561^\circ$, $32,029^\circ$, $35,052^\circ$, sont attribués à des pics caractéristiques du cobalt ferrite [50] . Tandis que d'autres pics de diffraction correspondent aux pics mentionnés sur le diffractogramme à savoir : $2\theta=35,052^\circ$, $45,660^\circ$ représentent des réflexions correspondent à des pic caractéristiques d'alginate et le pic situé à $2\theta= 67,780^\circ$ est attribué à un pic caractéristique de chitosane [51].

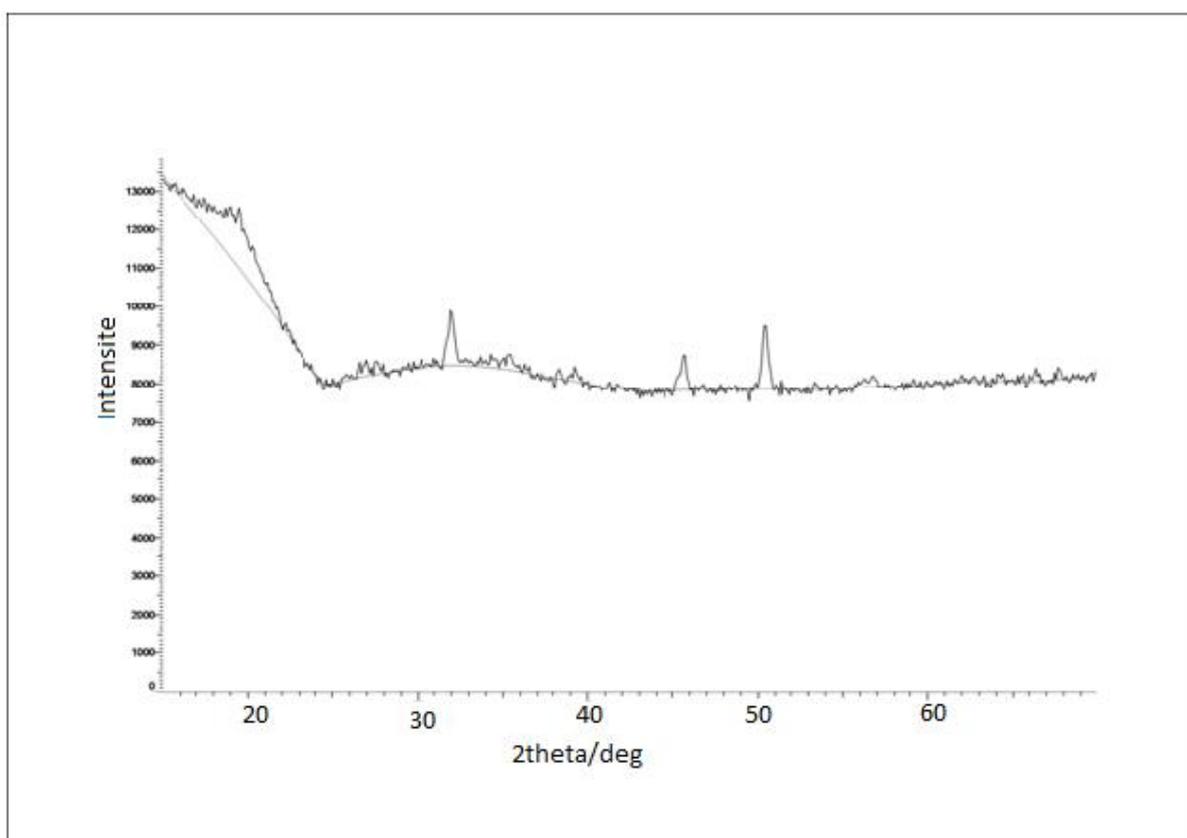


Figure III.5. Diffractogramme des rayons X d'adsorbant (Alginate modifié/chitosane/cobalt ferrite).

III.2.3. 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.

La figure III.6 représente le spectre FTIR du cobalt ferrite. Les bandes caractéristiques qui ont été détectées sur le spectre sont:

Une large bande d'absorption située à $3446,56 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [52]. Une bande située à $1485,09 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations du groupement carbonyle C=O [53]. Une bande située à $1373,22 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C-O. Un autre pic aussi situé à $646,11 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au mode vibrationnel de Fe-O. Ce résultat a été aussi approuvé par les travaux de [54, 49].

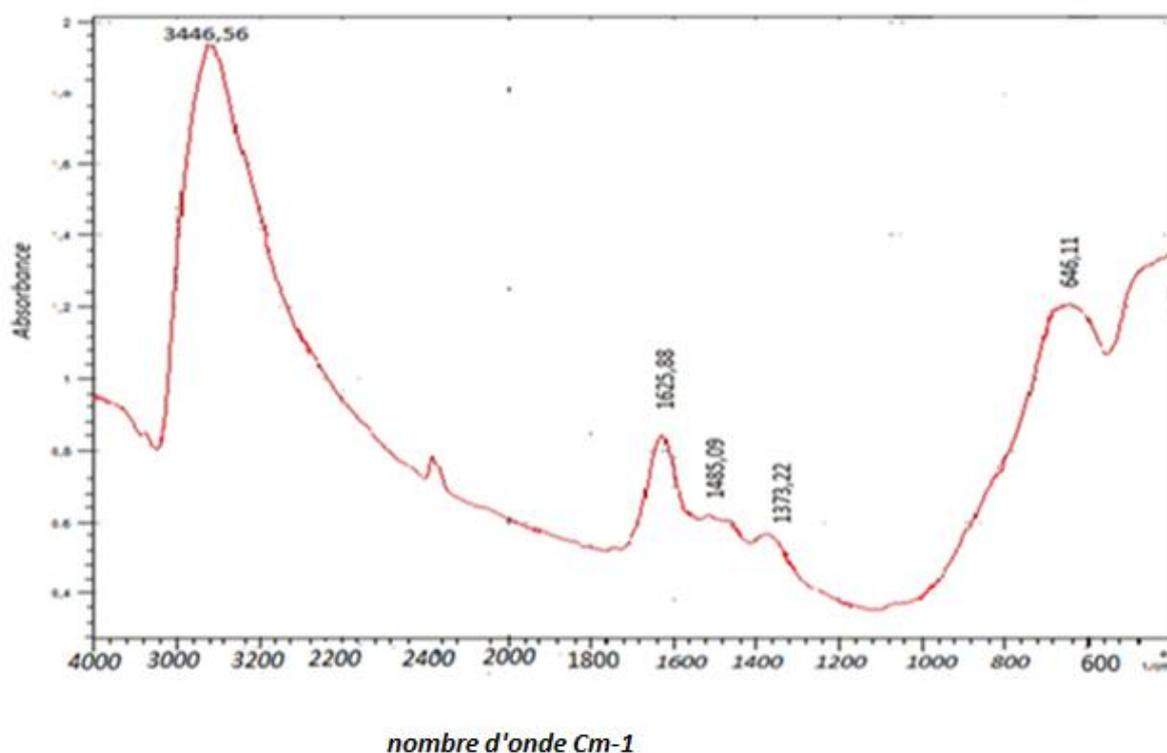


Figure III.6. Spectre FTIR cobalt ferrite.

