

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

**ETUDE COMPARATIVE DE L'ADSORPTION DE QUELQUES
POLLUANTS EMERGENTS SUR UN ADSORBANT A BASE
D'ALGINATES ET DE COBALT FERRITES**

Présenté par :

BOURELEM SAMIA

KHERRABI Samar

Encadré par :

Dr. BENSACIA Nabila

Co-Encadré par :

Mme. AROUN Imène

Année universitaire 2020/2021

ملخص:

، IRTF تستند هذه الدراسة إلى تركيب مواد ماصة مختلفة على أساس الألجينات والفريتات الكوبالتية. تميزت الأخيرة بـ ، محتوى مجموعات الكربوكسيل. تم إجراء اختبارات الامتزاز لحمض الساليسيليك pHpzc ، تحديد DRX ، ودوديكلوفيناك الصوديوم على الممتزات عند درجة حرارة 250 درجة مئوية ، عند درجة حموضة 6 ، وكتلة 100 مجم وتركيز 10 مجم / لتر. في ظل هذه الظروف ، وجد أن قدرة الامتصاص تكون في حدود (2.50 مجم / جم) والتي تقابل زمن توازن 90 دقيقة لحمض الساليسيليك. بالنسبة لديكلوفيناك الصوديوم ، وجد أن سعة الامتزاز حوالي (3.20 مجم / جم) وهو ما يتوافق مع زمن توازن قدره 120 دقيقة. تم إجراء ثلاث دورات امتزاز وامتصاص وتم العثور على عائد أكبر من 73%. يتم وصف حركيات الامتزاز بشكل صحيح بواسطة النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية. تتفق نمذجة متساوي لحمض الساليسيليك $R^2 = 0.97$ الذي يمثل بشكل أفضل النمذجة باستخدام Langmuir درجة حرارة الامتزاز مع نموذج $R = 0.94$ و $R = 0.94$ و

الكلمات المفتاحية: الملوثات الصيدلانية الناشئة - الامتزاز - الألجينات - الفريت الكوبالت الصوديوم

Résumé

Cette étude repose sur la synthèse de différents adsorbants à base d'alginate et cobalt ferrites. Ces derniers ont été caractérisés par IRTF, DRX, détermination de pHpzc, teneur en groupes carboxyles. Les essais d'adsorption de l'acide salicylique et d'acide diclofénac de sodium sur les adsorbants ont été effectués à une température de 25°C, à un pH de 6, une masse de 100mg et une concentration de 10mg/l. Dans ces conditions la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de (2.50 mg/g) qui correspond à un temps d'équilibre de 90 min pour l'acide salicylique. Pour le diclofénac de sodium, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de (3.20mg/g) qui correspond à un temps d'équilibre de 120 min. Trois cycles d'adsorption – désorption ont été effectués et un rendement supérieur à 73% a été trouvé. La cinétique d'adsorption est correctement décrite 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 $R^2=0.97$ pour l'acide salicylique et $R^2= 0.94$ pour le diclofénac de sodium.

Mots clés : Polluants émergents pharmaceutiques – Adsorption- Alginate – Cobalt ferrites .

Abstract

This study is based on the synthesis of different adsorbents based on alginates and cobalt ferrites. The latter were characterized by IRTF, DRX, determination of pHpzc, content of carboxyl groups. The adsorption tests for salicylic acid and sodiumdiclofenac on the adsorbents were carried out at a temperature of 25°C, at a pH of 6, a mass of 100 mg and a concentration of 10 mg / l. Under these conditions the adsorption capacity was found to be of the order of (2.50 mg / g) which corresponds to an equilibrium time of 90 min for salicylic acid. For sodium diclofenac, the adsorption capacity was found to be around (3.20mg / g) which corresponds to an equilibrium time of 120 min. Three adsorption – desorption cycles were performed and a yield greater than 73% was found. The adsorption kinetics are correctly described by the pseudo second order kinetic model. The modeling of the adsorption isotherms is in agreement with the Langmuir model which better represents the modeling with an $R^2 = 0.97$ for salicylic acid and $R^2 = 0.94$ for sodium diclofenac.

Keywords: Emerging pharmaceutical pollutants - Adsorption - Alginates - Cobalt ferrites.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Département de Génie des Procédés de l'Université de BLIDA1, Au terme de ce travail, nous exprimons nos remerciements à Dieu, qui nous a donné la force et le courage ; d'aller au bout de nos objectifs.

Nos remercions vivement Dr. BENSACIA Nabila et Mme AROUN Imène, qui ont accepté de nous encadrer au quotidien au cours de ce mémoire, pour leurs temps, conseils et patience le long de c travail.

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

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les enseignants du département pour leurs efforts et compétences le long de notre formation en licences et en master.

Pour conclure, nous souhaitons remercier profondément nos parents et nos familles qui nous ont soutenues pendant nos études. Merci de nous avoir permis de faire ce que nous aimons et de nous avoir aidé à pouvoir le faire.

Merci à tous.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents qui ont sacrifié leurs vies pour donner sens à la mienne

A mes deux frères Abdennour et Islam et mon beau-frère Mohammed

A mes deux soeurs Imène et Sabrina et ma belle-sœur Nessrine

A ma grandemère

A mes tantes et oncles et leurs familles

A mes cousins et ma cousine et leurs familles

Merci aussi à tous mes collègues de la promo 2021 pour leurs encouragements et à tous ceux qui me sont chers.

SAMLA

Je dédie ce mémoire à :

Mon père et ma mère pour leur amour inestimable, leurs sacrifices, leur confiance, leur soutien et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

Mes deux frères HICHEM et KHALED et mes deux sœurs SAHAR et SAMAH.

A mon adorable petite nièce DANIA RANIN qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

Mes chers oncles et mes chères tantes pour leur soutien moral, que dieu leur donne une langue et joyeuse vie.

A l'esprit de ma chère grande mère qui nourrit de l'esprit de simplicité.

A l'âme de mon oncle 'IBRAHIM' m'entourait de ses regards chaleureux et de ses petits mots fermes, pour cela j'ai grandi....et grandi dans mes yeux et il grandi encore de jour en jour que dieu ait pitié d'eux.

Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Samar

Sommaire

Résumés

Remerciements

Liste des Figures

Liste des tableaux

Chapitre I Etude bibliographique

I	Introduction générale	01
I.1	Les polluants émergents	04
I.1.1.	Généralités	04
I.1.2	Polluants pharmaceutiques	05
I.1.3	Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux	05
I.1.4	Quelques travaux réalisés sur les polluants émergents	07
I.2	Les ferrites magnétiques	08
I.2.1	Description générale	08
I.2.2.	La structure spinelle	08
I.2.3.	Spinelles directs et inverses	09
I.2.4.	Généralités sur le magnétisme dans les ferrites	10
I.2.5	Le ferrimagnétisme	10
I.2.6	Moment à saturation des ferrites spinelles	10
I.2.7	Les travaux effectués sur l'utilisation des matériaux ferrites comme un adsorbant dans la décontamination des eaux	10
I.3.	Les alginates	11
I.3.1.	Généralités sur les alginates	11
I.3.2.	Historique	11
I.3.3.	Définition et source d'alginate	12
I.3.4.	Classification et Composition chimique d'alginate	13
I.3.5.	Procédé d'extraction de l'alginate	15
I.3.6	Production d'alginate	16
I.3.7.	Propriétés des alginates	16
I.3.8.	Solubilité	16
I.3.9.	Viscosité	17
I.3.10.	Stabilité des alginates	17
I.3.11.	Caractérisation des billes gélifiées	18
I.3.12	Rigidité	18
I.3.13.	Porosité	18
I.3.14.	Processus de spécifications du gel d'alginate	18
I.3.15	Principales applications des alginates	20
I.3.16.	Quelques travaux sur l'utilisation des bio composites à base d'alginate dans le traitement des eaux	21

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1	Introduction	24
II.2.	Les produits	24
II.3.	Préparation des adsorbants	24
II.3.1.	Synthèse du cobalt ferrite	24
II.3.2.	Préparation des billes d'alginate seules	25
II.3.3.	préparation des billes hybrides (d'alginate /Cobalt ferrite)	25
II.3.4	Préparation des billes macroporeuses (Alginates /Carbonate de calcium /Cobalt ferrites)	26
II.4.	Caractérisation des différents adsorbants	26
II.4.1.	Calcul du diamètre	26
II.4.2.	Calcul du pourcentage d'eau	26
II.4.3.	Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc)	27
II.4.4	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	27
II.4.5	Diffraction des rayons X	28
II.4.6	Détermination de la concentration des sites actifs (Teneur en groupes carboxyliques).	28
II.5.	Etude du procédé d'adsorption en batch	28
II.5.1	Cinétique d'adsorption	29
II.5.2.	Effet de la masse	29
II.5.3.	Effet de la concentration initiale	30
II.5.4	Effet du pH	30
II.6	Désorption	31
II.6.1.	Mode opératoire de la désorption	31
II.7.	Modélisation de l'adsorption	31
II.7.1.	Cinétique d'adsorption	32
II.7.2.	Modèle cinétique de pseudo premier ordre	32
II.7.3.	Modèle cinétique de second ordre	32

Chapitre III Résultats et discussions

III.1.	Introduction	34
III.2.	Préparation des billes gélifiées	35
III.3.	Caractérisation des adsorbants	35
III.3.1	détermination du pH isoélectrique pHpzc	36
III.3.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
III.3.2.1.	Spectre IFTR de l'alginate de sodium	36
III.3.2.2.	Spectre FTIR du Cobalt ferrite CoFe_2O_4	37
III.3.2.3.	Spectres FTIR des billes hybrides et macroporeuses	38
III.3.3.	Diffractomètre Rayons X (DRX)	39
III.4	Etude de l'adsorption de l'Acide salicylique et du Diclofénacde sodium sur les adsorbants synthésisés	40
III.4.1.	Etude de l'adsorption de l'acide salicylique sur les BM (alginate/ CoFe_2O_4)	40
III.4.2.	Etude de l'adsorption du diclofenac de sodium sur les	41

III.5	BM(alginate/CoFe ₂ O ₄)	42
III.6.	Effet du temps sur la cinétique d'adsorption	43
III.7	Effet de la masse	44
III.8.	Effet de la concentration initiale	45
III.9.	Effet du PH	47
III.10.	Désorption	47
III.10.1.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	48
III.10.2.	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	49
	Modèle cinétique du pseudo second ordre	52
	Conclusion	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Répartition par année, sur les 20 dernières années, du nombre d'articles scientifiques publiés dans des revues à comité de lecture sur la problématique de la contamination de l'environnement par les molécules pharmaceutique	06
Figure I.2	Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement	
Figure I.3	La structure spinelle a&b	07
Figure I.4	Photo d'algues brunes du genre <i>Macrocystis</i>	09
Figure I.5	Photo d'algues brunes du genre <i>Laminera</i>	13
Figure I.6	Liaisons chimique d'alginate	13
Figure I.7	Alginate de sodium	14
Figure I.8	a) monomères mannuronate M et gluconate G ; b) poly-gluconate GG et polymannuronateMM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate Poudre d'alginate de sodium	14 15
Figure I.9	Processus de sphérification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl ₂	15
Figure I.10	Points de jonction possibles dans l'alginate (a) jonctions GG/GG, (b) jonctions MG/MG et (c) jonction GG/MG	19
Figure I.11	Montage expérimental	19
Figure II.1	Les adsorbants synthétisés	25
Figure III.1	Les différentes billes a,b et c	
Figure III.2	Détermination du point de charge nulle d'alginate/ carbonate de calcium /cobalt ferrite	34
Figure III.3		35
		36

Figure III.4	Spectre infrarouge d'Alginate	37
Figure III.5	Spectre infrarouge de Cobalt Ferrite	37
Figure III.6	Spectre infrarouge des billes hybrides (A) et macroporeuses (B)	38
Figure III.7	Diffractogramme des rayons X de l'alginate de sodium	39
Figure III.8	Diffractogramme des rayons X des billes hybrides (alginate //Cobalt ferrites)	39
	Diffractogramme des rayons X des billes macroporeuses	40
Figure III.9	(alginate/ Carbonate de sodium /cobalt ferrite Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique	41
Figure III.10	Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium	41
Figure III.11	Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/	42
Figure III.12	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de temps Capacité d'adsorption du diclofénac de sodium Sur les BM	43
Figure III.13	(alginate/ Carbonate de calcium /cobalt ferrite) en fonction du temps	
	Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/	44
Figure III.14	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la masse d'adsorbant	
	Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur l'alginate/	44
Figure III.15	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la masse d'adsorbant	
	Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/	45
Figure III.16	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale	
	Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur l'alginate/	45
Figure III.17	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la concentration	
	Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le d'alginate/	46
Figure III.18	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction du pH Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur le d'alginate/	46
Figure III.19	Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction du pH	
	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique	48
Figure III.20	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du	48
Figure III.21	diclofénac	
	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du	49
Figure III.22	l'acide salicylique	
	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du	50
Figure III.23	diclofénac de sodium	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Principales applications des alginate	20
Tableau.II.2	Etude du procédé d'adsorption de l'acide salicylique et le diclofénac de sodium	29
Tableau.II.2	Les conditions opératoires de l'effet de masse des deux polluants	30
Tableau.II.3	Les conditions opératoires de l'effet de la concentration initiale	30
Tableau.II.4	Les conditions opératoires de l'effet de pH	31
Tableau III.1	Résultat de la désorption de l' (Alginate /Carbonate de calcium/Cobalt ferrite)	47
Tableau III.2	Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés	50

INTRODUCTION

La dépollution des eaux a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques. La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société. L'eau que nous consommons est systématiquement traitée avant d'arriver à nos robinets. Il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques pour éliminer la présence des polluants en générale et spécialement les polluants émergents puisqu'ils sont devenus un problème environnemental.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants, elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées comme : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaires...etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées.

L'alginate est un biopolymère « polyvalent » très utilisé en industrie car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant et filmogène [1]. La majeure partie des alginates se trouve dans les thalles sous forme de gels, surtout calciques, peu solubles dans l'eau salée et dans l'eau froide [2]. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en divers domaines.

Les ferrites magnétiques ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux [3]. En raison de leur potentiel d'applications technologiques et grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes.

