

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire de MASTER**

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

**EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des polymères**

**ELABORATION D'UN ADSORBANT MAGNETIQUE  
MACROPOREUX A BASE D'ALGINATES  
CHIMIQUEMENT MODIFIE ET DE COBALT  
FERRITES. APPLICATION A L'ELIMINATION DES  
POLLUANTS EMERGENTS.**

**Présenté par :**

DJADI Lilia

IKHLEF Amira

**Encadré par :**

Dr. BENSACIA Nabila

Mme AROUN Imène

Année universitaire 2020/2021

## ملخص:

يتكون العمل الحالي من اصطناع خرزات ماصة من الالجينات/الكوبالت الفيريتية المعدلة في اشكال مسامية يسهل اختراقها، تم استخدامها لازالة حمض الساليسيليك، تميزت الممتزات المختلفة بتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية و تقدير الاس الهيدروجيني.

تم اجراء ازالة حمض الساليسيليك على الممتزتين عند درجة حرارة تساوي 25 ودرجة حموضة تساوي 3.88، وكتلة 0.01 جم وتركيز أولي للملوث 10 مجم / لتر. تم العثور على سعة الامتزاز حوالي 9 ملجم / جم للخرز الهجين وحوالي 152.22 ملجم / جم للحبيبات الكبيرة. أظهرت النتائج الإجمالية التي تم الحصول عليها أن حركية الامتزاز للملوثات على الحبيبات المركبة موصوفة جيداً بنموذج الدرجة الثانية. تم وصف متساوي الامتزاز لأنظمة الممتزات / الممتزات المدروسة بشكل مرض من خلال نموذج فرندليش للخرز الكبيرة المسامية ونموذج لنغمير للخرز الهجين.

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

## Résumé :

Le présent travail consiste en la synthèse de billes adsorbantes hybrides alginate/ferrite de cobalt modifiées sous des formes macroporeuses. Ceux-ci ont été utilisés pour l'élimination de l'acide salicylique. Les différents adsorbants ont été caractérisés par détermination de propriétés physico-chimiques IRTF, détermination de pH<sub>pzc</sub> et DRX. L'élimination de l'acide salicylique sur les deux adsorbants a été réalisée à une température égale à 25°C, un pH égal à 3,88, une masse de 0,01 g et une concentration initiale du polluant de 10 mg/L. La capacité d'adsorption s'est avérée être d'environ 9 mg/g pour les billes hybrides et d'environ 152,22 mg/g pour les billes macroporeuses. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du polluant sur les billes synthétisées est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbant étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich pour les billes macroporeuses et par le modèle de Langmuir pour les billes hybrides.

**Mots clés :** Adsorption - Ferrite de cobalt- Alginate- Acide salicylique- Biopolymères - Polluants émergents

## Abstract:

The present work consists in the synthesis of hybrid modified alginate/cobalt ferrite adsorbent beads in macroporous forms. These were used for the removal of salicylic acid. The different adsorbents were characterized by determination of physicochemical properties, FTIR, determination of pH<sub>pzc</sub> and DRX. The removal of salicylic acid on the two adsorbents was performed at a temperature equal to 25°C, a pH equal to 3.88, a mass of 0.01 g and an initial concentration of the pollutant of 10 mg/L. The adsorption capacity was found to be around 9mg/g for the hybrid beads and around 152.22 mg/g for the macroporous beads. The overall results obtained show that the adsorption kinetics of the pollutant on the synthesized beads is well described by the second order model. The adsorption isotherms of the studied adsorbent/adsorbate systems are satisfactorily described by the Freundlich model for macroporous beads and by the Langmuir model for hybrid beads.

**Key words:** Adsorption - Cobalt ferrite- Alginate- Salicylic acid- Biopolymers - Emerging pollutants

# *Dédicace*

Je dédie Ce mémoire

À mes chers parents ma mère *SOUAD* et mon père *FOUAD*

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur  
encouragement.