La figure III.7 représente le spectre FTIR du composite (Alginate modifié / Chitosane/ Cobalt ferrite). Analysant le spectre, il a été remarqué des changements dans l'emplacement de certaines bandes d'absorption et l'apparition ou la disparition de nouveaux pics. Le spectre révèle les bandes caractéristiques suivantes:

Une large bande située à $3446,56\text{ cm}^{-1}$ révèle la présence d'un étirement -OH des groupements hydroxyyles et de vibration des groupements N-H , la bande d'absorption située entre 1625 et $1554,52\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration des groupements carbonyle C=O . Les groupements amine -NH_2 du chitosane se font principalement par la liaison hydrogène qui est située à la bande d'absorption à $1423,37\text{ cm}^{-1}$, ce résultat est confirmé par [55]. Tandis que la bande située entre $1072,35$ et 1022 cm^{-1} est attribuée à la déformation du groupement -CH . Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de [55]. Une petite bande située à $1317,29\text{ cm}^{-1}$, cette dernière est une bande caractéristique à l'élongation du groupement amine aromatique de la liaison C-N . Comme, il a été remarqué dans le spectre précédent du cobalt ferrite, nous avons aussi remarqué l'apparition d'un pic situé à $646,11\text{ cm}^{-1}$ qui est un pic caractéristique du cobalt ferrite [56, 57]. la figure III.7 qui représente le spectre FTIR du composite (Alginate modifié / Chitosane/ Cobalt ferrite) a indiqué l'existence de l'alginate, chitosane et le cobalt ferrite ce qui prouve que notre synthèse a été bien réussite.

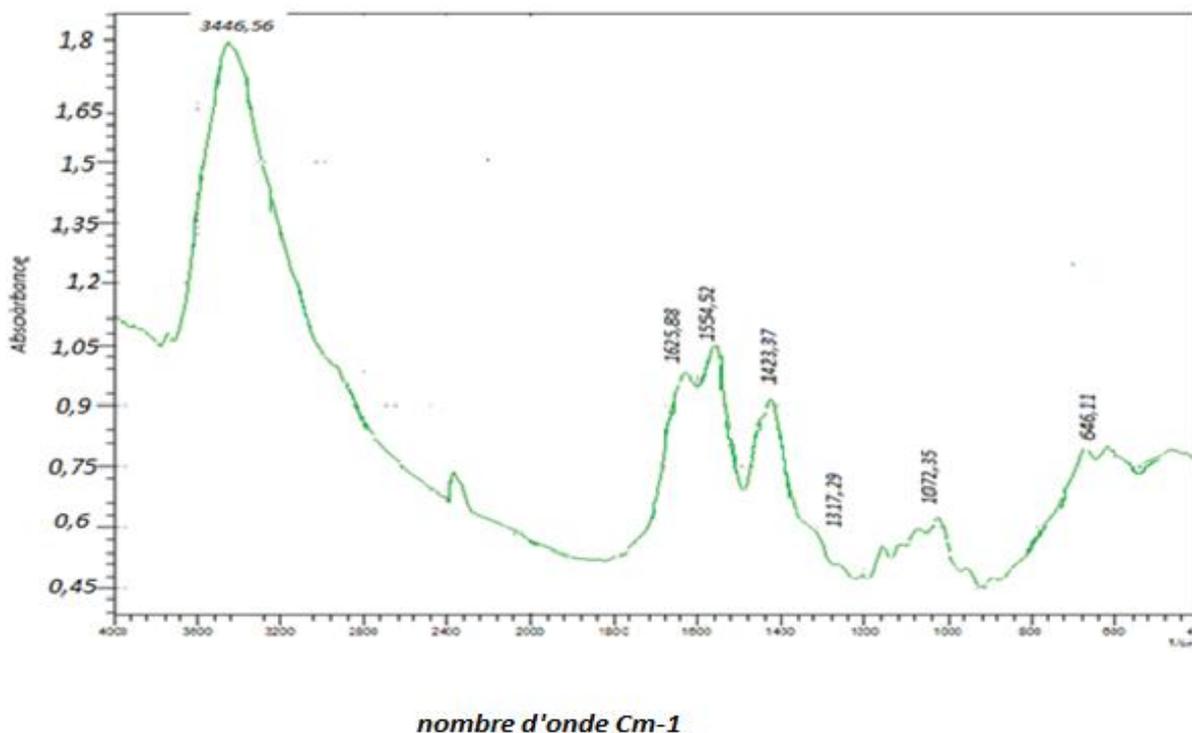


Figure III.7. Spectre FTIR de l'(Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite)

III.3. Etude de l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les adsorbants synthétisés

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés par le test de l'efficacité des adsorbants synthétisés au cours de cette étude dans l'élimination de l'acide acétylsalicylique (l'aspirine) à partir des solutions contaminées.

III.3.1. Influence de différents paramètres sur l'élimination de l'acide acétylsalicylique à partir des eaux contaminées

L'étude en batch de l'adsorption de l'acide acétylsalicylique a été effectuée en variant plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique, la masse de l'adsorbant, la température est 25°C et le pH du milieu est égal à 6.

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

Tableau III.1: Conditions opératoires pour les différents paramètres d'adsorption étudiés

Les paramètres variables	L'intervalle de variation
Temps	30min à 6h
Concentration de solution mg/L	2-20
La masse mg	50-300
Le pH	2-10

➤ Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

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

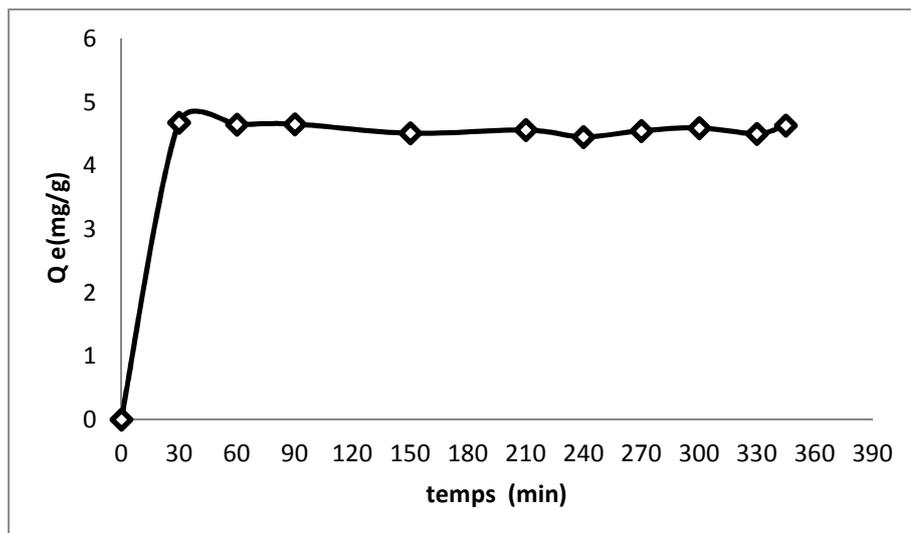


Figure III.8. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) en fonction de temps.