Notre travail repose sur l'utilisation d'un adsorbant composé d'une part de l'alginate qui est un biopolymère englobant un nombre important de groupements fonctionnels et d'autre part sur les composés ferrites qui possèdent un pouvoir magnétique intéressant. Ces propriétés s'avèrent très prometteuses dans le cas d'un adsorbant utilisé pour l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques à partir des eaux contaminées.

Le plan de ce mémoire est composé de :

- Une introduction générale qui présente le thème abordé,
- Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les polluants émergents et quelques travaux correspondants, une autre partie sur les ferrites magnétiques, ainsi que les différents travaux réalisés dans ce domaine et une dernière sur le biopolymère alginate et quelques travaux correspondants,
- Le deuxième chapitre, englobe le protocole de synthèse des différents adsorbants à base de cobalt ferrite, alginate, ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude. La fin du chapitre est dédiée à l'adsorption des polluants émergents choisis dans ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats trouvés et à leurs interprétations en passant par la synthèse des adsorbants, leurs caractérisations et enfin leurs applications dans l'élimination des polluants émergents à savoir : l'acide salicylique et le diclofénac de sodium à partir des eaux contaminées,

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

CHAPITRE 01

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les polluants émergents

I.1.1. Généralités

Les polluants émergents sont une nouvelle classe de polluants qui connaît un intérêt certain et croissant depuis cette dernière décennie. Ces derniers sont les substances retrouvées dans l'environnement à faibles concentrations grâce à l'amélioration de la surveillance et le développement des techniques analytiques. Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis. [4]

Le terme « polluants émergents » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle. On distingue comme polluants émergents les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants [4].

Les polluants émergents sont des polluants non réglementés présentant un risque important pour les milieux aquatiques et devront être régis par une réglementation [5]. Ces derniers sont des composés non réglementés présents dans l'eau, qui sont considérés comme très nuisibles à la fois pour la santé humaine et pour l'environnement. Il est aussi à noter que les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce sont très souvent des composés retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques [6].

Il est à signaler que les polluants émergents et les produits de leurs transformations biotique ou abiotique dans l'environnement, ont été retrouvés dans tous les milieux aqueux dans l'environnement à savoir : les eaux de surface, les eaux souterraines, les mers et océans [7].

On distingue deux voies d'accès des polluants émergents vers les milieux aquatiques :

- **Les sources ponctuelles** : qui sont des points d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.
- **Les sources diffuses** : quant à elles, ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsimoin faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines [6].

Il est à noter que la voie principale de diffusion de ces polluants est les stations d'épuration des eaux usées, qui ne peuvent les éliminer complètement avec les technologies de traitements

conventionnels utilisées. Ainsi une partie de ces polluants se retrouve dans les effluents des STEP et par la suite dans tous les milieux aqueux [8].

I.1.2.Polluants pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont produites et consommées en très grande quantité dans le monde et plusieurs voies conduisent à leur rejet dans les eaux. Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse de ces substances sont de plus en plus performantes et ont permis l'acquisition d'un grand nombre de données. Néanmoins, ces domaines nécessitent encore de nombreuses améliorations. Les données récoltées révèlent une contamination de l'ensemble des milieux aquatiques, y compris du milieu marin et des sédiments, par une ou plusieurs substances.[8]

Ces substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules.

La contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques fait pour cela l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années car elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser. La contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques fait pour cela l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années. [8]

I.1.3Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux

L'origine des molécules pharmaceutiques dans l'environnement est variable mais les principales sources sont liées à leur utilisation en médecine humaine ou vétérinaire.

Les molécules pharmaceutiques font partie du groupe des contaminants émergents du fait de leur intérêt récent dans les études environnementales comparativement à des polluants étudiés depuis plus longtemps tels que les pesticides. Elles correspondent aux principes actifs des médicaments et, à ce titre, sont responsables des propriétés pharmacologiques des médicaments. Ce sont donc des molécules biologiquement actives qui peuvent agir sur les organismes vivants présents dans les écosystèmes impactés. Dans le premier cas, elles peuvent être rejetées directement dans le milieu, ou indirectement, avec les eaux usées traitées ou les boues résiduaires, après traitement dans les stations d'épuration. Dans le deuxième cas, elles atteignent directement le milieu lorsque les animaux sont élevés en prairie ou

indirectement lorsque les déchets d'élevage sont épandus sur les sols agricoles pour les fertiliser. [9]

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 1).[10]

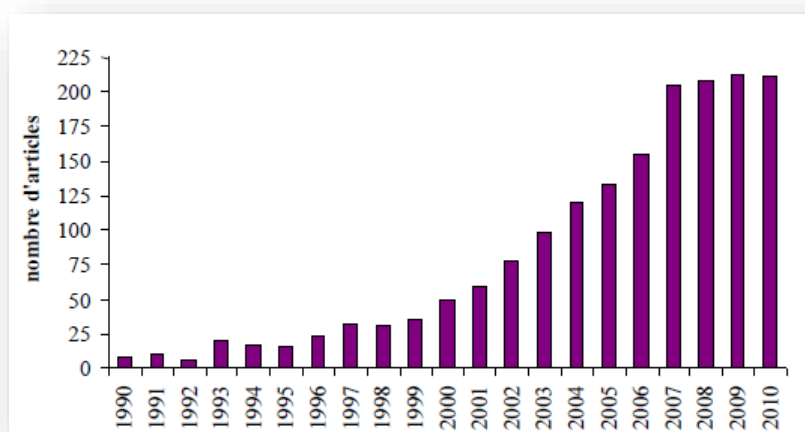


Figure I.1 : Répartition par année, du nombre d'articles scientifiques publiés dans des revues à comité de lecture sur la problématique de la contamination de l'environnement par les molécules pharmaceutiques [10].

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits s'est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable.

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique . On retrouve, parmi les sources diffuses le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés, l'excrétion

métabolique, par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux. Le rejet direct des médicaments dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines [11].

La figure suivante résume ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques :

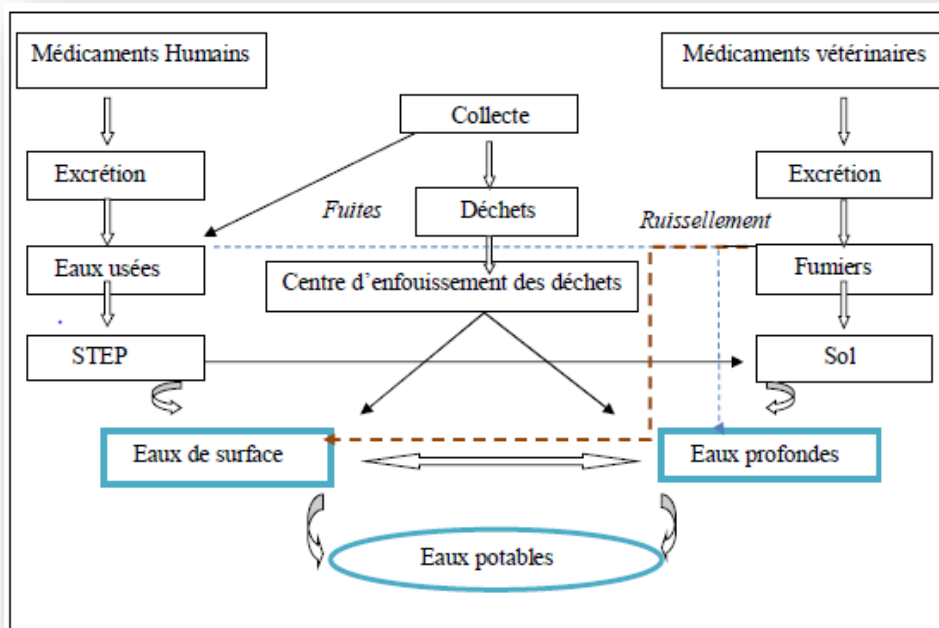


Figure I.2: Chemin simple des produits pharmaceutiques dans l'environnement [11].

I.1.4 Quelques travaux réalisés sur les polluants émergents

En 2017, Alvarez et ses collaborateurs [12] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption des résidus pharmaceutiques non biodégradables qui se trouvent dans les rejets hospitaliers en utilisant différents matériaux basés sur le carbone, l'étude a démontré que le matériau utilisé possède une grande affinité vis-à-vis des polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g, 264mg/g pour le carbonateriez et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 °C et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

En 2016 G. Xiao et ses collaborateur [13] ont synthétisé les effets de l'hydrophobicité de ce produit sur l'adsorption de l'acide salicylique et de l'acide 5-sulfosalicylique sur le matériau synthétisé ont été étudiés. Une plus grande capacité d'adsorption de l'acide salicylique que

celle de l'acide 5-sulfosalicylique a été constatée. Ce mécanisme d'adsorption a été attribué à la forte hydrophobicité de l'acide salicylique.

En 2015, F. Zhenyu et ses collaborateurs [14] ont synthétisé un nouveau réseau de polymères hydrophile-hydrophobe pour l'élimination par adsorption de l'acide salicylique à partir des solutions aqueuses. Il a été remarqué que l'adsorption de l'acide salicylique est nettement supérieure sur l'adsorbant de l'ordre de 228,9 mg /g à une concentration d'équilibre de 100 mg / L. La capacité d'adsorption saturée dynamique a été mesurée à 297,0 mg / g.

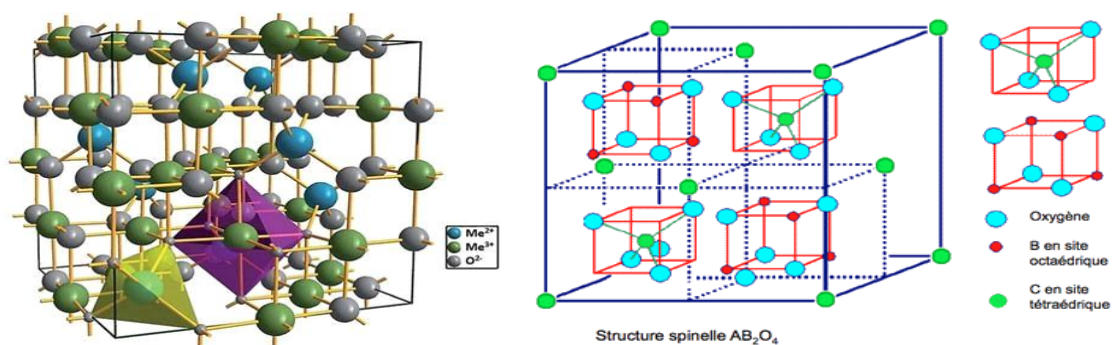
En 2014, Y. Patino et ses collaborateurs [15] ont intéressés par l'adsorption de trois polluants émergents représentatifs sur différents types d'adsorbants carbonés qui ont été étudiés, Les adsorbats ont été l'acide nalidixique, le 1,8-dichloroéthane et le méthyl-phénix-éthanol. Les charbons actifs, les nano fibres de carbone, les nanotubes de carbone et les graphites ont été testés en tant qu'adsorbants. Les isothermes d'adsorption, réalisés dans un système discontinu, ont été ajustées en utilisant à la fois un modèle de Langmuir et un modèle de Freundlich. Il a été montré que la capacité d'adsorption suit l'ordre 1,8 Dichlorooctane << Nalidixic acide << Methyl phenoxy éthanol.

I.2 Les ferrites magnétiques

I.2.1 Description générale

I.2.2 La structure spinelle

LA structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishi kawa (1915) ; contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O_2 forment un réseau cubique a faces centrées, 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 unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille A et 16 sites B sont occupés par des cations.[16].la figure suivante représente la cellule unitaire de la structure de spinelle $MeFe_2O_4$ et la structure de spinelle AB_2O_4



a) La cellule unitaire de la structure de spinelle MeFe_2O_4

b) Structure de spinelle AB_2O_4

Figure I.3. La structure spinelle a et b [16].

Structure cristalline de la ferrite CFO vertébrale inverse. (a) Modèle à billes et à bâtons représentant les Co cations sous forme de sphères bleues, les cations Fe 1 sur les sites A en orange, les cations Fe 2 sur les sites B en orange et les ions O en rouge; b) modèle polyédrique montrant un visage-réseau cubique centré d'anions O avec cations CO^{2+} et Fe^{3+} occupant deux sites interstitiels : les sites tétraédriques A marqués par des sites orange et octaédriques B marqués par l'orange et le cyan, respectivement. [17]

I.2.3 Spinelles directs et inverses

Les spinelles 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 ($(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}_2\text{BO}_4]$). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ». Barth et Posnjak ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt CoFe_2O_4 possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses.

I.2.4 Généralités sur le magnétisme dans les ferrites

I.2.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique que possède un matériau où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. Le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Les propriétés magnétiques des ferrites de type spinelle les plus simples s'interprètent dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel. Selon son modèle, il existe deux sous réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales.[18]

I.2.6 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 II-1 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.[19]

I.2.7 Travaux effectués sur l'utilisation des matériaux ferrites comme un adsorbant pour la décontamination des eaux

En 2014, F. Moeinpour [20], a étudié l'élimination de l'eriochrome sur le $NiFe_2O_4$. Les résultats ont montré qu'un pH égal à 6 et une température ambiante conduit à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 47mg/g.

En 2014, M. Butnariu, [21] a synthétisé $MIIFe_2O_4$ (MII=Mg, Cu) par la méthode de sol-gel, l'étude a montré que ce dernier possède des propriétés ferromagnétiques avec une capacité d'adsorption de 436,45mg /g dans les eaux usées.

En 2011, Sirakumar [22], a synthétisé le $NiFeO_4$, ce matériau possède une capacité d'adsorption de 76,34mg/g pour le bleu de méthylène.

En 2011, une autre étude [23] a été effectuée en synthétisant Fe_3O_4 , 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 [24] ont fait une étude de détermination des propriétés magnétiques du $ZnFe_2O_4$. 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.3 Les alginates

I.3.1 Généralités sur les alginates

Les alginates sont employés dans de nombreux domaines. Ces propriétés sont utilisées dans de nombreuses industries et notamment dans le textile : l'alginate donne la rhéologie souhaitée pour les pâtes et teintures. L'imprimerie les emploie dans les encres pour améliorer la viscosité mais également dans les livres où ils possèdent des propriétés anti-graisse, augmentent la résistance à l'huile, la prise d'encre et l'imprimabilité.