À ma sœur *OUISSAL*

À mes amies *AMIRA* ET *RADJA*

À mes tantes et cousines

Ainsi toute la famille *DJADI* et *DJALOU*

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du  
moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

*Lilia*



# Dédicaces

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents qui ont sacrifié leur vies pour*

*Donner sens à la mienne*

*À mes meilleures amies : Lilia et radja*

*À ma grand-mère*

*À tous les membres de ma grande famille, petite et grande,*

*Sans aucune exception*

*À ceux qui m'ont toujours encouragé*

*Amira*



## REMERCIEMENT

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement des eaux du département de génie des procédés de l'Université Saad Dahlab 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 premiers remerciements vont envers Dr Bensacia qui a accepté de nous encadrer au quotidien au cours de cette année et pour ses précieux conseils et la confiance qu'elle nous a témoigné en dirigeant ce travail.*

*Nous remercions madame Aroun imene, doctorante au niveau du département génie des procédés, qui nous a guidé et nous a encouragé dans toutes nos démarches.*

*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 remercions toutes les personnes de Département de génie des procédés, en précisant l'ingénieur du laboratoire monsieur Dahmouche Rachid qui nous a beaucoup aidé dans la réalisation de notre travail de mémoire.*

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

# Sommaire

Résumé	
Liste d'abréviation	
Liste des Figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I</b>	<b>Etude bibliographique</b>
I.1 Généralités sur les biopolymères .....	3
I.1.1. Les polysaccharides.....	3
I.1.2. Les polynucléotides .....	4
I.1.3 Les polypeptides.....	4
I.2. Alginate .....	4
I.2.1. Production d'alginate.....	5
I.2.1.1 prétraitement .....	5
I.2.1.2 purification .....	5
I.2.1.3 extraction .....	5
I.2.1.4 récupération.....	5
I.2.2 Structure générale d'alginate.....	6
I.2.3 Propriétés physico-chimique des alginates .....	6
I.2.4. Processus de sphérification du gel d'alginate .....	8
I.2.4.1 Propriétés des gels d'alginates .....	9
I.2.4.1.1 Propriétés physico-chimique.....	9
I.2.5 Les composites à base d'alginate.....	10
I.2.6 Méthode d'encapsulation et préparation des billes.....	11
I.2.6.1 Gélification par diffusion.....	11
I.2.6.2 Gélification dans la masse.....	11
I.2.7 Modification chimique d'alginate.....	11
I.3 Adsorption et mécanisme mise en jeu.....	12

I.4	Quelques travaux sur l'alginate de sodium .....	13
I.5	Généralité sur les ferrites magnétiques.....	14
I.5.1	La structure spinelle.....	14
I.5.2	Les Ferrites de spinelles .....	15
I.5.2.1	Les Ferrites de spinelles normales .....	15
I.5.2.2	Les Ferrites de spinelles d'inverses.....	16
I.5.2.3	Les Ferrites de spinelles mélangés .....	17
I.5.2.4	Oxyde de fer et cobalt .....	17
I.6.	Propriétés des matériaux ferrites de spinelle .....	18
I.6.1	Propriétés électrique .....	18
I.6.2	Propriétés magnétique.....	18
I.7	Quelques travaux sur l'application des ferrites et de leurs composites en tant qu'un adsorbant .....	19
I.8.	Polluant émergents .....	20
I.8.1.	Généralités sur les polluants émergents.....	20
I.8.2	Les polluants pharmaceutiques .....	22
I.8.2.1	Généralités .....	22
I.8.3	Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux .....	23
I.8.3.1	Les sources diffusées.....	24
I.8.3.2	Les sources ponctuelles .....	24
I.9	Quelques travaux sur l'élimination des polluants émergents par adsorption .....	26

## **Chapitre II**

## **Partie expérimentales**

II.1.	introduction .....	28
II.2.	Les produits .....	28
II.3.	l'urée .....	28
II.4	Synthèse du $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (CoFe) .....	29
II.5	Préparation des billes d'alginate modifiée par l'urée (BAM) .....	30
II.5.1	Les billes d'alginate (BA) .....	30
II.5.2	Billes d'alginate modifiées par l'urée (BAM) .....	30
II.5.3	Préparation de billes hybrides .....	31