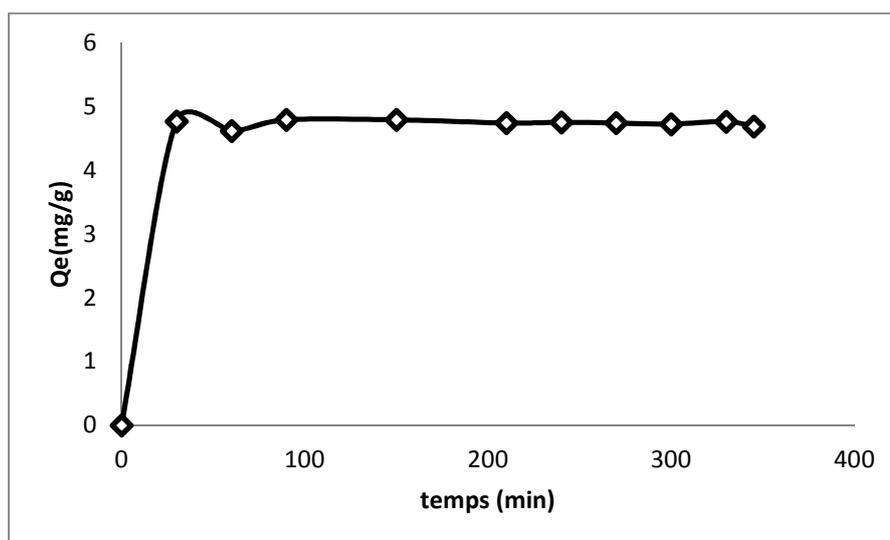


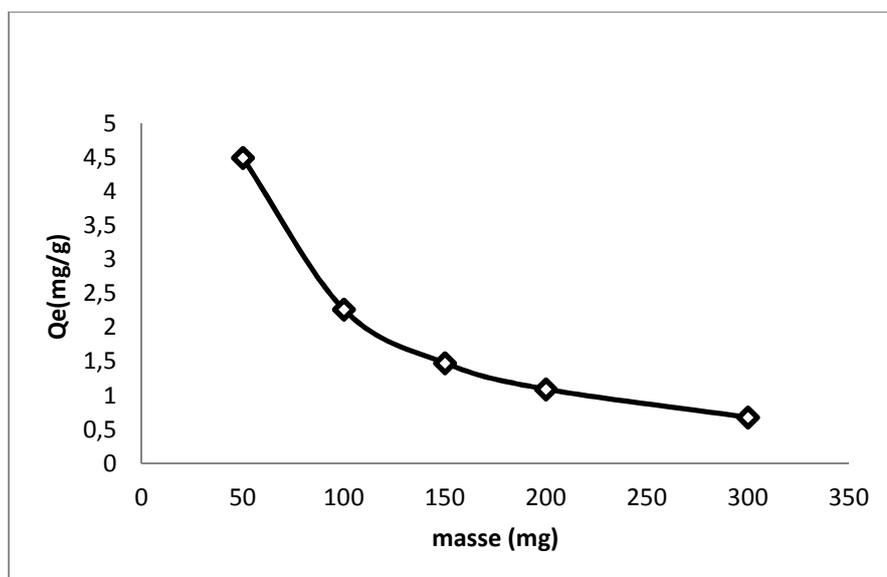
Figure III.9. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de temps

La figure III.8. Représente la capacité d'adsorption de l'acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/chitosne/cobalt ferrite) en fonction du temps, L'allure de cette courbe permet de mettre en évidence deux zones: la première partie de 0 à 30 min environ révèle une adsorption rapide l'acide acétylsalicylique. La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau correspondant à la capacité d'adsorption à l'équilibre (4,65mg/g) pendant 1h. A ce niveau, il y aurait un pseudo- équilibre ou une saturation des sites d'adsorption. Pour tous les essais d'adsorption suivants.

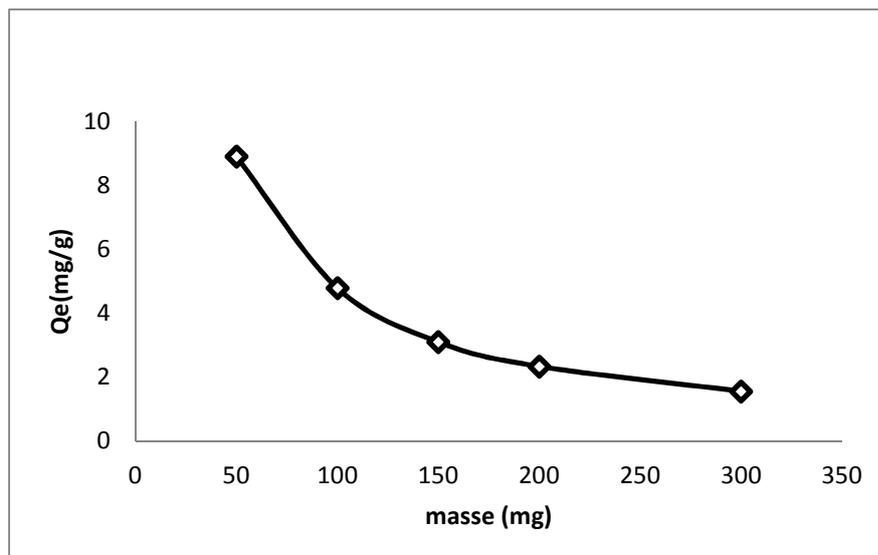
La figure. III.9. Représente la capacité d'adsorption de l'acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction du temps. Nous remarquons une adsorption rapide dans les premiers temps de l'opération en suite la courbe tend à se stabiliser avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de 4,79 mg/g .cette dernière est atteinte en 1h 30 min.

➤ **Effet de la masse**

Les essais d'adsorption de l'acide l'acétylsalicylique sur l'(Alginate modifié / Chitosane /Cobalt ferrite) ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 6. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons. En prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 50 mg jusqu'à 300 mg. Les figures ci dessous représentent la variation de la masse sur l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) et le cobalt ferrite respectivement.



La Figure III.10. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique en fonction de masse de l'adsorbant (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite).