L'alginate trouve un emploi jusque dans le domaine de la soudure. La fabrication des baguettes à souder y a recours dans l'étape de séchage et de cuisson pour apporter un effet lubrifiant et liant.

Il existe une très grande diversité de biopolymères parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que les alginates et les produits chitineux, issus des produits marins. Ces biopolymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de traitement des eaux, l'emballage, le textile, l'agriculture et dans le domaine pharmaceutique [25].

I.3.2 Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais e. c. Stafford à la fin du 19ème siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet, explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [26].

Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées, etc. ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [27].

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis dans les années 1930. La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines : La technologie Biomédicale, La biotechnologie, La chimie Industrielle, Cosmétique et Pharmaceutique, Industrie alimentaire, et dans le traitement des eaux.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [28]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

I.3.3 Définition et source d'alginate

Dans les algues brunes, les alginates existent sous formes de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction consiste à convertir ces sels insolubles en sels de l'algue par une solution alcaline est un échange d'ion [29].

Presque tous les alginates sont récoltés dans leur milieu sauvage. La culture des algues brunes est trop chère pour produire des alginates à un prix raisonnable pour des applications industrielles. La quantité et la qualité des alginates extraits dépendent de l'espèce de l'algue et de la saison de la récolte. Les alginates peuvent également être produits par des bactéries comme *Azotobacter Vinelandi* et des espèces de *Pseudomonas* [30].

Il existe sur le marché une diversité d'alginates de sodium qui se différencient au niveau de la proportion des deux acides uroniques constitutifs et de leur répartition le long de la macromolécule, de leurs masses moléculaires et de leurs puretés chimiques et microbiologiques. Les compositions en acides hexuroniques et leur répartition le long de la macromolécule dépendent des espèces et des tissus considérés [31].

On trouve deux sources principales d'alginate : les bactéries et essentiellement les algues brunes. la figure suivante représente la photo d'algues brunes du genre *Macrocystis* et la photo d'algues brunes du genre *Laminera*.

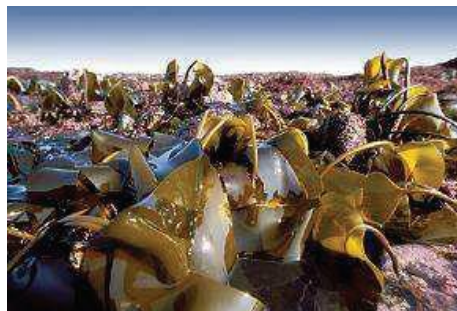


Figure I.4: Photo d'algues brunes du genre *Macrocystis* [31]



Figure I.5: Photo d'algues brunes du genre *Laminaria* [31]

Les algues récoltées sont lavées, macérées et subissent ensuite une extraction en utilisant du carbonate de sodium. L'extrait est filtré et du chlorure de sodium ou de calcium est ajouté au filtrat formant un précipité fibreux d'alginate de sodium ou de calcium. Ce sel d'alginate peut être transformé en acide alginique par un traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué. Après une série de purifications, l'alginate est séché et broyé sous forme de poudre dans ses différentes formes ioniques [32].

Le processus d'extraction permet d'obtenir de l'alginate de sodium sec en poudre. L'alginate est présent dans les parois cellulaires des algues brunes sous forme de sels de calcium, de magnésium et de sodium de l'acide alginique. Seuls les sels de sodium sont solubles dans l'eau. Afin d'extraire l'alginate des algues avec le meilleur rendement possible [33].

I.3.4. Classification et Composition chimique d'alginate

La structure chimique des alginates est voisine de celle de l'acide pectique des végétaux Supérieurs. Les alginates sont des polysaccharides linéaires, anioniques, constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose: l'acide D-Mannuronique et son épimère l'acide L-gluconiques. Plus précisément, l'acide alginique est, comme les autres phycocolloïdes, un polymère; ceci signifie que sa molécule est constituée d'éléments tous semblables (les monomères) reliés entre eux. Les monomères dans le cas des alginates dérivent de la structure du mannose et sont l'acide Mannuronique et l'acide gluconiques. Les figures suivantes présentent les structures chimiques du mannose, de l'acide gluconiques et de l'acide Mannuronique [34]. la figure suivante représente les liaisons chimiques d'alginate et l'alginate de sodium.

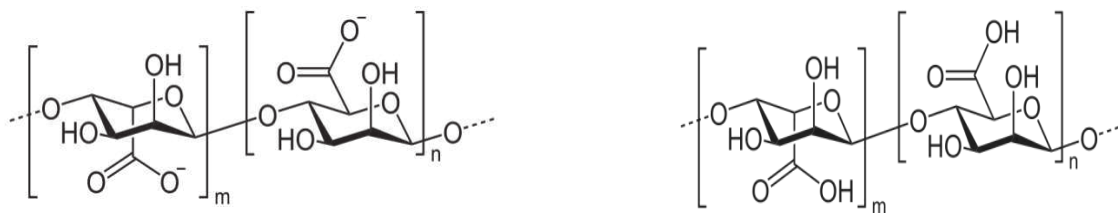


Figure I.6 : liaisons chimique d'alginate [34] **Figure I.7 :** Alginate de sodium [34]

Les alginates sont classés dans les colloïdes. En effet, le mot colloïde désigne toute substance comportant deux phases distinctes et dont les particules d'une phase, discontinue, sont très petites et diffusent dans l'autre phase. On distingue différentes catégories de colloïdes selon la nature des phases en présence.

Dans le cas de l'alginate, la phase dispersée correspond à une phase liquide alors que le milieu correspond à une phase solide afin d'obtenir un gel. Pour préciser la classification on peut définir l'alginate et la gélatine comme des hydro colloïdes car ils sont solubles dans l'eau où ils se dissolvent pour former un gel avec des propriétés rhéologiques particulières. Les principaux colloïdes extraits des algues sont des polysaccharides qui constituent généralement la matrice extracellulaire de ces organismes [35]. la figure suivante représente a) monomères mannuronate M et gluconate G ; b) poly-gluconate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

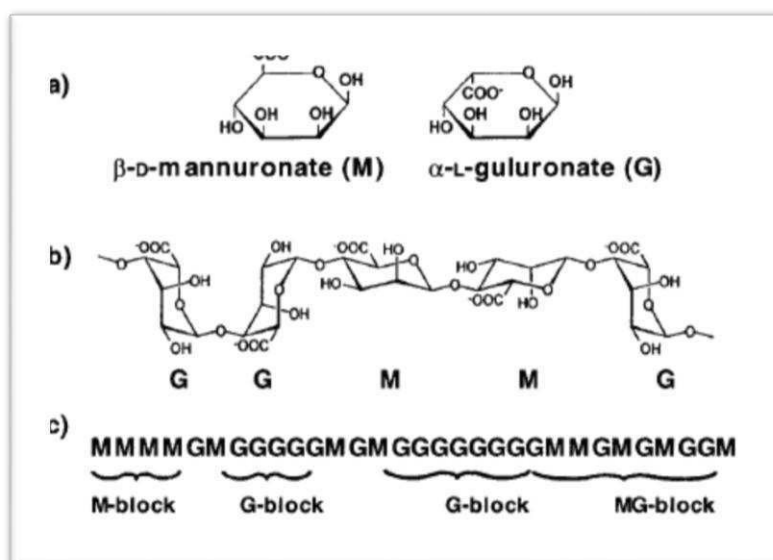


Figure I.8 : a) monomères mannuronate M et gluconate G ; b) poly-gluconate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [35].

La composition en monomères G et M de l'alginate influe directement sur ses propriétés physiques. Or, cette composition peut varier selon l'espèce d'algue dont il est tiré mais aussi par l'application de traitements biochimiques, comme par exemple l'action d'épierrasses enzymes transformant un type de monomères en son isomère : il est donc Important de caractériser l'alginate utilisé.

L'alginate de sodium représenté par la figure ci-dessous est un gélifiant commercialisé sous la forme d'une poudre blanche. Il est issu d'algues brunes qui poussent dans les eaux froides du nord de l'Europe, d'Amérique du Nord et du Sud, d'Australie, ou encore d'Afrique du Sud. Pour obtenir la poudre blanche que l'on utilise en cuisine.



FigureI.9:Poudre d'alginate de sodium

I.3.5 Procédé d'extraction de l'alginate

La formation de l'alginate de sodium est extraite des algues par précipitation/solubilisation, selon un procédé d'échange d'ions. Les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-après permettent de transformer les alginates insolubles en sel de sodium soluble dans l'eau.

Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (Principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en Sels de sodium soluble. L'algue pourrait être traitée par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions [36].

En industrie, il existe deux protocoles classiquement utilisés pour extraire les alginates, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte, qui reprennent toutes les deux le principe du prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est le mode de précipitation utilisé

ensuite qui différencie la méthode directe de la méthode indirecte. Le choix de l'une ou l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée [37].

I.3.6 Production d'alginate

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 la séparation d'avec les autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

1. **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.

2. **Purification** : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

3. **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.

4. **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 [38].

I.3.7 Propriétés des alginates

I.3.8 Solubilité

L'alginate de sodium, comme tous les sels d'alginate monovalents, est soluble dans l'eau pour des valeurs de force ionique faibles. Lorsque la salinité du milieu augmente la solubilisation du poly anion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di- ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation

d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel. [39]

Le pH de la solution joue aussi un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide manuronique ($pK_a=3,38$) ou de l'acide gluconique ($pK_a= 3,65$), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs mg) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-m et poly-g). [39]

I.3.9 Viscosité

On s'intéresse ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution. Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises [40]. La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire : plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît. La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [40].

Une augmentation de la masse molaire d'un alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate [41]. Du point de vue viscosité les alginates sont pseudo plastiques c'est-à-dire la viscosité diminue avec l'agitation et l'effet est réversible dès l'arrêt de l'agitation [41].

I.3.10 Stabilité des alginates

La stabilité de l'acide alginique et des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, de la nature du produit du degré de polymérisation du pH de la température de la nature des antibactériens employés et de la présence d'ion Ca^{2+} [41].

Les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate [41]. La réduction de ces phénols par ajout de formaldéhyde avant extraction permet d'obtenir des alginates insolubles et moins dégradables en solution. Généralement tous les solutions d'alginate sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11 et se dégraderaient sous une atmosphère humide [41].

I.3.11 Caractérisation des billes gélifiées

I.3.12 Rigidité

Les conditions de formation des billes sont en fonction du temps de maturation, de température, de quantité et de la nature du matériau gélifiant et du type de solvant influant sur la structure finale des billes gélifiées et sur leurs propriétés mécaniques.

Très peu d'études ont été menées pour caractériser les propriétés mécaniques des billes gélifiées dans le domaine de dépollution des eaux par adsorption. Il est important de connaître les propriétés mécaniques pour éviter les déformations ou cassures intempestives des billes gélifiées dans l'élimination des polluants organiques ou inorganiques par adsorption sur lit fixe [42].

I.3.13 Porosité

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption était l'une des techniques les plus utilisées. La détermination des phénomènes de transports et de diffusion du soluté dans les pores des billes était l'intérêt principal de plusieurs chercheurs. Il y a autant de paramètres à prendre en considération dans les phénomènes de diffusion comme la porosité des billes gélifiées, la composition des billes, la nature et la taille des solutés [42].

I.3.14 Processus de sphérification du gel d'alginate

Le processus de sphérification est largement utilisé pour former des billes d'alginate facilement utilisées pour des applications d'adsorption et connues par leur grande capacité d'adsorption comparée aux autres formes testées dans plusieurs travaux de recherche [43].

Le processus de sphérification est largement utilisé et conduit à une structure particulière. Les ions de calcium (Ca^{2+} souvent utilisé) sont retenus par coordination par les blocs de la structure de l'alginate [43].

Un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé "boîte à œufs" est formé suite à l'agrégation des chaînes parallèles (voir Figure I.5). Ceci signifie que cet assemblage est insensible à l'action de la température, mais sensible à un milieu ionique. Au laboratoire, la texture et la qualité recherchées du gel dépendent de la concentration en ions du milieu, ce procédé est utilisé depuis 1983 par M. Bodard et ses collaborateurs et plusieurs équipes de

recherche[44]. La figure I.10 représente le processus de spécification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl_2 .

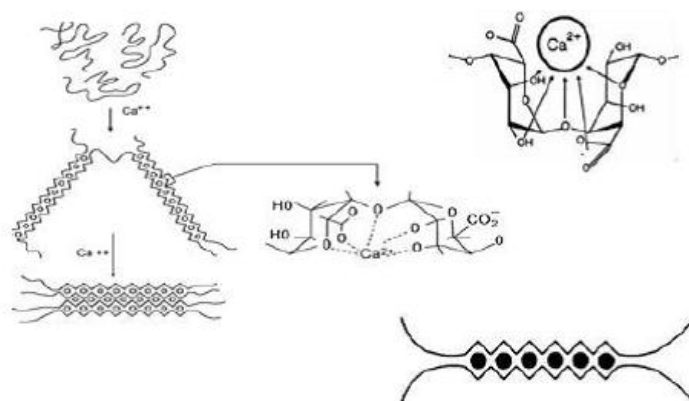


Figure I.10 :Processus de sphérification du gel d'alginate par une solution de concentration connue du CaCl_2 [44].

Des hydrogels sont formés suite à la chélation d'alginate avec des cations divalents ; ceci est généré par les interactions entre les blocs G qui s'associent pour former des jonctions solides en présence de cations divalents [45]. En plus des blocs G, les blocs MG participent également, en formant des jonctions faibles [46].

Ainsi, les alginates à une teneur élevée en G donnent des gels plus forts que les autres. L'affinité des alginates par rapport aux ions divalents diminue dans l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ [47]. Cependant, le Ca^{2+} est le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate. Une représentation des trois types de jonctions possibles dans les gels de Ca-alginate est représentée sur la Figure I.11 [48].