II.5.4Préparation des billes macroporeuses .....	32
II.6Caractérisation des différents adsorbants.....	33
II.6.1calcul du diamètre .....	33
II.6.2Calcul du pourcentage d'eau .....	33
II.6.3Calcul de PH du point de zéro charge (pHpzc) .....	34
II.6.4Détermination de la concentration des sites actifs (groupes carboxyliques).....	35
II.6.4.1Teneur en groupes carboxyliques .....	35
II.6.4.2Teneur en groupes amines .....	35
II.6.5Analyse spectroscopique IRTF .....	35
II.6.6Diffractomètre Rayons X (DRX).....	36
II.6.7Spectroscopie ultraviolet-visible.....	36
II.7Etude du procédé d'adsorption en batch.....	36
II.7.1Acide salicylique.....	36
II.7.2Courbe d'étalonnage.....	37
II.7.3Etude du procédé d'adsorption.....	37
II.7.3.1Cinétique d'adsorption .....	37
II.7.3.2Effet de masse.....	38
II.7.3.3Effet de la concentration initiale.....	38
II.7.3.4Effet de pH .....	39
II.7.4les essais de désorption .....	40
II.7.4 1.1Mode opératoire de désorption.....	40
II.7.5Modélisation de l'adsorption.....	40
II.7.5.1Isothermes d'adsorption .....	40
II.7.5.1.1. modèle de Freundlich.....	41
II.7.5.1.2 modèle de Langmuir .....	41
II.7.5.1.1Modèle non-linéaire de Freundlich et Langmuir.....	44
<b>Chapitre III</b>	
<b>Résultats et discussion</b>	
III.1Préparation des adsorbants .....	45
III.1.1Réaction de synthèse d' l'alginate modifié par urée.....	46
III.1.2 Création de porosité dans les billes d'alginate .....	46

III.2Caractérisation des différents adsorbants .....	46
III.2.1parametres physico-chimiques.....	46
III.2.1.1 influence du séchage .....	46
III.2.1.2 pourcentage d'eau dans les différentes billes.....	47
III.2.2determination du point de charge nulle (pHpzc) .....	48
III.2.3Détermination de la concentration des sites actifs.....	50
III.2.4 Diffractomètre Rayons X (DRX) .....	50
III.2.5Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	50
III.3.Etude de l'adsorption de l'acide salicylique sur les adsorbants synthétisés.....	55
III.3.1etude de la cinetique d'adsorption .....	56
III.3.2Effet de la masse.....	58
III.3.3Effet de Ph.....	61
III.3.4Effet de concentration billes macroporeuses .....	63
III.3.5 Désorption.....	64
III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	65
III.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	63
III.4.2 : Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	65
III.4.3 Isotherme d'adsorption .....	65
III.4.3.1 : Modèle de Freundlich .....	65
III.4.3.2. Modèle de Langmuir .....	69
III.4.3.3. les Modèles non-linéaire de Langmuir et Freundlich.....	71
Conclusion général .....	76
Références bibliographies .....	78

# Liste des abréviations

ANP : L'académie nationale de pharmacies

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN : acide ribonucléique

BAM : billes d'alginate modifiées par l'urée

BH.AM.CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : billes hybrides (alginate modifiées /cobalt ferrite).

BM.AM.CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : billes macroporeuses (alginate modifiées /cobalt ferrite).

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

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

Co : les ferrites de cobalt.

Cu : cuivre ferrites.

C0 : Concentration initiale (mg /L).

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

DRX : Diffractomètre de rayons X.

EDTA : Ethylene diamine tetra acetic acid

[H<sup>+</sup>]: L'ion hydronium

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier

K1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre.

K2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre.

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

MTBE : Methyltert-butylether

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

M : molarité (mol/L)

Mm : masse molaire (g/mol)

Mv : masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)

Ni : nickel ferrites.

[OH<sup>-</sup>] : L'ion hydroxyde

Pzc : Point de charge nulle.

PH : Potentiel hydrogène.

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

Qe : Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>).

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

Qmax : Capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>).

QS : Charge de surface (mol.g<sup>-1</sup>).

R : rayon de la particule.

TGA : analyse thermogravimétrique

t : Temps (min).

T : Température en kelvin.

V : Volume de la solution (L).