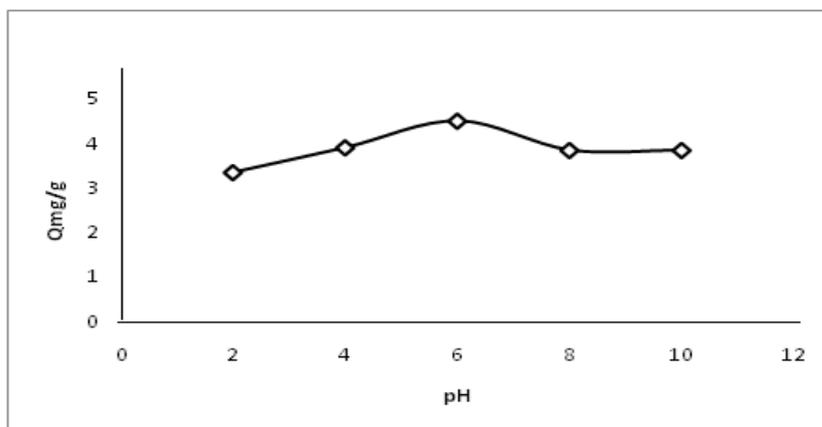
La Figure III.11. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique en fonction de masse sur l'adsorbant cobalt ferrite.

Analysant la figure III.10, il a été observée que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de l'adsorbant jusqu'à l'équilibre à 1,47 mg/g. La figure III.11 montre la variation de la capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique en fonction de l'augmentation de la masse de l'adsorbant cobalt ferrite. Analysant cette dernière, on constate que la capacité d'adsorption est maximale de l'ordre de 8,90 (mg/g) pour une masse de 50mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente jusqu'à l'équilibre à 3,10 (mg/g). Ce phénomène est peut être expliqué par :

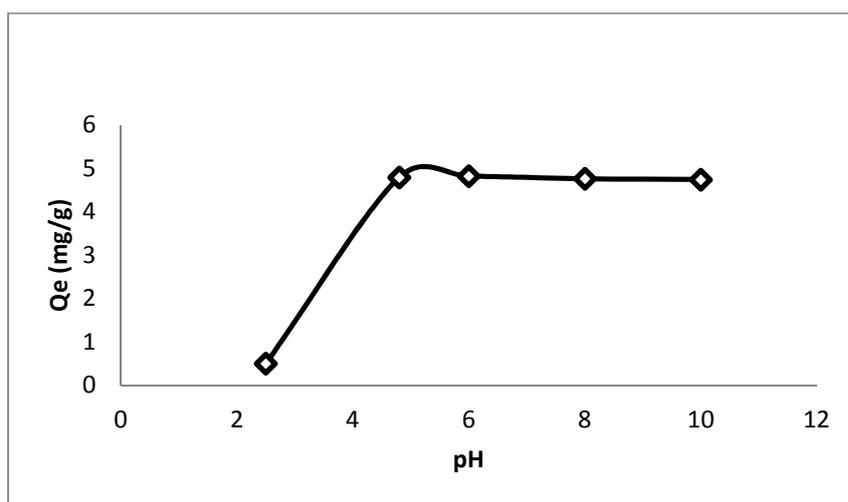
- Le nombre important du groupement fonctionnels dans le composite (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite), à savoir des groupements hydroxyles, carboxylate, amine qui provient du chitosane et aussi à partir des groupements urée greffés sur l'alginate, l'existence de ces groupements implique que la surface de l'adsorbant est encombrée d'une part et d'autre part la structure de l'acide acétylsalicylique qui est aussi volumineuse.
- L'augmentation de la masse implique l'augmentation de nombre des groupements fonctionnels qui conduit à une surface très chargée ce qui défavorise l'adsorption de la molécule de l'acide acétylsalicylique qui une molécule volumineuse. Il ya des agrégats de particules qui réduisent la surface totale du l'adsorbant et par conséquent diminuer fixation entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette même tendance a été rapportée par D. Imessaoudene [58] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire.

➤ Effet du pH

Les essais d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l'(Alginate modifié/ Chitosane / Cobalt ferrite) ainsi sur le cobalt ferrite ont été effectués à une température égale à $25C^0$, avec une masse de l'adsorbant de l'ordre de 50mg . Nous avons préparé plusieurs solutions en variant le pH de 2 à 10. Les figures ci dessous représentent la variation du pH sur l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) et le cobalt ferrite respectivement.



La Figure III.12. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l'(Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) en fonction de pH



La Figure III.13. Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de pH

La figure III.12. montre la variation de la capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) en fonction du pH, analysant la figure, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 6 avec une capacité d'adsorption est de l'ordre de 4,49 mg/g au delà de cette valeur l'allure commence à voir un état d'équilibre de pH 8 à 10. Cela a été remarqué aussi par les travaux de [53].

La figure III.13. montre la variation de la capacité d'adsorption du l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction du pH, analysant la figure, on constate une capacité d'adsorption de l'ordre de 0,49mg/g (très faible) ou milieu acide (pH=2) avec augmentation rapide de la capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique jusqu'à une valeur de 4,82mg/g et cela pour un pH égal à 6, la deuxième étape, est plus lente et suivre un palier pratiquement horizontal qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide.

L'acide acétylsalicylique fait partie de la famille des acides carboxyliques et possède une constante de pKa de 3,5 qui explique sa présence sous forme ionisée négativement chargés dans les milieux où le pH est supérieur à 3.5. Alors que pour cette valeur, la surface de l'(Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) est chargée positivement selon l'intervalle de pH trouvé (l'intervalle $5.16 < \text{pH} < 8.63$ pour la détermination du pH_{pzc}). La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5,16 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8,63. Ce phénomène est peut être expliqué par des forces d'attraction entre l'adsorbant chargé positivement et l'adsorbat chargé négativement et cela jusqu'à une valeur de pH égal à 5 au delà de cette valeur des forces de répulsion commence à interagir, ce qui explique la légère diminution enregistré sur la courbe et au-delà de pH égal à 8, il a été remarqué une diminution dans la capacité d'adsorption.

Les résultats trouvés pour l'adsorbant cobalt ferrite sont semblables puisque son pH_{pzc} est de l'ordre de 7.33 au delà de cette valeur, il a été indiqué une légère diminution dans les valeurs des capacités d'adsorption.

➤ **L'effet du la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique**

Les essais d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) et le cobalt ferrite seul ont été effectués à une température égale à 25C⁰, à un pH égal à 6. Nous avons préparé plusieurs solutions du l'acide acétylsalicylique de différentes concentration qui varie de 2 à 20 mg/L dans des flacons de capacité de 50 mL avec une masse d'adsorbant constante de l'ordre de 0,05g. Les figure III.14 et III.15 représentent la variation

de la capacité d'adsorption du l' (Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) ou bien de cobalt ferrite en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.