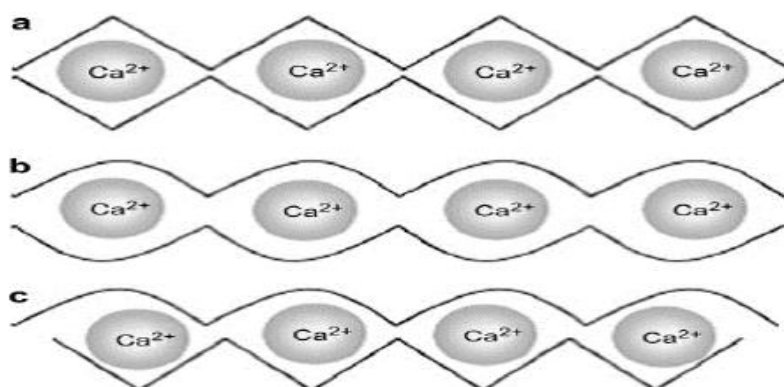


Figure I.11 :Points de jonction possibles dans l'alginate (a) jonctions GG/GG, (b) jonctions MG/MG et (c) jonction GG/MG [48].

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

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

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

La méthode de diffusion produit des gels ayant une différence de concentration d'ions Ca^{2+} dans l'épaisseur, tandis que le réglage interne donne des gels avec des concentrations d'ions uniformes tout au long du produit [49].

I.3.15 Principales applications des alginates

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (tableau I.1). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Tableau I.1: Principales applications des alginates

Domaines	Applications
La technologie Biomédicale	- Biomatériaux ; - Implants immun isolés [50]. Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; peau artificielle ; fils de suture/bandage; lentilles de contact).
La biotechnologie	- Immobilisation et l'encapsulation des cellules [51] des enzymes et les métaux lourds, matériaux stimulants de cellules végétales.

	Agents d'enrobage pour molécules actives, micro-organismes [52].
La chimie Industrielle	- Textile: alginates inertes par rapports aux colorants et aux fibres, utilisés pour l'impression (fixation des colorants et contrôle de leur migration) ; papier: traitement de surface des papiers (coloration, glaçage, couchage des papiers de luxe). - Traitements des eaux de surface: élimination des matières en suspension (coloration, turbidité) [53]. Enrobage des bâtons de soudure (protection du fil de métal contre l'oxydation).
Cosmétique et Pharmaceutique	- Masques (soins du visage) ; pâtes dentifrices, empreintes dentaires (produit de moulage) ; sirops, lotions, pommades (traitement brûlures et blessures), compresses, pansements, [54]. - Transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné) [55].
Autres	- Incorporation dans le latex, les peintures, les plâtres de moulure, les certains produits horticoles, certaines bombes aérosols...

I .3.16 Quelques travaux sur l'utilisation biosorbant à base d'alginate dans le traitement des eaux :

Depuis quelques années, plusieurs types d'adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate. L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet, d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium [56].

La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a par exemple été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium [57]. Les auteurs montrent que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement. De telles études précisent et complètent les observations faites en utilisant directement les

cellules d'algues [58]. Lors de leur étude de la biosorption du cobalt par ces cellules, un relargage dans la solution d'ions calcium, potassium et sodium est observé parallèlement à l'entrée des ions cobalt.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination. Ainsi, l'équipe de F. Veglio a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II) [59], Asthanaetal[60] ont utilisé un système similaire pour adsorber des cations nickel (II), alors que Papageorgio et al[61] ont étudié la fixation de cations cadmium. Enfin, l'adsorption de quelques molécules organiques a également été étudiée : nitrophénol [62] ou déchets de tannerie [63].

Dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques, de nombreux travaux ont été effectués sur la décoloration des eaux polluées par les colorants. Ces derniers qui sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations, sont conçus pour être stables chimiquement et très persistants dans les milieux naturels. Dans ce contexte plusieurs auteurs ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour l'adsorption de quelques colorants tels que le bleu de méthylène [64], le méthyle orange [65], le vert de malachite [66] et le noir basique [67].

Chapitre II

Matériels et méthodes

Ce chapitre englobe tous les moyens (matériels et méthodes) que nous avons utilisés au laboratoire, les produits, les techniques analytiques et les protocoles de synthèse de différents adsorbants utilisés dans l'élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées. L'adsorption de l'acide salicylique et le diclofenac de sodium, sur des billes hybrides (alginate/cobalt ferrite) et des billes macroporeuses (alginate/carbonate de calcium/cobalt ferrite) selon ses différentes formes a été aussi étudiée. En variant plusieurs paramètres tels que la cinétique de l'adsorption, le pH, la masse et la concentration initiale.

II.1. 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 Aldrichet il a été utilisé sans purification.
- Le chlorure de potassium (CaCl_2)
- Acide salicylique fourni par Aldrich.
- 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 parPanreac.

II.2. Préparation des adsorbants

II.2.1.Synthèse du cobalt ferrite

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [68] :

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 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. La figure représente Montage expérimental de la synthèse du cobalt ferrite.



Figure II.1.Montage expérimental.

II.2.2.Préparation des billes d’alginate seules

Une masse de 3g d’alginate a été solubilisée dans 84mL d’eau distillée, le mélange de la solution d’alginate est mis goutte à goutte dans une solution de CaCl_2 de concentration 0.2 M sous une faible agitation et une température constante $25\text{ }^\circ\text{C}$ [69].

II.2.3. Préparation des billes hybride (d’alginate /Cobalt ferrites)

Les billes hybrides d’alginate et de Cobalt Ferrite sont préparées en se basent sur la méthode de gélification ionique comme suit [70] :

1g de Cobalt Ferrite est ajoutée à 100 ml d’eau distillée, ensuite la suspension est agitée jusqu’à ce qu’elle soit homogène et 1g d’alginate de sodium est ensuite ajouté progressivement dans cette suspension sous une agitation magnétique. Le mélange est introduit goutte à goutte à l’aide d’une seringue dans la solution de CaCl_2 0.2 M afin de produire les billes composites

II.2.4.Préparation des billes macroporeuses (Alginates /Carbonate de calcium /Cobalt ferrites)

Les billes macroporeuses d'alginate/Cobalt ferrite ont été synthétisées par dissolution de carbonate de calcium dans la solution. Les suspensions d'un mélange alginate, CoFe_2O_4 , CaCO_3 (w/w/w=1/1/1) sont agitées et introduites dans la solution de CaCl_2 (0.2M) pour obtenir les billes composites $\text{CoFe}/\text{CaCO}_3/\text{alginate}$. Les billes obtenues sont ensuite placées dans une solution d'HCl (0.5M) pendant 30 min et les pores sont créés au moment de la dissolution du CaCO_3 par HCL. Pour renforcer la structure des billes poreuses, après la création de la macroporosité, les billes sont replacées dans la solution de réticulant correspondant (CaCl_2)[71].

II.3.Caractérisation des différents adsorbants

Les adsorbants synthétisés à savoir le cobalt ferrites et l' (Alginates /Carbonate de calcium/Cobalt ferrite), ont été caractérisés comme suit :

II.3.1.Calcul du diamètre

Le changement des dimensions des billes d'alginate a été caractérisé par la détermination des diamètres des billes humides et séchées dans une étuve à 50°C en utilisant un papier millimétrique [72].

II.3.2.Calcul du pourcentage d'eau

Afin de déterminer le pourcentage d'eau (W %), maintenue intrinsèque sous la forme structurale dans les billes, les échantillons ont été séchés à $50-60^\circ\text{C}$ puis pesés à nouveau. Le facteur W est calculé à partir de l'équation suivante :

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

Ou :

W_w et W_d sont respectivement les poids en (g) de la bille humide et sèche [73].

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

Notre travail a été déterminé

par titrage potentiométrique [74]. :

Le titrage a été réalisé d'acide nitrique HNO_3 (0,01M) d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M). La solution a titré (100 ml d'eau distillée contenant l'adsorbant) est dosée ensuite par HNO_3 ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA

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

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

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

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

Où les paramètres suivants représentent :

QS : 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.3.4.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. [75].

Les spectres IRTF 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 IRFT-8900 (SHIMADZU) et la préparation des échantillons consiste à mélanger des masses des produits séchées initialement à 50 ± 1 °C pendant 24h et finement broyées avec du KBr pur séchées préalablement à 105 ± 1 °C. Les mélanges résultants (rapport KBr/le produit (0,99/0.01)) en poids sont broyés, transférés dans des moules à pastilles et une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes on obtient des pastilles homogènes et solides.

II.3.5. Diffraction des rayons X

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, le DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux et le contrôle de la qualité.

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

II.3.6. Détermination de la concentration des sites actifs (groupes carboxyliques)

Plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées par plusieurs chercheurs afin de connaître le pourcentage des nouvelles fonctions ou celles existantes dans l'adsorbant. Dans le cas de l'estimation par calcul, de la teneur en fonction carboxyle, nous avons optés pour la méthode rapporté par Atia et al., 2005. Une quantité de 0.005g de l'adsorbant est agitée dans 50 ml de solution aqueuse de NaOH 0.2M à une température de 25°C pendant 6h. le mélange est ensuite, filtré et la concentration de NaOH n'ayant pas réagi est déterminée par titrage de 20ml de filtrat avec de HCl de 0.2M en utilisant le phénolphtaléine comme indicateur coloré. Par conséquent, la concentration des groupes carboxyles (mmol/g) dans le solide est calculée par l'équation suivante [76] :

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

M_1 et M_2 sont les concentrations initiales et finales de NaOH,

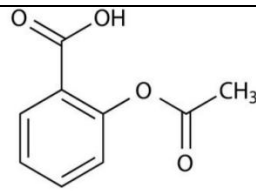
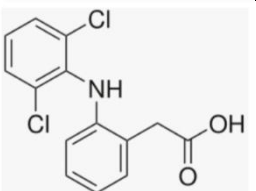
V est le volume de NaOH,

W est le poids de l'adsorbant

II.4. Etude du procédé d'adsorption en batch

L'acide salicylique et le diclofénac de sodium ont été choisis comme polluants émergents pharmaceutique durant cette étude. Le tableau ci-dessous représente les Propriétés physico-chimique de l'acide salicylique et le diclofénac de sodium

Tableau.II.2:propriétés physico-chimique de l'acide salicylique et le diclofénac de sodium

Polluants	Structure /formule moléculaire	λ_{\max} (nm)	Masse molaire (g/mol)	pka
Acide salicylique (AS)		296	138.1	pka ₁ =2.98 pka ₂ =13.6
Diclofénac de sodium (DCS)		282	296.149	4.15

II.4.1.Cinétique d'adsorption

Les effets de différents paramètres sur la cinétique d'adsorption sont effectués en utilisant une concentration en polluant de $C_0=10\text{mg/L}$, $V_0=10\text{ml}$, $\text{pH}=7.18$, $m_{\text{ads}}=0.1\text{g}$

Les expériences sur la cinétique d'adsorption ont été réalisées à température ambiante pour différents anions et le pH est fixé par l'ajout d'une solution de NaOH (0.1M) ou HCL (0.5M).

Une quantité de 0.1g d'adsorbant est ajouté dans la solution de polluant, la solution est agitée à 225 tours /min sur un secoueur à différents temps de contact : 10min, 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h.

II.4.2.Effet de masse

Les essais d'adsorption ont été effectués à une température de 25C^0 en prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 50mg jusqu'à 300mg dans des flacons de 50ml.

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de l'adsorbant de 50 jusqu'à 100 mg, en utilisant des solutions de l'acide salicylique, diclofénac de sodium de concentration initiale égale à 10 mg/L pour les deux polluants. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau suivant :

Tableau.II.2: Les conditions opératoires de l'effet de masse des deux polluants.

Polluants	C_0 (mg /L)	V (ml)	m (mg)	Temps d'agitation (h)	pH
Acide salicylique (AS)	10	50	50-100	1.5	2.38
Diclofénac de sodium (DCS)	10	50	50-100	4	3.42

II.4.3.Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption ont été effectués à une température de 25°C, nous avons préparé plusieurs solutions avec une masse de 10mg, en variant la concentration de 2 à 25mg/l de l'acide salicylique dans des flacons de 50 ml.

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les concentrations initiales de l'acide salicylique et du diclofénac de sodium de 2 à 20 mg/l, en utilisant un volume de 50ml de solution et une masse de 5 mg. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau suivant :

Tableau.II.3 : les conditions opératoires de l'effet de la concentration initiale.

Polluants	C_0 (mg /L)	V (ml)	m (mg)	Temps d'agitation (h)	pH
Acide salicylique (ASA)	2-25	50	100	1.5	2.38
Diclofénac de sodium (DCS)	2-25	50	100	4	3.42

II.4.4.Effet de pH

Nous avons préparés plusieurs solutions avec une masse de 10mg /l dans des flacons de 50ml en variant le ph de 2 à 11.

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 représentées par le tableau suivant :

Tableau.II.4: les conditions opératoires de l'effet de pH.

Polluants	C₀ (mg /L)	V (ml)	m (mg)	Temps d'agitation (h)	pH
Acide salicylique (AS)	10	50	100	1.5	12
Diclofénac de sodium (DCS)	10	50	100	4	2

II.5. Désorption

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

II.5.1. Mode opératoire de désorption

Dans notre cas, une masse de 50 mg de l'adsorbant (Algate /Carbonate de sodium / Cobalt ferrite) a été mise dans une solution de concentration 10mg/L de l'adsorbat (l'acide acétylsalicylique). En utilisant un secoueur sur lequel est placé un flacon de capacité de 50 ml pendant 1h30 min (le temps d'équilibre de l'opération d'adsorption), ensuite l'adsorbant a été filtré puis émergé dans une solution aqueuse de HNO₃ (1M), la solution possède un pH de l'ordre de 2 et cela avec une agitation pendant 1h.30min en utilisant une plaque chauffante. Après ce temps, un prélèvement de la solution a été effectué, ce dernier a été filtré ensuite il a été analysé par spectrométrie UV-visible à la longueur d'onde de l'ordre de 296 nm. Cette opération a été effectuée trois fois (adsorption - désorption) en utilisant le même adsorbant. Le rapport de désorption (R) a été calculé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{\text{La quantité de l'acide acétylsalicylique désorbée dans la solution (mg)}}{\text{La quantité de l'acide acétylsalicylique adsorbée par le polymère (mg)}} \times 100$$

II.6. Modélisation de l'adsorption

La modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption a été effectuée en appliquant un certain nombre de modèles issus de la recherche bibliographique. Pour le calcul des

coefficients de corrélation R^2 et les paramètres caractéristiques des modèles, nous avons utilisé le logiciel Excel.