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

## Liste des figures

Figure I. 1 : Classes des biopolymères .....	3
Figure I.2 : Procédé d'extraction de l'alginate à partir des algues .....	6
Figure I.3 : (a)– Structure de composition chimique d'alginate, (b) distribution des blocs .....	7
Figure I.4 : a) et d) Monomères mannuronate M et guluronate G ; b) et e) Poly-guluronate GG et polymannuronate MM ; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate .....	8
Figure I .5 : Points de jonction possibles dans l'alginate .....	9
Figure I .6 :Structure cristalline d'une ferrite spinelle.....	16
Figure I.7 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normal .....	17
Figure I.8 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse .....	17
Figure. 9 :Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé.....	18
Figure I.10 : Structure de $\text{CoFeO}_4$ .....	19
Figure I. 11 : Voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement .....	24
FigureI.12 : Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique .....	26
Figure II.1 : structure chimique de l'urée. ....	29
Figure II.2 : Montage expérimental pour la synthèse du cobalt ferrites.....	30
Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé pour le chauffage a reflux du mélange (alginate de sodium et l'urée).....	31
Figure II.4 : Solution d'alginate modifiée et cobalt ferrite sous agitation.....	32
FigureII.5 : a) solution d'alginate modifié CoFe et $\text{CaCO}_3$ .b) création des billes de CoFe et $\text{CaCO}_3$ dans solution $\text{CaCl}_2$ .c)création des pores par dissolution de $\text{CaCO}_3$ .....	33
Figure II.6 : Structure chimique de l'acide salicylique.....	37
FigureIII.1 : Adsorbants synthétisés .....	45
FigureIII.2 : Différentes formes des billes synthétisées.....	46
FigureIII.3 : Détermination du point de charge nulle ( $\text{pHpzc}$ ) des billes macroporeuses (alginate modifié/Co Ferrite) (BM.AM.CoFe).....	49
FigureIII.4 : Détermination du point de charge nulle ( $\text{pHpzc}$ ) des billes hybrides (alginate modifié/Co Ferrite) (BH.AM.CoFe) .....	49

Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X de l'alginate de sodium.....	50
Figure III.6 : Diffractogramme des rayons X des billes d'alginate modifié.....	51
Figure III.7 : Diffractogramme des rayons X des billes macroporeuses.....	52
Figure III 8 : Spectre IRTF d'alginate .....	53
Figure III 9 : Spectre IRTF des billes d'alginate modifiées par l'urée .....	54
Figure III10 : Spectre IRTF billes macroporeuses.....	55
Figure III11 : Spectre IRTF de cobalt ferrite.....	55
Figure III12 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.....	56
Figure III13 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (Alginate modifié/Cobalt ferrite) en fonction de temps.....	58
Figure III14 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides fonction de temps.....	58
Figure III 15 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de masse sur les billes macroporeuses.....	60
Figure III16 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de masse sur les billes hybrides.....	60
Figure III17 : Effet de pH sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (a) et billes hybrides(b).....	62
Figure III 18 : Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (a) et billes hybrides (b) en fonction de la concentration initiale du l'acide salicylique.....	63
Figure III 19 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique.....	66
Figure III 20 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique sur les deux adsorbants.....	67
Figure III 21 : Modélisation linéaire par modèle de Freundlich.....	69
Figure III 22 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide Salicylique.....	70
Figure III 23 : Modélisation non-linéaire par modèle de Freundlich des billes macroporeuses.....	72
Figure III 24 : Modélisation non-linéaire par modèle de Langmuir des billes macroporeuses .....	73

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principale classe des polluants émergents .....	21
Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques de l'urée.....	29
Tableau II.2 : propriétés physique et chimique d'acide salicylique .....	37
Tableau II.3. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps pour les deux adsorbants .....	38
Tableau II.4 : conditions opératoire utilisées pour l'effet de masse billes macroporeuses.....	38
Tableau II.5 : condition opératoire pour billes hybride à différentes valeurs de masse.....	38
Tableau II.6 : Conditions opératoires utilisées pour le cobalt ferrite à différentes valeurs de concentration initiale.....	39
Tableau II.7 : Conditions opératoires utilisées pour l' (Alginate modifié / Cobalt ferrite) à différentes valeurs de concentration initiale .....	39
Tableau II.8 : Conditions opératoires utilisées pour billes macroporeuses à différentes valeurs de pH.....	40
Tableau II.9 : Conditions opératoires utilisées pour billes hybrides (Alginate modifié/ Cobalt ferrite) à différentes valeurs de pH.....	40
Tableau III.1 : pourcentage d'eau des différents billes .....	48
Tableau III.2 : teneur des groupements.....	50
Tableau III.3 : Résultat de la désorption de l' (Alginate modifié/Cobalt ferrite).....	64
Tableau III.4 : Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés.....	67
Tableau III.5 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.....	71
Tableau III.6 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles non-linéaires.....	73

# **Introduction Générale**

# Introduction

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

Les alginates sont des polysaccharides très abondants dans la nature et ils ont été largement utilisés comme adsorbants dans des solutions aqueuses grâce à leur faible coût de préparation, leur biodégradabilité et l'absence de toxicité [1]. En plus de leur capacité d'adsorption non négligeable, les alginates se révèlent intéressants en raison de leurs propriétés à former des gels en présence de cations divalents tels que les ions calcium ou baryum [2]. Les billes composites avec adsorbant/alginate permettent d'associer, à la fois, les propriétés de l'adsorbant encapsulé ainsi que celles du gel d'alginate dans les divers procédés d'adsorption.