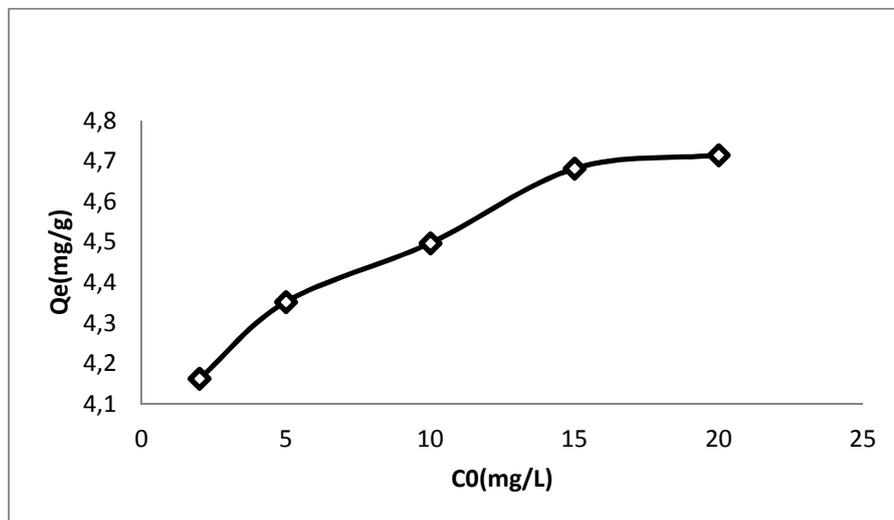


Figure III.14: Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' (Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) en fonction de la concentration initiale du l'acide acétylsalicylique

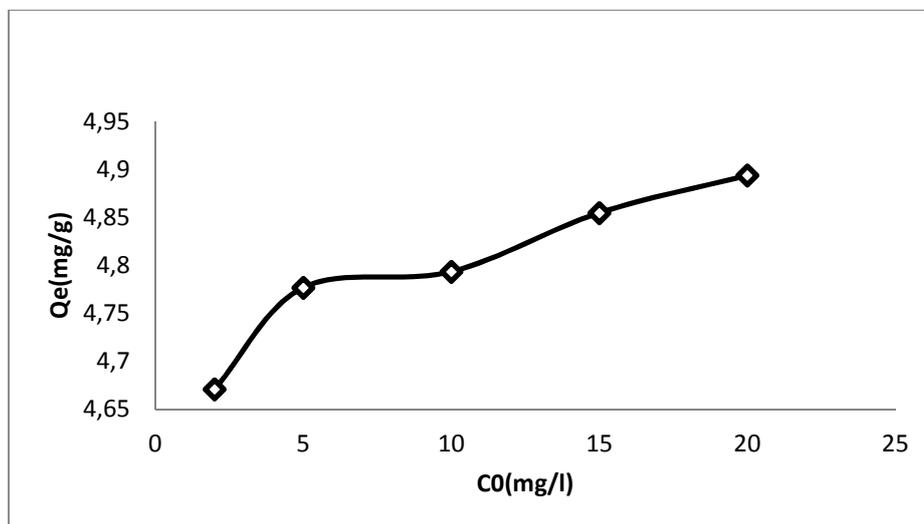


Figure III.15: Capacité d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur le cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.

D'après la figure III.14, il a été remarqué que le processus d'adsorption comporte deux paliers bien distincts. La capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 4,71 mg/g qui correspondre à une concentration initiale de l'acide acétylsalicylique de 15 mg/L, ensuite, il a été remarqué un palier constant et par conséquent, la capacité d'adsorption à l'équilibre a été trouvée de l'ordre de 4,71 mg/g.

D'après la figure III.15 qui représente la variation de la capacité d'adsorption du cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique, l'allure de la courbe indique que le processus d'adsorption comporte un seul palier. La capacité d'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique. La capacité d'adsorption à l'équilibre a été trouvée de l'ordre de 4,89mg/g et cela pour la plus grande concentration initiale étudiée qui de 20 mg/L. Le résultat trouvé indique que l'état d'équilibre physico-chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas encore atteint et pour le faire il faut augmenter encore la concentration de l'acide acétylsalicylique jusqu'à avoir la saturation de l'adsorbant.

Analysant les différentes expériences d'adsorption effectuées sur les deux adsorbants à savoir l'(Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) et le cobalt ferrite. Nous avons relevé que la capacité d'adsorption de l'(Alginate modifié/Chitosane/ Cobalt ferrite) a été trouvée inférieure à celle du cobalt ferrite et cela est peut être attribué à :

La synthèse du composite (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) a été faite dans le but de synthétiser un adsorbant qui englobe une variété des groupements fonctionnels à savoir des groupements hydroxyles , carboxylate , amine qui provient du chitosane et aussi à partir des groupements urée greffés sur l'alginate, cette synthèse a été confirmée par les différentes techniques de caractérisation étudiées. Cependant l'existence de ces groupements a impliqué que la surface de l'adsorbant d'une part est très encombrée et d'autre part que la structure de l'acide acétylsalicylique est aussi volumineuse. La molécule de l'acide acétylsalicylique englobe un groupement carboxylique et un autre acétate en plus d'un noyau benzénique. Ces facteurs ont défavorisé le pouvoir adsorbant du l'(Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) par rapport le cobalt ferrite où sa surface est moins encombrée en plus de son pouvoir magnétique seul. Cette étude nous à élargir les perspectives d'utilisation de l'adsorbant (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) pour le tester avec d'autres molécules émergentes où le choix de ces dernières repose sur taille de la molécule.

III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.

-Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.

III.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

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

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

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

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

La figure III.17 représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide acétylsalicylique pour les deux adsorbants étudiés .

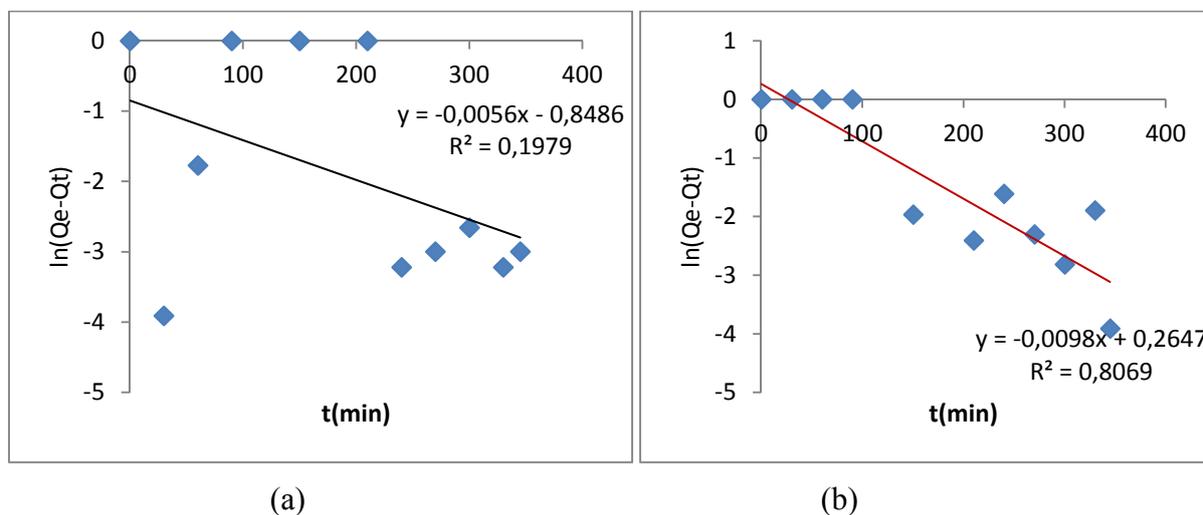


Figure III.16. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide acétylsalicylique.