II.6.1. Cinétique d'adsorption :

II.6.2. Modèle cinétique de pseudo premier ordre :

- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

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

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t : le temps de contact (min), K_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

II.6.3. Modèle cinétique de second ordre :

- Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

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

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

Chapitre III

Résultats et Discussions

Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus lors de la synthèse et la préparation des billes ainsi que leurs caractérisations, en utilisant les différentes techniques de caractérisation et d'analyses citées précédents. Enfin ce chapitre présentera les résultats de l'élimination des deux polluants à savoir :de l'acide salicylique et du diclofénac de sodium sur les billes synthétisées.

III.1.Préparation des billes gélifiées

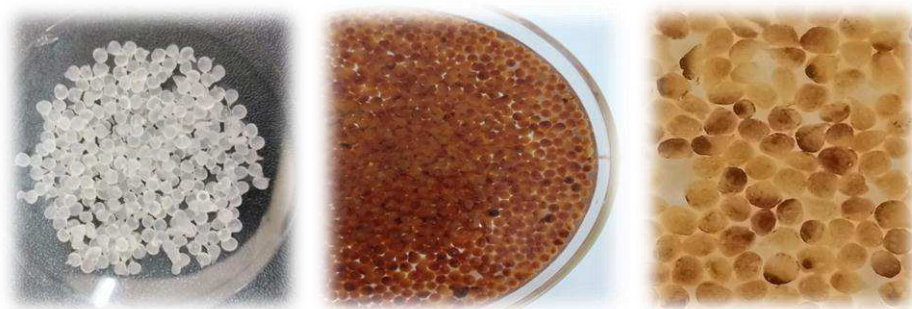
Pour cette étude, nous avons utilisé l'alginate de sodium, le cobalt ferrite et le carbonate de calcium pour la synthèse de nos adsorbants magnétiques. Les adsorbants synthétisés sont présentés sur la figure III.1 sous forme des billes et de poudre.



Figure III.1.Les adsorbants synthétisés

Nous nous sommes intéressé à préparer trois grandes catégories des billes gélifiées :

- Billes d'alginate seules (BA)
- Billes hybrides (Alginate / Cobalt ferrites) (BH)
- Billes macroporeuses (Alginates / Carbonate de calcium /Cobalt ferrites) (BM). La figure ci-dessous représente ces différentes formes.



(a) Alginate (b) (Alginates / Cobalt ferrites) (c)(Alginates / Cobalt ferrites /
Les billes hybrides (BH) CaCO₃) (BM)

- **Figure III.2.** Les différentes billes a,b et c

III.2.Caractérisation des adsorbants

Les adsorbants ont été caractérisés par la détermination de pH_{pzc} , par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRFT) et par un diffractomètre de rayons X (DRX), calcul du diamètre, calcul du pourcentage d'eau et de la teneur des groupes carboxyles.

III.2.1.Détermination du $pH_{isoélectrique}$ 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 [77]. 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.3. représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant (Alginate / carbonate de calcium/Cobalt ferrite), le pH_{pzc} a été trouvé dans l'intervalle $2 < pH < 12$. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 2 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 12.

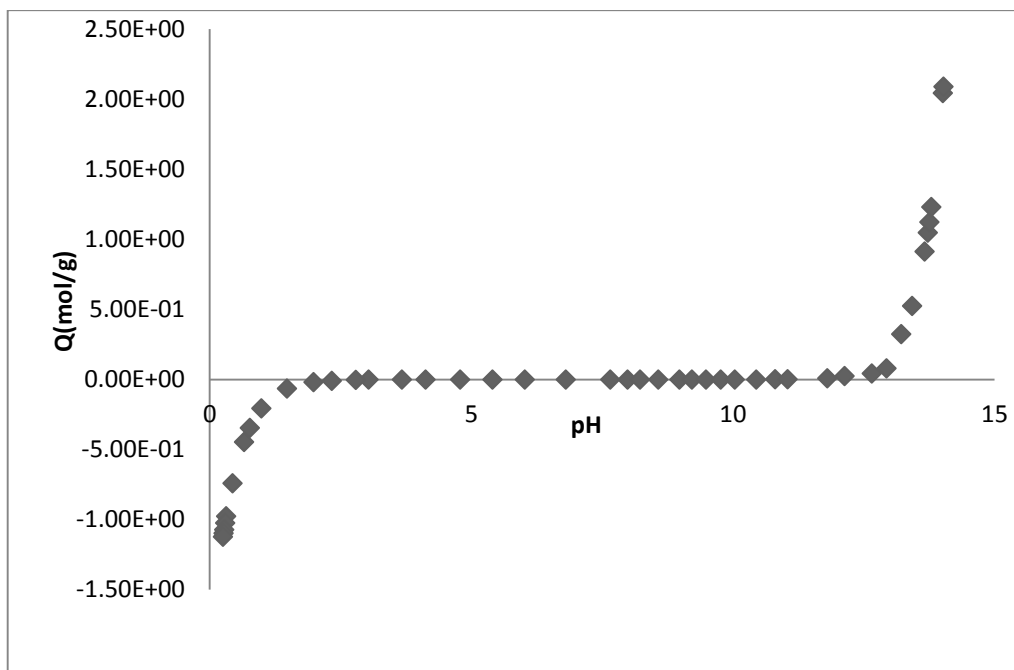


Figure III.3. Détermination du point de charge nulle d'alginate/ carbonate de calcium/cobalt ferrite

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR)

III.2.2.1. Spectre IFTR de l'alginate de sodium:

La figure III.4 présente un spectre infrarouge d'alginate. Les bandes caractéristiques sont :

- 3427.27 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2925.81 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements C-H.
- 1631.67 cm^{-1} : large bande caractéristique qui correspond aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C=O des ions carboxylates (RCOO^-).
- 1419.51 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements Combinaison des vibrations de d'élongation symétrique O-C-O et des vibrations de déformation C-OH [78]
- 1319.22 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H
- 1118.64 cm^{-1} : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
- 1027.99 cm^{-1} : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C.
- 943.13 cm^{-1} et 823.55 cm^{-1} sont des vibrations typiques des acides uroniques [78]

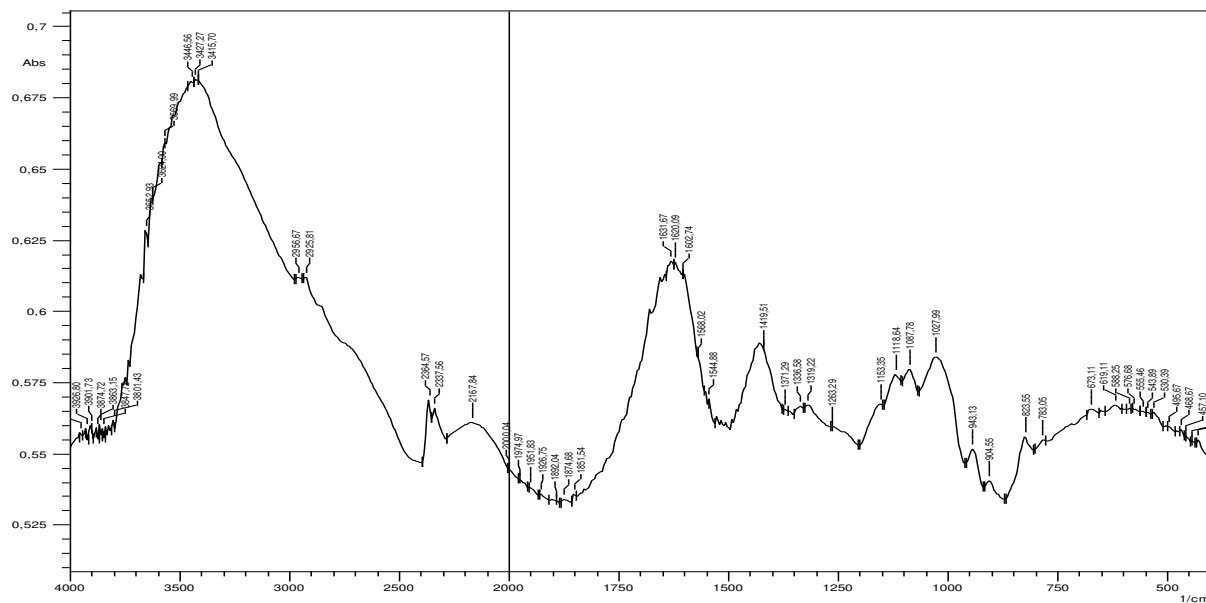


Figure III.4. Spectre IRTF d'Alginate.

III.2.2.2. Spectre IRTF du Cobalt ferrite CoFe_2O_4 :

La figure III.5 présente le spectre infrarouge du cobalt ferrite. Le pic localisé à $669,25 \text{ cm}^{-1}$ correspond au mode vibrationnel de Fe–O. Ce résultat a été aussi prouvé par les travaux de [79, 80].

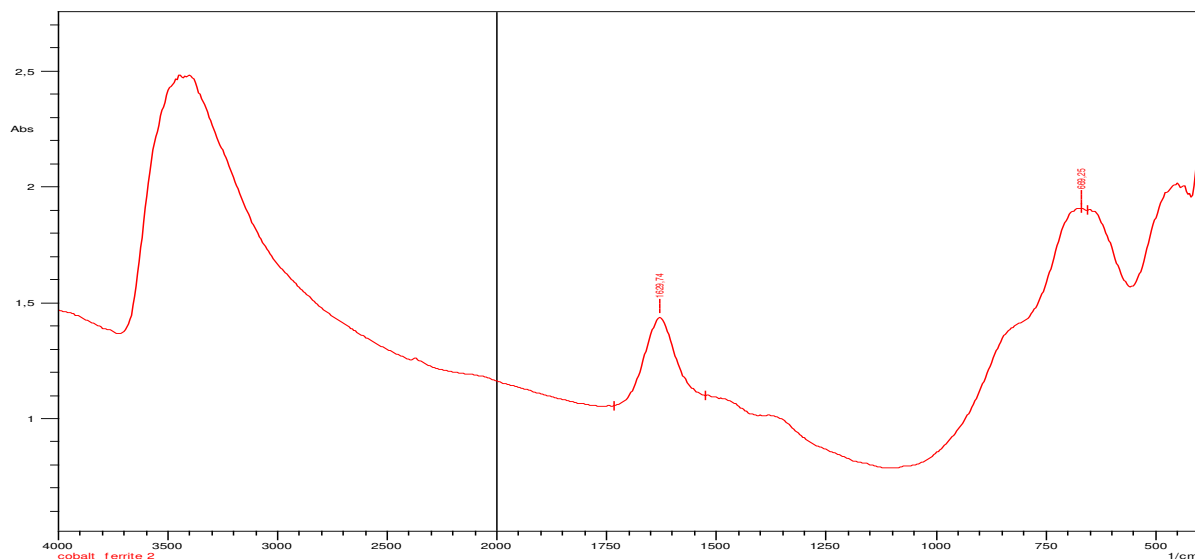


Figure III.5. Spectre infrarouge de Cobalt Ferrite

III.2.2.3. Spectres IRTF des billes hybrides et macroporeuses :

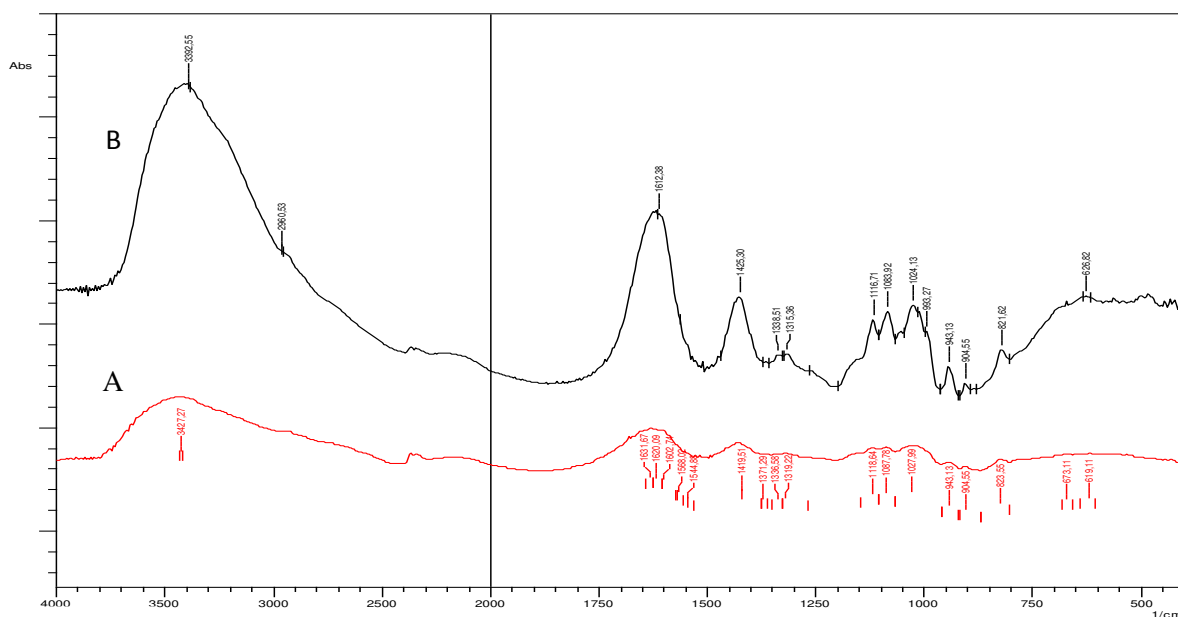


Figure III.6. Spectre infrarouge des billes hybrides (A) et macroporeuses (B)

Les spectres infrarouge des billes hybrides et macroporeuses Alginate /cobalt ferrite sont présentés sur la figure III.6, les bandes caractéristiques sont :

- 3813.01 cm⁻¹: une large bande caractéristique des groupements OH.
- 2960.53 cm⁻¹: bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38 cm⁻¹ : large bande caractéristique qui correspond aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C=O des ions carboxylates (RCOO⁻).
- 1425.30 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements Combinaison des vibrations de d'élongation symétrique O-C-O et des vibrations de déformation C-OH
- 1315.36 cm⁻¹ : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H.
- 1116.71 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
- 1024.13 cm⁻¹ : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C
- 943.13 cm⁻¹ et 821.62 cm⁻¹ sont des vibrations typiques des acides uroniques.
- 626.82 mode vibrationnel de la liaison Fe-O

III.2.3. Diffractomètre Rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX de l'alginate séché à l'air libre est présenté sur la figure III.7. Trois pics caractéristiques égale à 12.04° , 23.54° , et 42.20° [81].