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.

L'augmentation mondiale de la production et de l'utilisation des médicaments a conduit à une sensibilisation internationale croissante à l'élimination des déchets pharmaceutiques en raison de leurs effets délétères potentiels [4]. Dans l'environnement aquatique, la présence de produits pharmaceutiques peut provoquer des réponses physiologiques chez des organismes pour lesquels ils n'étaient pas destinés, comme par exemple l'accumulation dans les tissus, des dommages à la reproduction, l'inhibition de la prolifération cellulaire et des modifications du comportement [5].

Afin de contribuer aux problèmes de traitement des eaux usées. Il existe de nombreuses techniques pour éliminer ces polluants dans l'eau, y compris : la filtration

Membranaire, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, l'adsorption... etc [6,7]. Cependant, cette dernière a été choisie pour notre étude.

Notre objectif est de synthétiser 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 prometteur dans le cas d'un adsorbant utilisé pour l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques à partir des eaux contaminées. Où le plan de ce mémoire est composé de :

- Une introduction générale qui présente le thème abordé,
- Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les biopolymères et l'alginate ainsi quelques études qui ont été faites sur ces polysaccharides utilisés, ensuite une partie sur les ferrites magnétiques et les différents travaux réalisés. Une dernière sur les polluants émergents avec quelques travaux,
- Le deuxième chapitre, englobe le protocole de synthèse de différents adsorbants à base de cobalt ferrite et alginate modifié ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude. La fin du chapitre est dédiée à l'adsorption et la désorption de l'acide salicylique sur les adsorbants étudiés,
- 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 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.