(a) Cobalt ferrite (b) (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite).

III.4.2: Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

Avec :

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

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

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

La figure (III.18) représente la variation de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t

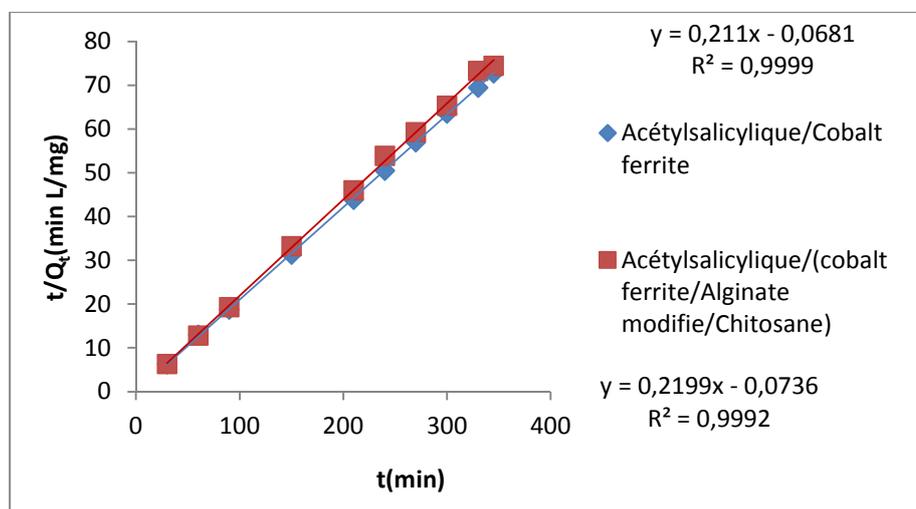


Figure III.17. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les deux adsorbants.

Le tableau (III. 2) regroupe les paramètres de modélisation pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures III.17 et III.18.

Tableau III. 2. les parametre des différentes modèles étudiés

Adsorbants	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Qe cal (mg/g)	Qe exp (mg/g)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Qe cal (mg/g)	Qe exp (mg/g)
Cobalt ferrite	0,197	0,011	2,334	4,79	0,999	0,640	4,73	4.79
(Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite	0,806	1,856	1,302	4,65	0,999	0,633	4,56	4.65

L'analyse de tableau III .2 montre que les résultats de la cinétique expérimentale sont bien représenté par le modale pseudo- ordre 2 pour les deux adsorbants car le coiffassions de corrélation est proche de 1 (R²= 0,99).

III.4.3 : Isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du l'acide acétylsalicylique étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats ont été effectués à une température de 25°C, un pH égal à 6, le temps de contact de l'adsorption du l'acide acétylsalicylique pour les adsorbants étudiés à savoir l'(Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite) et le cobalt ferrite a été pris comme étant le temps de pseudo équilibre approprié pour chaque adsorbant.

III.4.3.1: Modèle de Freundlich

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

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

En traçant log (Qe) =f (log Ce), les résultats obtenus sont représentés par la figure (III.19), d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine log K_F.

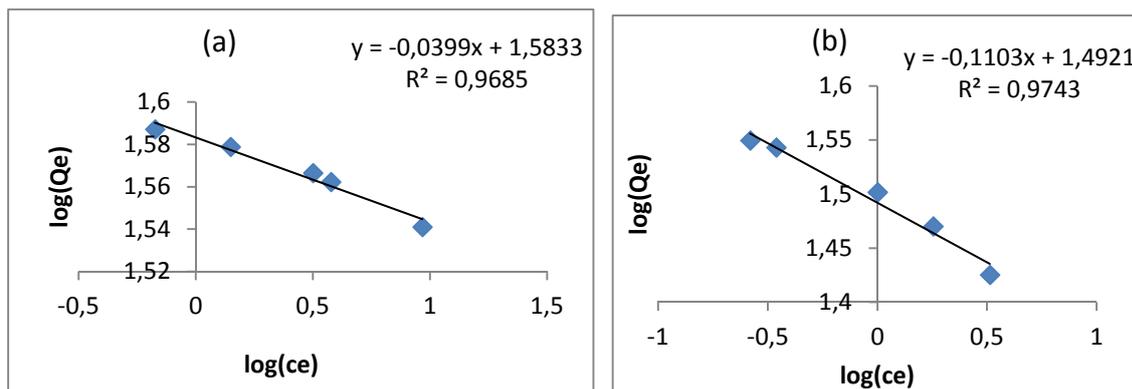


Figure III.18. Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich
 (a): cobalt ferrite (b): (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite)

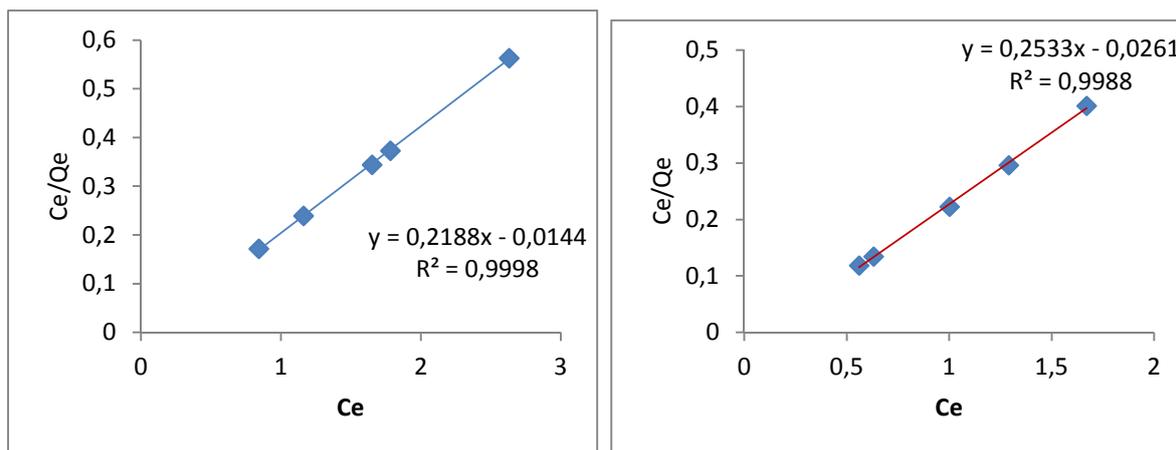
III.4.3.2. Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle représenté par son équation linéaire suivante:

Langmuir propose le modèle suivant :

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

En traçant $(C_e/Q_e) = f(C_e)$, les résultats obtenus sont représentés par la figure (III.20), d'où la pente de la droite est $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine $\log 1/Q_m \cdot b$



(a) (b)

Figure III.19. Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide acétylsalicylique.