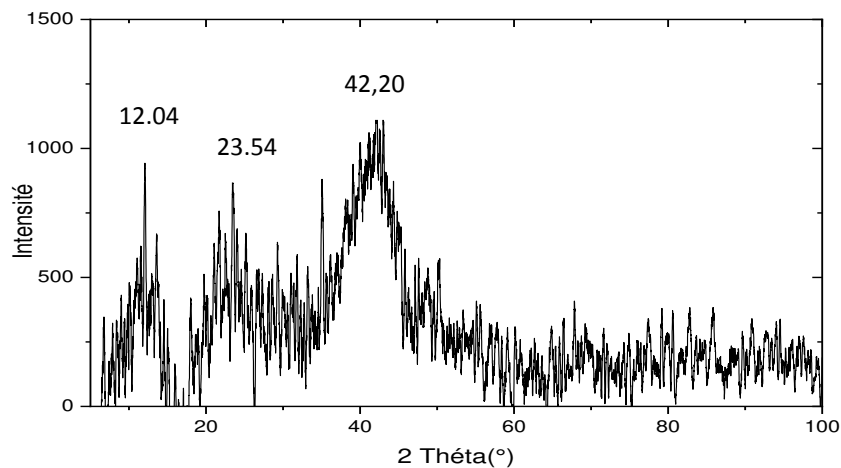


Figure III.7. Diffractogramme des rayons X de l'alginate de sodium.

Le diffractogramme DRX des billes hybrides (alginate /Cobalt ferrites) est présenté sur la figure III.8. Les pics de diffraction à $2\theta=16,82^\circ$, $26,86^\circ$, $34,02^\circ$, $35,38^\circ$, $46,64^\circ$, $56,08^\circ$ et $67,76^\circ$ représentent des réflexions correspondantes à des pics caractéristiques du CoFe_2O_4 [82].

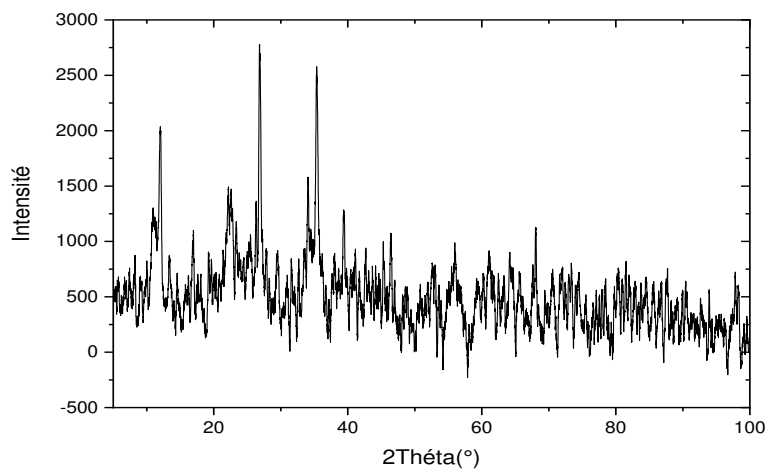


Figure III.8. Diffractogramme des rayons X des billes hybrides (alginate //Cobalt ferrites).

La figure III.9 représente le diffractogramme des billes alginate/Carbonate de sodium /cobalt ferrite. A analysant cette figure, il a été remarqué que :

Les pics situés à $2\theta=16,82^\circ$, 26.86° , 34.02° , 35.38° , $46,64^\circ$, $56,08^\circ$ et 67.76° sont attribués au cobalt ferrite [82]. Tandis que les pics de diffraction localisés à $2\theta=12.04^\circ$, 23.54° , et 42.20° sont des réflexions caractéristiques d'alginate.

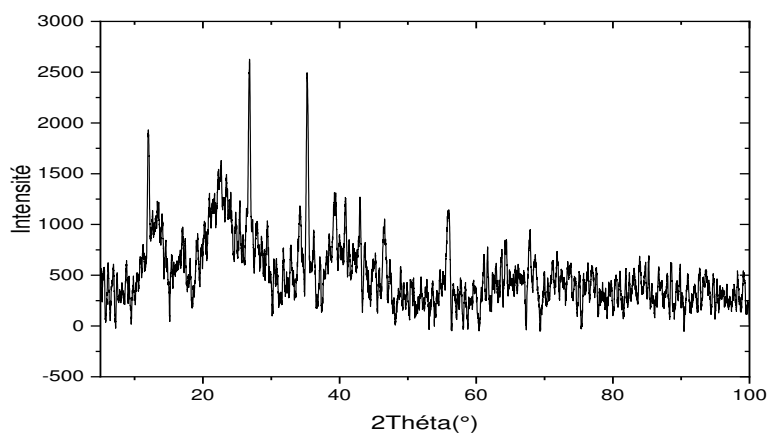


Figure III.9. Diffractogramme des rayons X des billes macroporeuses (alginate/Carbonate de sodium /cobalt ferrite)

III.3. Etude de l'adsorption de l'Acide salicylique et du Diclofénac de sodium 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 deux molécules à savoir le diclofénac de sodium et l'acide salicylique à partir des solutions contaminées. Après des essais préliminaires, ces deux polluants ont été choisis pour le reste de notre étude.

III.3.1. Etude de l'adsorption de l'acide salicylique sur les BM (alginate/CoFe₂O₄)

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 10 mg/l, cette dernière possède un pH égal à 6. A partir de laquelle. Toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur de d'onde $\lambda=296$ nm de l'acide salicylique.

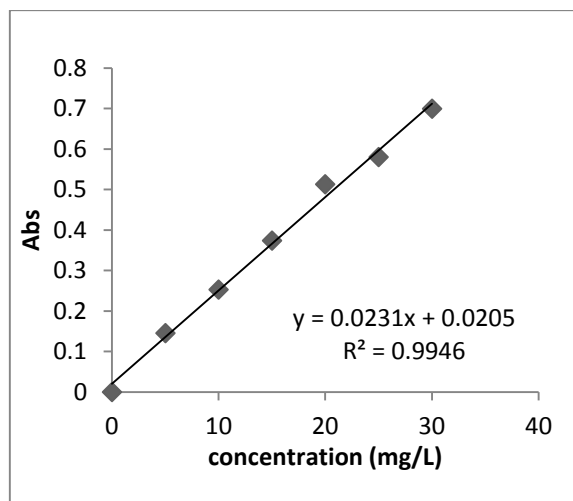


Figure III.10 Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

III.3.2. Etude de l'adsorption du diclofenac de sodium sur les BM(alginate/CoFe₂O₄)

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 10 mg/L des deux polluants, cette dernière possède un pH égal à 6. A partir de laquelle. Toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur de d'onde $\lambda=282\text{nm}$ pour le diclofénac de sodium.

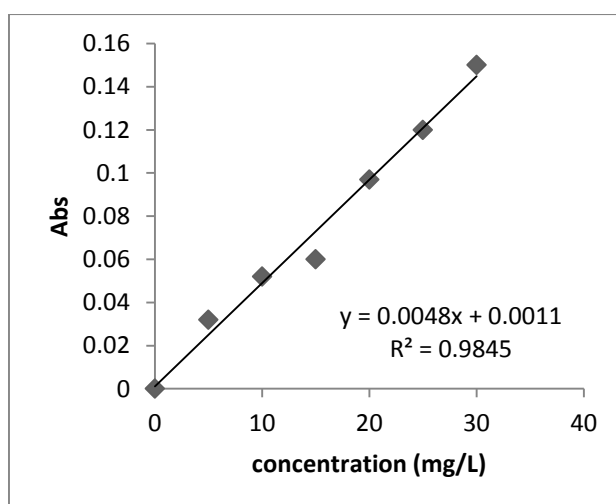


Figure III.11. Courbe d'étalonnage du diclofénac de sodium

III.4.Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 50 ml. En faisant varier le temps de 10 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés en utilisant un papier filtre de 45 μm ainsi des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées. La figure III.12. représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique et du diclofénac de sodium sur les billes macroporeuses (alginate/carbonate de calcium /cobalt ferrite) en fonction du temps. D'après cette dernière, les courbes obtenues à l'issue de ces expériences ont montrées que le processus d'adsorption comporte deux parties bien distinctes. Concernant l'acide salicylique durant la première partie (90 min) la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 2,50 mg/g et au cours de cette période une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée à partir de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente. Cet équilibre est atteint au bout de (90min) avec une capacité d'adsorption de l'ordre 2.50 mg/g. D'autre part le diclofénac de sodium durant la première partie (120min) la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 3.2mg/g et au cours de cette période une grande quantité de diclofénac de sodium a été éliminée à partir de la solution. la deuxième partie est pratiquement lente. Cet équilibre est atteint au bout de (120min) avec une capacité de 3.2mg/g.

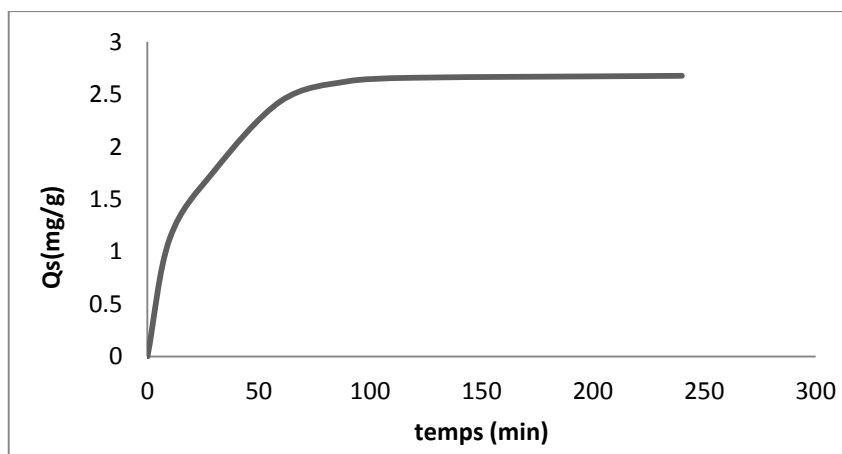


Figure III.12. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/Carbonate de calcium/cobalt ferrite en fonction de temps.

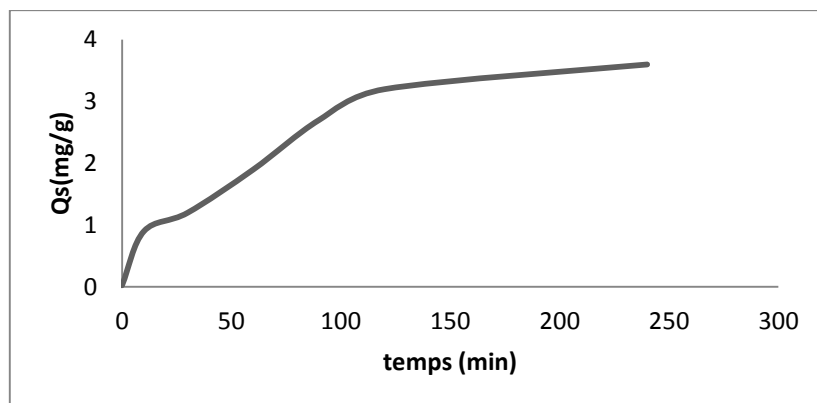


Figure III.13. Capacité d'adsorption d'udiclofénacde sodium

Sur les BM(alginate/Carbonate de calcium/cobalt ferrite) en fonction du temps.

III.5. Effet de la masse

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique et d'udiclofénac de sodium sur les BM (alginate/Carbonate de calcium /cobalt ferrite) ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal a 6. Afin de bien menée cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons de 50 ml. En prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 50mg jusqu'à 300 mg.

La figure III.14 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant alginate/Carbonate de calcium /cobalt ferrite. Analysant cette dernière, il a été constaté que la capacité d'adsorption est maximale à une valeur égale à 8.4 (mg/g) pour une masse de 5mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente ,ainsi que pour le diclofénac de sodium, on constate une capacité de 4.1(mg/g) pour une masse de 0.3g .

Ce phénomène peut être expliqué par l'encombrement et la non-saturation des sites d'adsorption.

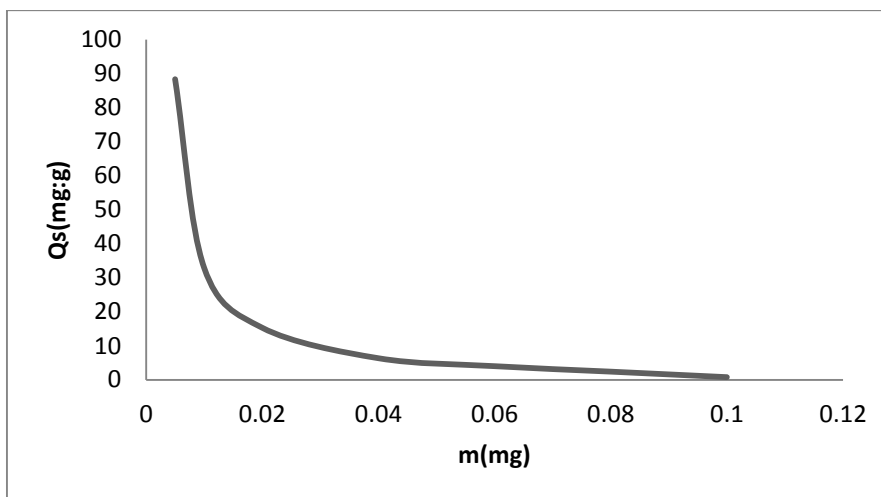


Figure III.14. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la masse d'adsorbant.