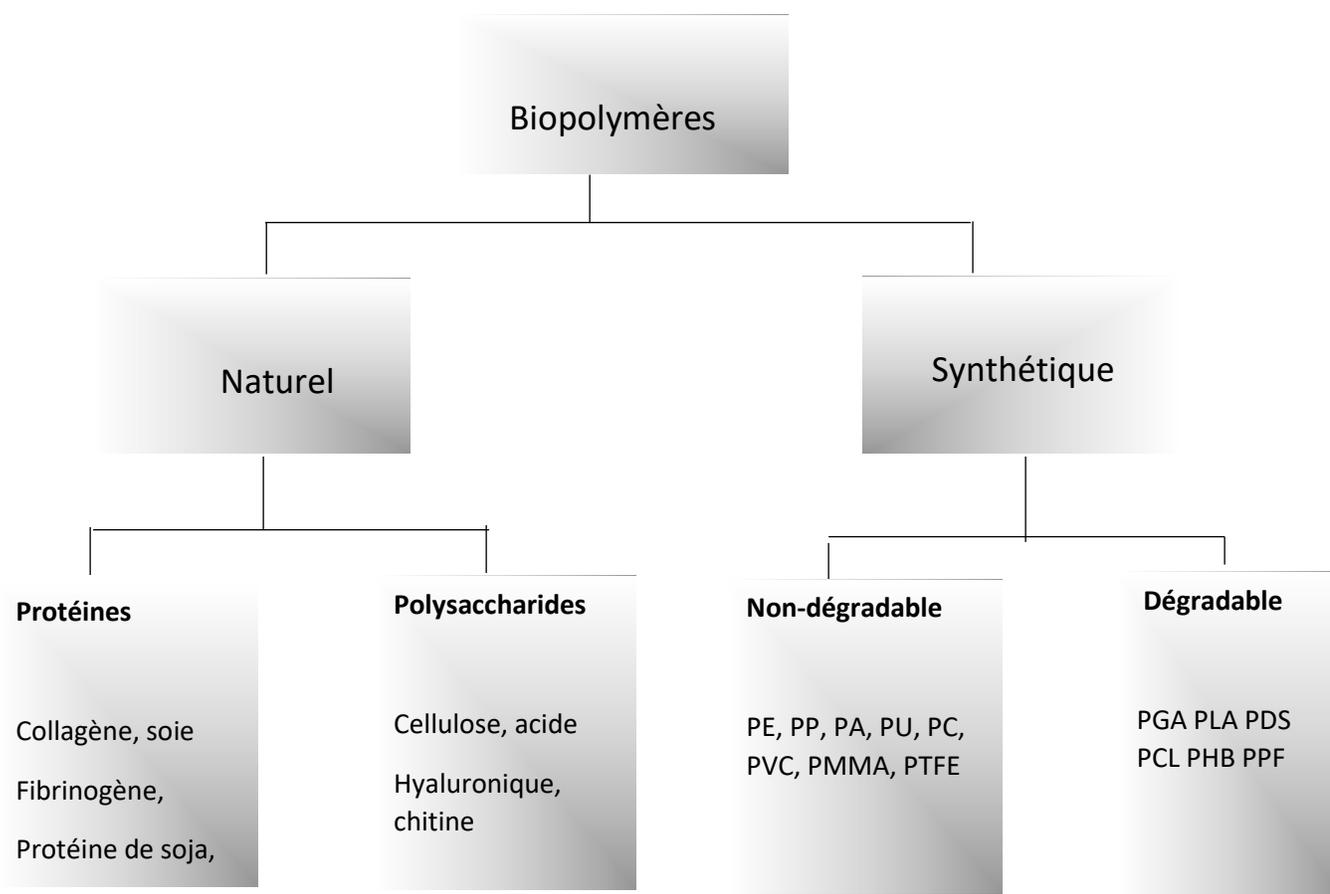
# ***CHAPITRE I***

## ***SYNTHESE***

### ***BIBLIOGRAPHIQUE***

## I.1 Généralités sur les biopolymères

Les biopolymères sont des types de polymères produits par les organismes vivants. En d'autres termes, ce sont des biomolécules polymères. Il s'agit de différents types de plantes, comme le maïs et le soja, mais il existe également différents types d'arbres et même certaines bactéries [8]. La figure (1) représente les classes des biopolymères.



**Figure 1** : Classes des biopolymères [9]

Les biopolymères peuvent être classés comme suit :

### I.1.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides appartiennent à la catégorie des glucides et sont généralement composés d'unités monomères appelées monosaccharides, reliés par des liaisons glycosidiques. Exemples célèbres des polysaccharides sont le glucose, la cellulose, la chitine, etc. Ces fragments selon leurs fonctions, peuvent être divisés en trois catégories, à savoir : les polysaccharides structurels

(cellulose, chitine, etc.), les polysaccharides de stockage (amidon, glycogène, etc.) et les polysaccharides d'entreposage (amidon, glycogène, etc.) et les polysaccharides gélifiants (gélose).

La majorité des polysaccharides se trouvent dans les plantes. Les polysaccharides sont également synthétisés par les algues, les tuniciers et certaines bactéries. La chitine, obtenue à partir de l'exosquelette des arthropodes, se retrouve également dans la paroi cellulaire des champignons et d'autres levures [10].

Les polysaccharides microbiens sont utilisés comme agents épaississants et stabilisants dans les industries alimentaires. Presque tous les polysaccharides sont purs et sont associés de manière covalente ou non covalente à d'autres polysaccharides, des polyphénols ou des protéines.

### **I.1.2 Les polynucléotides**

Les biopolymères polynucléotides sont formés de longues chaînes de nucléotide. Tel que l'acide ribonucléique qui est constitué d'une base azotée, d'un résidu d'hydrate de carbone et d'un groupe phosphate liés par des liaisons phosphodiester. Des exemples bien connus de polynucléotides sont les acides formés par les ribonucléotides (ARN) et les acides désoxyribonucléiques (ADN) formé de désoxyribonucléotides. Habituellement, la monomérisation d'environ 13 nucléotides pourrait être appelé un polynucléotide

### **I.1.3 Les polypeptides**

Un polypeptide est une chaîne d'acide aminé relié par des liaisons peptidiques. Lorsque la chaîne contient 10 à 100 acides aminés, il est appelé un polypeptide, plus de 100 d'acides aminés est dit généralement protéine. Parmi ces polypeptides, on peut citer : des peptides polycycliques, des peptides phosphorylés ou encore des peptides incorporant des liaisons non peptidiques ou des peptides conjugués. [11]