(a): cobalt ferrite (b): (Alginate modifié/ Chitosane/Cobalt ferrite)

Le tableau (III.3) regroupe les paramètres de l'étude des isothermes effectuée calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

Tableau III.3. Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	R ²	K _F	n	R ²	b (L.mg ⁻¹)	Q _m (mg/g)
Cobalt ferrite	0,96	4,869	0,039	0,99	15,595	4,587
Cobalt ferrite /Alginate modifie/Chitosane	0,97	4,445	0,110	0,99	9,737	3,952

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [60]. Dans le présent travail, deux modèles ont été étudiés à savoir Freundlich et Langmuir où les paramètres de la modélisation relatives aux isothermes d'adsorption étudiés pour l'acide acétylsalicylique sont regroupés dans le tableau (III.3) les résultats trouvés indique que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir qui indique une homogénéité de distribution des groupement fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés [61].

Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que pour l'isotherme de Langmuir le $R^2 > 0.99$ pour les deux adsorbants étudiés cependant cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée par le modèle de Freundlich ($R^2 > 0.97$). Donc le modèle de Langmuir décrit convenablement l'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les adsorbants étudiés à savoir l' (Alginate modifié/ Chitosane/ cobalt ferrite) et le cobalt ferrite. Ce résultat est on parfait accord avec les résultats [60,61]. Selon les restrictions de Langmuir, nous avons probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie d'adsorption est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins.

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est la synthèse d'un matériau utilisé 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.

Les matériaux à base de ferrite possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes d'une part et de l'autre part l'alginate et le chitosane renferment plusieurs groupements fonctionnels qui résultent de nombreuses propriétés à savoir : épaississants, stabilisants, gélifiants, filmogènes et un bon pouvoir adsorbant vis à vis les divers polluants.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique dont la première partie est consacrée pour les polluants émergents.

La deuxième étape a été consacrée à la synthèse des adsorbants à savoir le cobalt ferrite seul et le composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite), ces deux derniers ont été caractérisés par la détermination du pH_{pzc}, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et un diffractomètre de rayon X (DRX), ces techniques ont montré l'existence de l'alginate et le chitosane dans la composition du composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite) d'une part, d'autre part l'apparition des molécules de Fe- O qui indique la présence du cobalt ferrite. Ces résultats prouvent que notre synthèse a été réussite.

Dans le but d'exploiter les propriétés chélatente du nouveau adsorbant composite dans l'élimination des molécules de l'acide acétylsalicylique à partir des eaux contaminées. Des essais d'adsorption, ont été réalisés, ces derniers ont permis de mettre en évidence l'efficacité de ces deux adsorbants synthétisés dans l'élimination de l'acide acétylsalicylique à partir des eaux contaminées. L'influence de certains paramètres tels que la cinétique d'adsorption, le pH, la masse de l' adsorbant et la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- L'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur l' adsorbant cobalt ferrite seul et le composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite) a été réalisée pour une température égale à 25C⁰ , un pH égal à 6 , une concentration de 10 mg/L et une masse de l'ordre de 50 mg, 100mg pour le cobalt ferrite et le composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite) respectivement. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 4.79 mg/g qui correspond à un temps

d'équilibre de 60min pour le composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite), et de 4.79mg/g à un temps d'équilibre de 60min pour le cobalt ferrite,

- L'application du modèle de pseudo-premier ordre pour la cinétique d'adsorption s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, le modèle de pseudo- second ordre peut reproduire parfaitement nos résultats expérimentaux prévoyant des valeurs de capacité d'adsorption (Q_e) qui correspondent aux valeurs expérimentales,
- L'analyse de l'équilibre d'adsorption de l'acide acétylsalicylique sur les adsorbants étudiés révèle que les deux modèles de Langmuir et Freundlich décrivent adéquatement l'adsorption, cependant le modèle de Langmuir est le modèle le plus représentatif sur les adsorbants étudiés ce qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des adsorbants étudiés.

En perspectives et vue l'originalité du sujet, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation de l'adsorbant étudié avec d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), analyse élémentaire (CHNO)...etc.
- Compléter l'étude d'adsorption en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation ...etc.
- En comparaison , les valeurs des capacités d'adsorption trouvées pour le cobalt ferrite qui ont été meilleures par rapport celles trouvées pour le composite (Alginate modifié/Chitosane/Cobalt ferrite), on envisage d'autres études pour cet adsorbant en choisissant des substances émergentes de petite taille afin d'étudier l'influence de la taille de la molécule sur l'adsorption.

References Bibliographiques

- [1] K. Seffah, N. Bensacia, A. Skender, E. Flahaut, A. Hadj-ziane-zafour "Synthesis and characterization of nano-magnetic material based on (carbon nanotubes / nickel ferrite): Application for the removal of methyl orange dye from contaminated water", Algerian Journal of Environmental Science and Technology, Vol.3. No1. (2017), 45-53
- [2] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, S. D-Boustila, A. boos, F. Garin "Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. kinetic and thermodynamic studies" Environmental Engineering and Management Journal, Vol.13, (2014), 10, 2675-2686
- [3] M.KEDDOU, «Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de Chitosane ». Mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [4] B.Ghazi, «Structuration et contrôle de l'architecture de capsules à cœur liquide à base d'hydrogel d'alginate par association de biopolymères ».Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- [5]G.Isabelle «Les Alginates: excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique -Application à la synthèse d'un gel chimique- », Université Henri Poincaré - Nancy I ,(2004).
- [6] N. M. Velings et M. M. Mestdagh « Polymer Gels and Networks »,Vol 3,(1995).
- [7] B. Nicole, Baran¹, T.Anne et A.Laurence Amalric, «Polluants émergents : un risque pour les eaux souterraines » Académie nationale de Pharmacie Médicaments et environnement, (2008), 103.
- [8] C.G.Groat, « United States Government Printing Office, Washington», Washington, DC 20402,(2002).
- [9] M-J. CAPDEVILLE «études des cycles biogéochimiques des contaminations organiques dite « Emergents » dans les systèmes aquatiques ».Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2011).
- [10] C. B.Maude, J.Alice, M. Catherine, B. Gilles « Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétique – Etat des lieux et perspectives. (2009). R.INT.DCN.BE.ARC/2009.01.
- [11] S.BOUZID, "Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums", Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2015).