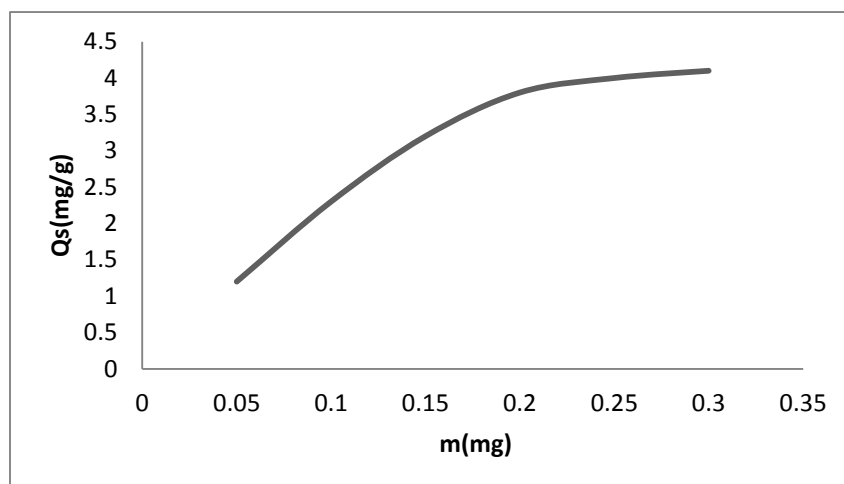


Figure III.15. Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur l'alginate/Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de la masse d'adsorbant.

III.6.Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/ Carbonate de calcium / cobalt ferrite, ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 6. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 50 ml, avec une masse de 100 mg. En variant la concentration de 2 à 25 mg/L.

D'après la figure III.16qui représente la variation de la capacité d'adsorption du l'alginate/ Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction de l'augmentation de la concentration initiale, la figure indique que le processus d'adsorption comporte un palier bien

distinct. La capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une valeur de concentration initiale de 55 mg/l et une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée de la solution à savoir 100mg/g. par contre au diclofénac de sodium elle diminue rapidement à une valeur de concentration initiale de 5mg/l et une grande quantité de diclofénac de sodium a été éliminer de la solution à savoir 25mg/l.

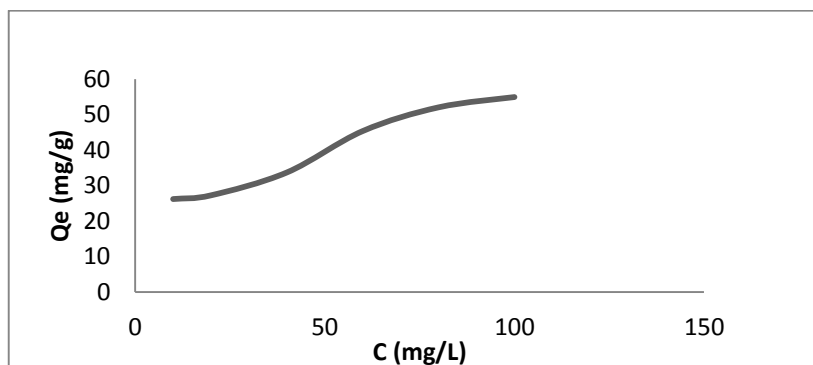


Figure III.16. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/ Carbonate de calcium/cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale.

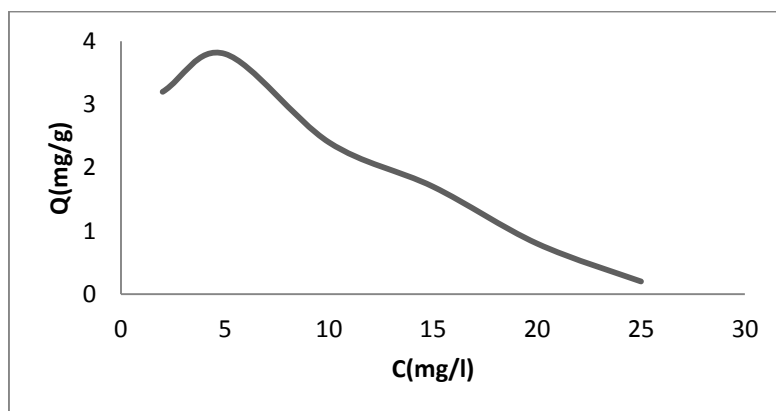


Figure III.17. Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur l'alginate/ Carbonate de calcium/cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale.

III.7. L'effet du PH

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique et diclofénac de sodium sur l'alginate/ Carbonate de calcium /cobalt ferrite ont été effectués à une température égale a $25C^0$, avec une masse de l'adsorbant de 100 mg. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 50 ml de capacité. En varient le pH de 2 à 11.

La figure III.18 montre la variation de la capacité d'adsorption du alginate/Carbonate de calcium / cobalt ferrite en fonction du pH, analysant les figures, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 12 avec une capacité d'adsorption de 31.9 mg/g au-delà de cette valeur l'allure commence à voir un état d'équilibre. D'autre part pour le diclofénac de sodium on constate une diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH=11 avec une capacité d'adsorption de 3.4mg/g.

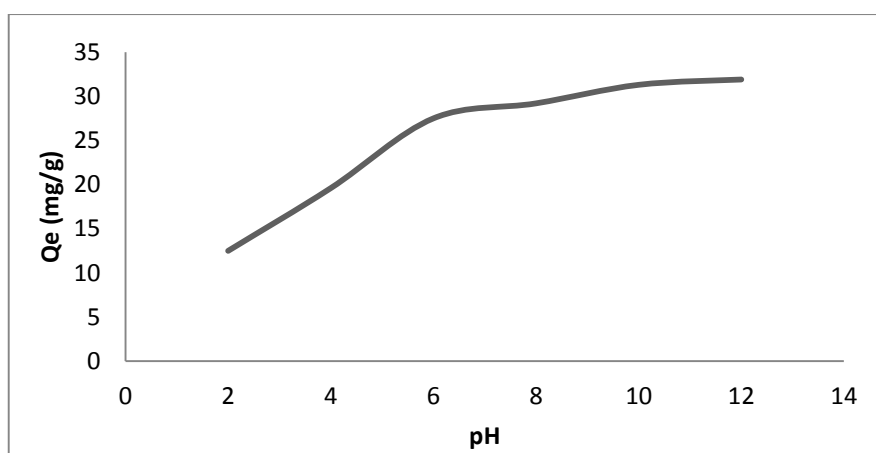


Figure III.18. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le d'alginate/ Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction du pH.

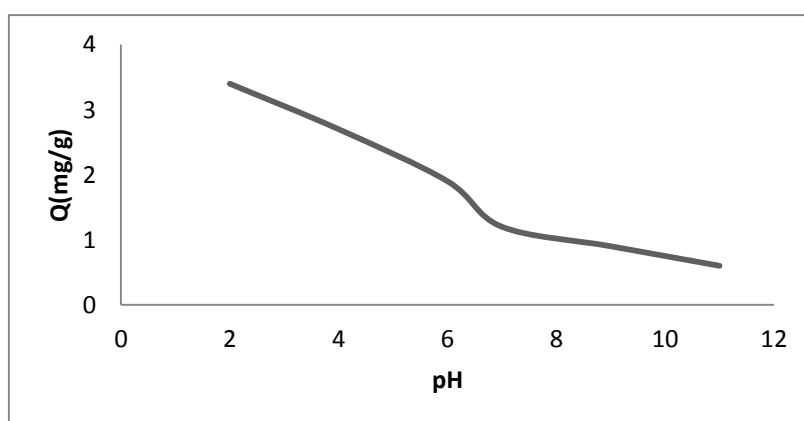


Figure III.19. Capacité d'adsorption de diclofénac de sodium sur le d'alginate/ Carbonate de calcium /cobalt ferrite en fonction du pH.

III.8. Désorption

Des expériences de désorption ont été menées suite à une adsorption du polluant dans le but de déterminer la capacité d'utilisation de l'adsorbant étudié. Pour cela, des expériences en batch ont été effectuées en utilisant une masse d'adsorbant saturé en polluant de concentration 10mg/l qui a été immergée dans une solution de HNO₃, de pH donné, avec agitation [83]. La désorption du polluant a été suivie jusqu'à un temps d'équilibre. Le procédé de désorption a été répétés 3 fois, afin de tester l'efficacité de l'adsorbant (Alginate / Carbonate de calcium// cobalt ferrite) et cela à l'aide de l'acide acétylsalicylique. Le résultat trouvés sont englobés dans le tablant suivant :

Tableau III.1: Résultat de la désorption de l' (Alginate /Carbonate de calcium/Cobalt ferrite)

Numéro de l'expérience	La capacité d'adsorption maximale après temps d'équilibre (mg/g)	Rendement de désorption %
1	9.73	91.47
2	6.64	82.28
3	6.13	79.27

L'étude de la désorption du composite (Alginate Carbonate de calcium /Cobalt ferrite) montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 79% et cela pour trois cycles consécutifs, cet excellent résultat indique que cet adsorbant possède un très bon pouvoir d'adsorption.

III.9.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 sur la figure III.10, ces derniers nous ont permis, d'une part, de décrire la cinétique d'adsorption et d' autre part le processus d'adsorption. Pour bien mener cette étude, nous avons choisi les deux modèles suivants:

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

III.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

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

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}).

En traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t et si la relation de Lagergren est vérifiée, l'allure des courbes doit être une droite de pente- K_1 .

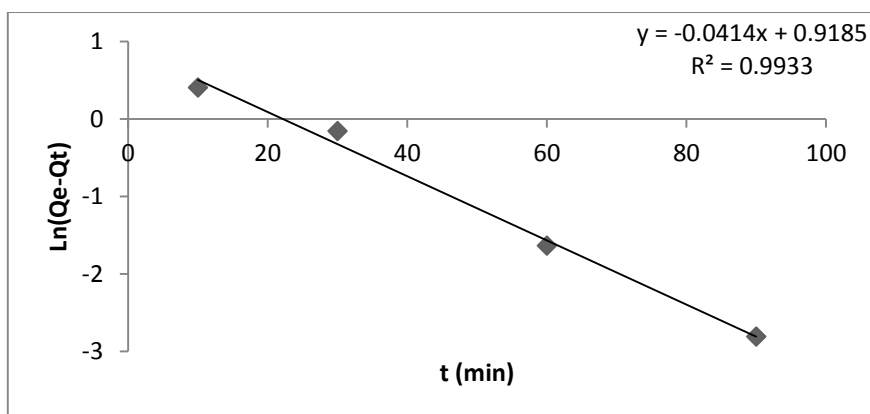


Figure III.20. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique

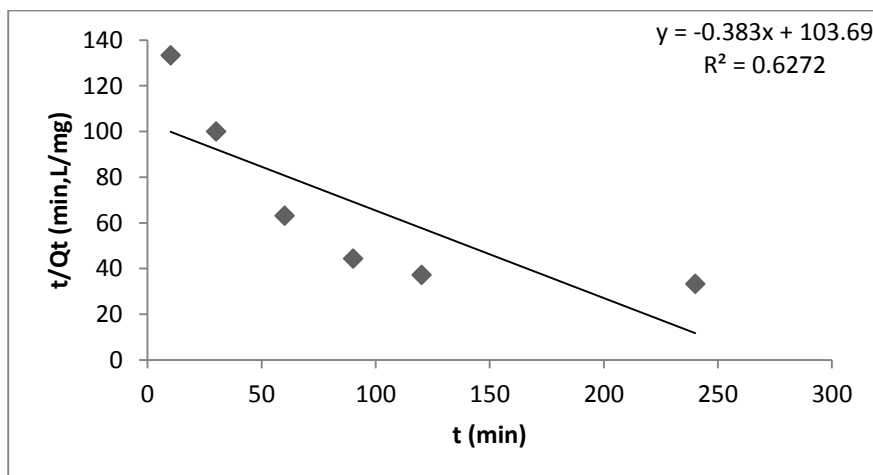


Figure III.21. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du diclofénac de sodium

III.9.2. 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 adsorbé au temps t (mg/g).

k_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg¹.min⁻¹).

Les figure(III.22) et (III.23) représente la variation de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t, si

l'équation (III.2) est vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et une

ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$.

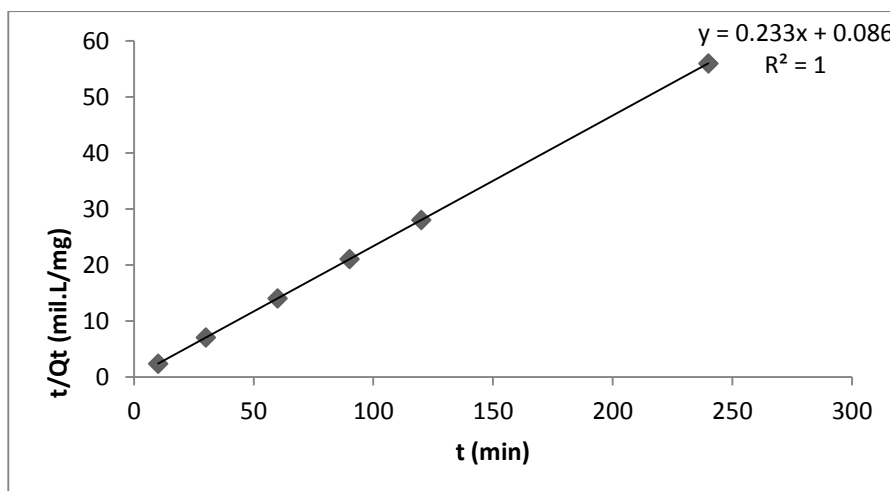


Figure III.22. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'acide salicylique

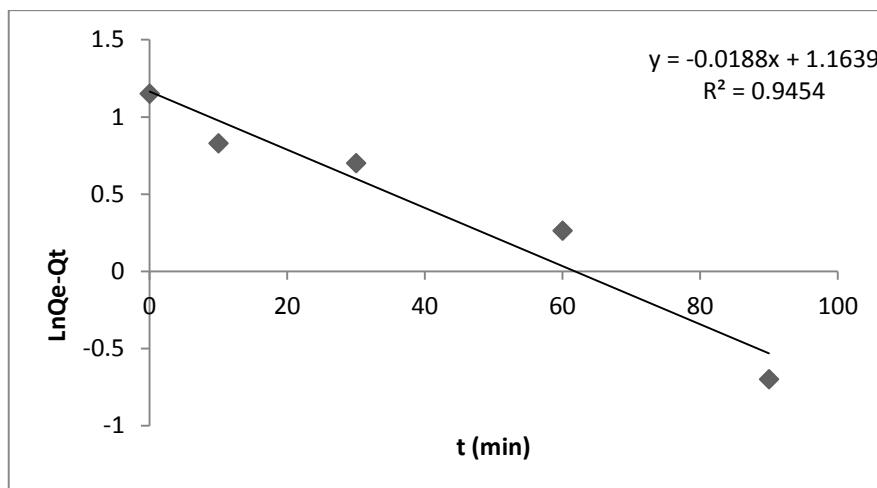


Figure III.23. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du diclofénac de sodium

Le tableau (III-3) regroupe les paramètres de réaction pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

Tableau III.2. Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés

Adsorbant	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)
l'acide salicylique	0,993	0.0112	8.82	10.02	1	0,275	8.97	11.13
diclofénac de sodium	0.632	1.854	7.96	8.02	0.945	0.1053	10.03	10.22

Ces modèles, nous ont permis de calculer la valeur théorique de la capacité d'adsorption $Q_{e\text{ cal}}$ dans chaque cas, la valeur calculée est très proche de la valeur expérimentale dans le cas de modèle de pseudo second ordre, de ce fait, nous constatons que l'adsorption du l'acide salicylique et du diclofénac de sodium sur notre adsorbant suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique.