- [12] K.Kummerer. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources", *Chemosphere* Vol.45, (2001) 957-969.
- [13] S.Álvarez, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García « Effective adsorption of on-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials», *Chemical Engineering Journal*, Vol 03, (2017).
- [14] G .Xiao, R .Wen, D.Wei « Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5sulfosalicylic acid», *Fluid Phase Equilibria* ,Vol 10,(2016).
- [15] J. Liado, S. sandans , L. Luque « Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons » *Process safety and environment protection*, (2016).
- [16] J.C.Amiard, « les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes », Edition Lavoisier,(2011).
- [17] INERIS, « Institut National de L'Environnement industriel et des Risques », (2006).
- [18] Nishikawa, S. *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*(1915), 8,199.
- [19] T. F. W.Barth, and E.Posnjak, *Z. Krist*, 82, 325 (1932).
- [20] L. Ajroudi, « Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques », thèse de doctorat, Université sud tunis, (2011).
- [21] Daliya S. M., and Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, Vol.129 (1-3): 51–65.
- [22] V. A. M. Brabers, progress in spinel ferrite research, Vol 8, *Coll. Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier science, Norh Holland (1995).
- [23] D. Givord, "Magnetism and Synchrotron Radiation", Vol 565, coll. *Lecture Notes in Physics*. Springer (2001).
- [24] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 171 (1968).
- [25] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Interscience Publishers (1963).
- [26] Y. Du, M. Pei, Y. He, F. Yu, W.Guo, L. Wang, « Preparation, Characterization and Application of Magnetic Fe₃O₄-CS for the Adsorption of Orange I from Aqueous Solutions » *journal.pone.0116073* (2014).
- [27] M. Butnariu, Nan crystalline ferrites used as adsorbent in the treatment process of waste waters resulted from ink jet cartridges manu facturing , DOI: 10.1515/chem.-2015-0092,(2014).
- [28] P.Sivakumar, R.Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Preparation and properties of NiFe₂O₄ nanowires, *MaterialLetters* 66 (2011) .

- [29] X. S. Song, S. F. Wang, J.Y. Lu, Removal of Chromium and Nickel Ions from synthetic solution by the Ferrite Process, *Advanced Materials Research*, Vol. 113,(2010).
- [30] I.Goujon, « excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique – application à la synthèse d'un gel chimique », thèse de doctorant, université Henri Poincaré –Nancy I ,juin 2004.
- [31] B. Manz. . “Cross-linking properties of alginate gels determined by using advanced NMR imaging and Cu²⁺ as contract agent.” *Biophys.* (2004), Germany.
- [32] H.Fatiha , « Élaboration de billes à base d'alginate ,étude rhéologique et de comportement ». These de Doctorant, université m'Hamed bougarra-boumerdes ,(2016).
- [33] M. S. Alistair, « food polysaccharides and their applications», department of Chemistry, university of Cape Town Rondebosch, South Africa.
- [34] N.Nordine, « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique »,thèse de doctorat, université Djilali liabes Sidi bel Abbés , 15 Mars (2018).
- [35] M. George and T. Emilia Abraham « polyionic hydrocolloids for the intestinal déLivery of protein drugs: alginate and chitosan. *J. of controlled Release* Vol.114, (2006).
- [36] G.A.F. Roberts, «Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*», Eds G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. ,(1992).
- [37] W.Ghorzi, «caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants »mémoire de magister, université abou bekr belkaide de Tlemcen, 25juin (2014).
- [38] N.Bousalem, « Synthèse vert, caractérisation et activité antibactérienne de films composites alginate-nanoparticules d'argent-chitosane », thèse de doctorat, université ABOU-BEKR BELKAID – Tlemcen, (2017).
- [39] L.payer , « viscoélasticité et structure de gels a base de chitosane-relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels », thèse de doctorat, université paris 7 ,juin (2005).
- [40] H. Laribi-Habchi, A. Bouanane-Darenfed, N. Drouiche , A. Pauss, N. Mamen .” Purification, characterization, and molecular cloning of an extracellular chitinase from *Bacillus licheniformis* stain LHH100 isolated from wastewater samples in Algeria”. *Int J Biol Macromol* ,(2015).
- [41] No, H. K.Meyers, S. P. Lee. «Isolation and characterization of chitin from crawash shell waste». *J. of Agricultural and Food Chemistry*, Vol 37,(1989).
- [42] A.Benettayeb, E.Guibal, A.Morsli, R.Kessas,”chemical modification of alginate for

enhanced sorption of Cd(II) , Cu(II) and Pb(II) “,chemical engineering journal, Vol.10.1016,(2017),1-4.

[43] W.Ghorzi, «caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants» mémoire de magister, université abou bekr belkaide de Tlemcen, 25juin(2014).

[44] I.Chabane,«étude physico-mécanique des billes gelifiées composites à base de montmorillonites pontées,d’alginate et de polyvinyl alcool : application à l’adsorption dynamique de polluants organique sur lit fixe »,thèse de doctorat,université Saad dahlab de Blida- 1,(2017).

[45] Kraepiel, A.M.L., Keller, K. and Morel, F.M.M., “On the acid-base chemistry of permanently charged minerals”, Environ. Sci. Technol, Vol.32, (1998), 2829 – 2838.

[46] G. Matthieu, « Les anti-inflammatoires non stéroïdiens, utilisation et conseils dans la pratique officinale quotidienne. Document étayé par une analyse d’ordonnances d’une pharmacie rurale », thèse de doctorant, université angors,(2012-2013).

[47] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials Vol.146 , (2007) 237-242.

[48] A.kHalfaoui, E.DERBAL, « Etude Expérimentale de L’élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d’Orange et de Banane », thèse de doctorant, université de Constantine, (2012).

[49] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. “Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl_3 solutions”. Materials Letters ,Vol.57, (2003)1096-102.

[50] S. BawaWaje, M. Hashim, W. D.Wan Yusoff, Z. Abbas, X-ray “diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering”, Vol 29 ,(2009).

[51]Chen , X ,Yang ,H , Gu, Z, Shao, Z . Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosane membranes for pervaporation separation.J.Appl.Polym.sci, Vol.79, (2001), 1144-1149.

[52] F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture", thèse magistère, Université Ferhat Abbas - Sétif,(2014) .

- [53] M.Nurul Akhmar, I.Suriani,R.Shaifulazuar,M.Amalina,N.Z.Mohd, "An oxidation time effects on the structural and chemical properties of grapheme oxide prepared by tour method", university of Malaya,50603,kuala Lumpur,Malaysia,(2018).
- [54] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of highsurface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. JChem Eng Data, Vol.55, (2010)1486–91.
- [55] M.Hesse, H.Meier,B.Zeeh, Méthode spectroscopiques pour la chimie organique, Ed Masson,Paris,(1997).
- [56] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of highsurface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. JChem Eng Data, Vol.55, (2010)1486–91.
- [57] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions". Materials Letters, Vol.57 ,(2003)1096-102.
- [58]D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Université de Médéa, (2014).
- [59] I.Bouaziz.K, « traitement de solution organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique »,thèse de doctorant ,université de toulouse,(2014).
- [60] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin "Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. kinetic and thermodynamic studies" Environmental Engineering and Management Journal,Vol.13, (2014).
- [61] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea , A. Boos , F. Garin " Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with–COOH".C.R. Chimie (2014).