Conclusion

Notre travail consiste sur l'adsorption comme étant une méthode de traitement des effluents contenant des polluants émergents à l'aide de différents adsorbants synthétisés.

L'alginate est un biopolymère qui présente de très bonnes caractéristiques à savoir : stabilisant, gélifiant et filmogène, d'autre part les composés à base de ferrites magnétiques possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes.

La première étape du travail consiste en une étude bibliographique sur les polluants émergents, les ferrites magnétiques et les biopolymères. La deuxième étape accomplie à la synthèse des adsorbants tels que l'alginate/carbonate de calcium/cobalt ferrite, qui a été caractérisé par : la détermination du pH_{pzc} , la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRFT), la diffractométrie des rayons (DRX), la teneur des groupes carboxyles, calcul du diamètre, calcul du pourcentage d'eau. Cette caractérisation a démontré l'existence de l'alginate ainsi que l'apparition des molécules de Fe-O dans la composition de nos billes macroporeuses, ce qui indique la présence du cobalt ferrite.

Les essais d'adsorption, nous ont permis d'étudier l'efficacité de l'adsorbant synthétisé dans l'élimination de l'acide salicylique et du diclofénac de sodium. La cinétique d'adsorption, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de l'acide salicylique et du diclofénac de sodium sur l'adsorbant synthétisé alginate/carbonate de calcium/cobalt ferrite ont été étudiés et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Les essais d'adsorption de l'acide salicylique et le diclofénac de sodium sur l'adsorbant alginate/carbonate de calcium/cobalt ferrite, ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 6, une masse de 100 mg et une concentration de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 8.02mg/g qui correspond à un temps d'équilibre de 90min pour l'acide salicylique et de 3.2mg/g à un temps d'équilibre de 120min.
- L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Langmuir est favorable pour décrire l'adsorption des deux polluants sur l'adsorbant étudié.

On envisage les points suivants :

- Compléter la caractérisation des adsorbants étudiés par d'autres techniques telles que (BET, MEB, ATG/DSC ...etc.).
- Etudier les effets de la température et de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption ...etc.
- Compléter la modélisation en étudiant aussi la méthode non linéaire pour les deux isothermes choisis dans cette étude,
- Étude approfondie de la désorption des deux polluants synthétisés afin d'avoir une idée sur l'efficacité de l'adsorbant d'une part et d'autre part avoir le nombre de cycles adsorption –désorption pour ces matériaux synthétisés.

LES REFERENCES

- [1] B. Ghazi, «Structuration et contrôle de l'architecture de capsules à coeur liquide à base d'hydrogel d'alginate par association de biopolymères ».Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [2] 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.
- [3] N. M. Velings et M. M. Mestdagh « Polymer Gels and Networks »,Physico-chemicalproperties gel beads , Vol 3.1995.
- [4] V. M. Mboula, Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire, Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers (2012).
- [5] K. J. Cronje, K. Chetty, M. Carsky, J. N. Sahu, and B. C. Meikap, "Optimization ofchromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcanebagasse with chemical activation by zinc chloride," *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp.276–284, 2011.
- [6] B. Osman, E. T. Özer, E. Demirbel, Ş. Güçer, and N. Beşirli, "Synthesis andCharacterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalatefrom aqueous phase," *Sep. Purif.Technol.*, vol. 109, pp. 40–47, 2013.
- [7] H. Huang, C. Yang, H. Zhang, and M. Liu, "Preparation and characterization of octylandoctadecyl-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves for adsorption ofdimethyl phthalate and diethyl phthalate," *MicroporousMesoporous Mater.*, vol. 111, no.1–3, pp. 254–259, 2008.
- [8] BOCALY Melissa, «Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieuxAquatiques »,Synthèse documentaire, l'Onema/ Agences de l'eau et l'OIEau , Mars 2010.
- [9] B.Maude, J.Alice, M. Catherine, B. Gilles « Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétique», Etat des lieux et perspectives (2009).
- [10] _ AFSSA. Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet «Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine», , (2010).

- [11] N. Boukhalfa, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac, Mémoire de Magister, Université de Setif (2014).
- [12] 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.
- [13] J. Liado, S. sandans , L. Luque « Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons » Process safety and environment protection,2016.
- [14] F.Zhenyu ,H. Chunlian, H .Lia, Chong Yan , L. Chen , J. Huang, «A novel hydrophilic-hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution », Chemical Engineering Journal, 2015.
- [15] Y. patino, E. Diaz , S . Ordonez, «Perfomance of diffent carbonaceous materiels for emerging pollutants adsorption » Oviedo, spain, 2014.
- [16] R.W Cohn and P. Haasen ,E.J“”Tramer-materials sciences and technology -vol3 B ed VCH (1994)
- [17] H.D Megawcrysto structures: Aworking approach- edsaunder company 1973
- [18], la structure cristalline et le magnétisme dans le système spinelle $MnFe_2O_4$ thèse 2017/2018
- [19]C. Kittel, Phys. Rev. 70, 965 (1952).
- [20] M.Butnariu, “ Nanocrystalline ferrites used as adsorbent in the treatment process of . waste waters resulted from ink jet cartridgesmanufacturing , DOI: 10.1515/chem.-2015- . . . 0092,(2014).
- [21] P.Sivakumar, R.Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, .Preparation and properties of $NiFe_2O_4$ nanowires, MaterialLetters 66 (2011) .
- [22] 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, vols. 113,(2010).
- [23]: S. Sellimi,IYounes , H.B Ayed, H. Maalej, V. Montero, M. Rinaudo, M. Dahia, T. Mechichi, M. Hajji , M. Nasri. International Journal of Biological Macromolecules. 2015, 72:1358- 6.
- [24]: Stanford, E.C.C. Stanford. US Patent 1886, #US349,760 .
- [25] Clark D, Green H. Alginic acid and process of making same. Google Patents; 1936.
- [26] McHugh DJ. A guide to the seaweed industry. FAO Fisheries technical Paper 441; FAO edt. Rome 2003. 218p, ISSN 0429-9345, ISBN 92-5-104958-0.
- [27] « Thèse Les Alginate : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie

Pharmaceutique Application à la synthèse d'un gel chimique THESE Présentée et soutenue publiquement le 21 Juin 2004 par Isabelle GOUJON

[28] Emilie Vincent. Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. Sciences pharmaceutiques. 2010. hal-01732593

[29] L.A. Bashford, R.S. Thomas & F.N. Woodman. Journal of the Society of Chemical Industry. 1950, 69: 337-343.

[30] R. Pérez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux. Editions IFREMER, 1992.

[31] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød. Acta Chem. Scand. 1967, 21: 2859-2870.

[32] Oberyukhtina .I.A. Bogolitsyn. K.G. and Popova .N.P.. " Physicochemical properties of solution of sodium Alginate Extracted from brown Algae laminariaDigitata ". Russian Journal of Applied Chemistry .V.74.n 10 (2001)

[33] Kass.RPR. Campello. F..Arbault .S. and Barbaroux O.."la culture des algues marine dans le monde ". Edition IFREMER. (1992).

[34] « Thèse Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie Pharmaceutique Application à la synthèse d'un gel chimique THESE Présentée et soutenue publiquement le 21 Juin 2004 par Isabelle GOUJON

[35] Emilie Vincent. Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. Sciences pharmaceutiques. 2010. hal-01732593

[36] L.A. Bashford, R.S. Thomas & F.N. Woodman. Journal of the Society of Chemical Industry. 1950, 69: 337-343.

[37] R. Pérez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux. Editions IFREMER, 1992.

[39] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød. Acta Chem. Scand. 1967, 21: 2859-2870.

[40] Oberyukhtina .I.A. Bogolitsyn. K.G. and Popova .N.P.. " Physicochemical properties of solution of sodium Alginate Extracted from brown Algae laminariaDigitata ". Russian Journal of Applied Chemistry .V.74.n 10 (2001)

[41] Kass.RPR. Campello. F..Arbault .S. and Barbaroux O.."la culture des algues marine dans le monde ". Edition IFREMER. (1992).

[42] Chabane. L, _etude physico-mécanique des billes gélifiées composites a base de montmorillonites pontées, d'alginate et de polyvinyle alcool : application a l'adsorption dynamique de polluant organique sur lite fix, Thèse de doctorat, université Saad Dahleb Blida.en2017.

- [43]Emilie Vincent. Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau. Sciences pharmaceutiques. 2010. hal-01732593
- [44] G.A.F. Roberts,«Structure of chitin and chitosan. In: Chitin chemistry», Eds G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. .1992.
- [45] J.Blackwell.« chitin in: Biopolymers. AG.Walton; J.Blackwell. Eds. NewYork .1973.
- [46] No, H. K. Meyers. «Preparation and characterization of chitin and chitosan» .J. of Aquatic Food Product Technology, Vol.4,.1995.
- [47] Y. patino, E. Diaz , S . Ordonez, «Perfomance of diffent carbonaceous materiels for emergng pollutants adsorption » Oviedo, spain, 2014.
- [48] [48] No, H, K, Nah, J, W. Meyers. «Effect of time / temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan». J. of AppliedPolymer Science, Vol 87, .2003.
- [49] F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture", thèse magistère, Université Ferhat Abbas - Sétif2014
- [50]: J.C. Ogbonna, et al. A review. ProcesBiochemistry, 1991, 26: 109-121.
- [51]: Florence Majerus. Paris, 1986.
- [52]: J.C. Ogbonna, et al. A review. ProcesBiochemistry, 1991, 26: 109-121.
- [53]: S. Benbrahim, S. Taha, J. Cabon, & G. Dorange. Journal of Water Science, 1998,11 (4),
- [54]: D. Jouanneau. Les phycocolloïdes. GeniaLab ; Bio. Technologie.2007.
- [55]: H.N. Rabetafika et al. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2006. pp.185 – 196.Belgique.
- [56]: N. M. Velings et M. MMestdagh. Polymer Gels and Networks. 1995, 3(3): 311-330.
- [57]: E. Fourest, and B Volesky. Environmental Science and Technology. 1996, 30:277-282.
- [58]: N. Kuyucak and B Volesky. Biotechnology and Bioengineering. 1989, 33(7): 823-831.
- [59]: F. Veglio, A Esposito and A P Reverberi. Hydrometallurgy. 2002, 65(1): 43-57.
- [60]: R.K. Asthana, S. Chatterjee and S.P. Singh. ProcessBiochemistry. 1995, 30(8): 729-734.
- [61]: S.K. Papageorgiou, E. Kouvelos, F.K.P. Katsaros. Desalination. 2008, 224(1-3): 293-306.
- [62]: S. Peretzand, O. Cinteza. Physicochemical and Engineering Aspects. 2008, 319(1-3):165-172.
- [63]: R. Aravindhan, N.N. Fathima, J.R. Rao and B.U. Nair. Journal of the American LeatherChemists Association. 2006, 101 (6):223-230.

- [64]: A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda. Carbohydrate Polymers. 2014,102:192-198.
- [65]: Y. Li, K. Sui, R. Liu, X. Zhao, Y. Zhang, H. Liang, Y. Xia. Energy Procedia. 2012,16:863-868.
- [66] P. Geetha, M.S. Latha, M. Koshy. Journal of Molecular Liquids. 2015, 212:723-730.
- [67] R. Aravindhan, N.N. Fathima, J.R. Rao, B.U. Nair. Physicochemical and Engineering Aspects. 2007, 299:232-238.
- [68] F. Dehghani, S. H. Alishibani, « effect of calcination temperature for capability of MFe₂O₄ (M= Co, Ni and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red », initiatives...
- [69] A. Benettayeb, E. Guibal, A. Morsli, R. Kessas, « Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II) and Pb (II) » Chemical Engineering Journal, 2017.
- [70] L. Zhao et al, macroporous alginate / ferrihydrite beads used to remove anionic dye in batch and fixed- bed reactor, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2017).
- [71] A. A. Atia, A.M. Donia, A.M. Yousif, Comparative Study of the Recovery of Silver (I) from Aqueous Solutions with different chelating resins derived from Glycidyl Methacrylate. J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005a) 806-812.
- [72] A. A. Atia, A.M. Donia, K.Z. Elwakeel, adsorption behaviour of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate functions. Sep. Purif. Technol. (2005ba) 43-48
- [73] A. A. Atia, A.M. Donia, K.Z. Elwakeel, adsorption behaviour of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate functions. Sep. Purif. Technol. (2005ba) 43-48
- [74] L. Bergaoui, J. Lambert, H. Suquet, M. Che, « Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu²⁺ et Cd²⁺ en fonction du pH », France, (2011).
- [75] W. Ghorzi, « caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants » mémoire, université aboubekrbelkaide de Tlemcen, 25 juin 2014.
- [76] K.Z. Elwakeel, A. A. Atia, E. Guibal, fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin, Bioresour. Technol. 160 (2014) 107-114.
- [77] 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 146 (2007) 237-242.

[78] Benettayebasmaa ; « Fonctionnalisation de divers adsorbants avec des fonctions amines : Elimination de contaminants métalliques » ; thèse de doctorat ; USTO Mohamed Boudiaf; 2017/2018

[79] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions". *Materials Letters* (2003);57:1096102

[80] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. *JChem Eng Data* 55 (2010):1486–91

[81] Abbasi M, Synthesis and characterization of magneticnanocomposite of chitosan/SiO₂/carbon nanotubes and its application for dyesremoval, *Journal of Cleaner Production* (2017)].(

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

[83] I.Bouaziz.K, « traitement de solution organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique »,université de toulouse,(2014).