## **I.2. Alginate**

L'alginate est un terme collectif pour la famille des polysaccharides produits par les algues brunes [11] et les bactéries [12]. L'acide alginique a été découvert en année 1880, extrait et breveté par l'université de Stanford. Le polysaccharide a été considéré comme un composant structurel des algues brunes (phaeophyceae), qui représente 40% de la matière sèche, se trouve principalement dans le mucus intercellulaire et les parois cellulaires des algues, c'est un mélange insoluble de calcium, magnésium, potassium et sodium [13]. La présence d'alginate assure la résistance mécanique et la flexibilité des algues [14].

### **I.2.1. Production d'alginate**

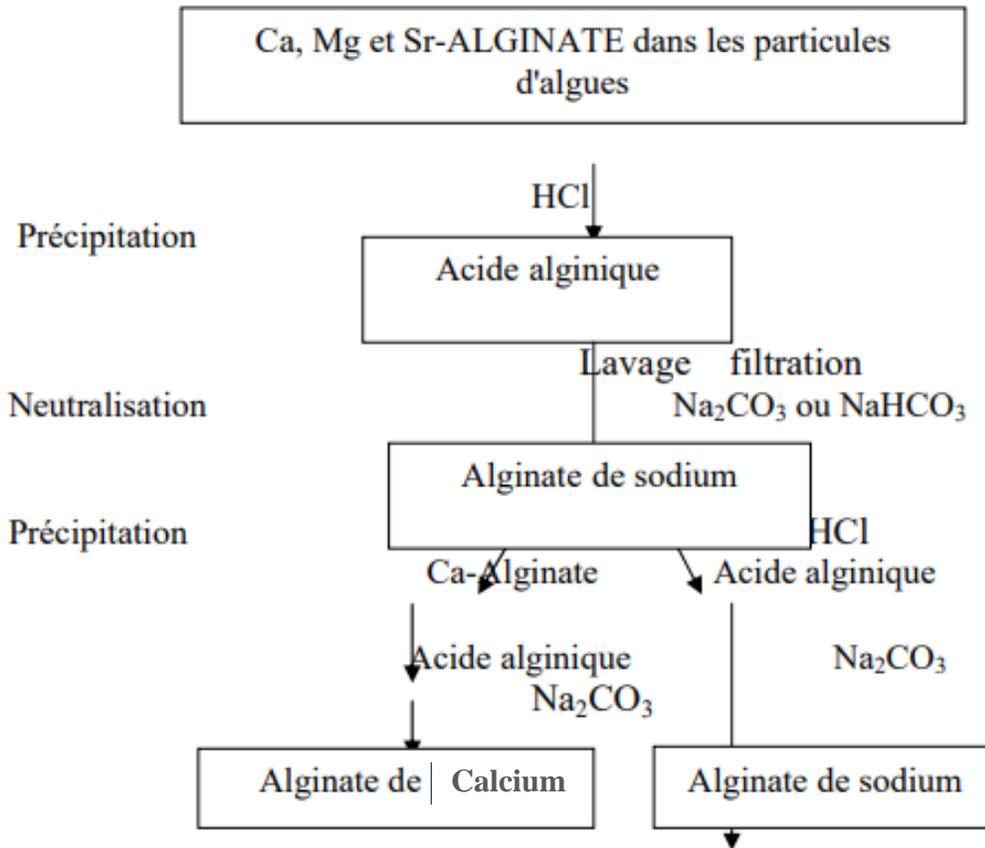
L'extraction de l'alginate à partir d'algues est basée sur la solubilité du polymère dans l'eau : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais ses sels cationiques monovalents (comme le sodium (Na) ou le potassium (K)) sont solubles. Les principales étapes du processus d'extraction d'alginate sont illustrées par la figure 2, il s'agit :

**I.2.1.1Prétraitement** : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis rincées à l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Les algues sont ensuite séchées et infiniment broyées.

**I.2.1.2Purification** : la poudre d'algues obtenue est traitée avec une solution d'acide diluée, ce qui permet la dissociation des sucres à l'exception de l'alginate.

**I.2.1.3Extraction** : l'acide alginique est redissout dans une solution de bicarbonate de sodium faiblement alcaline ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ ) sous forme d'alginate de sodium et la protéine encore présente dans la solution est hydrolysée

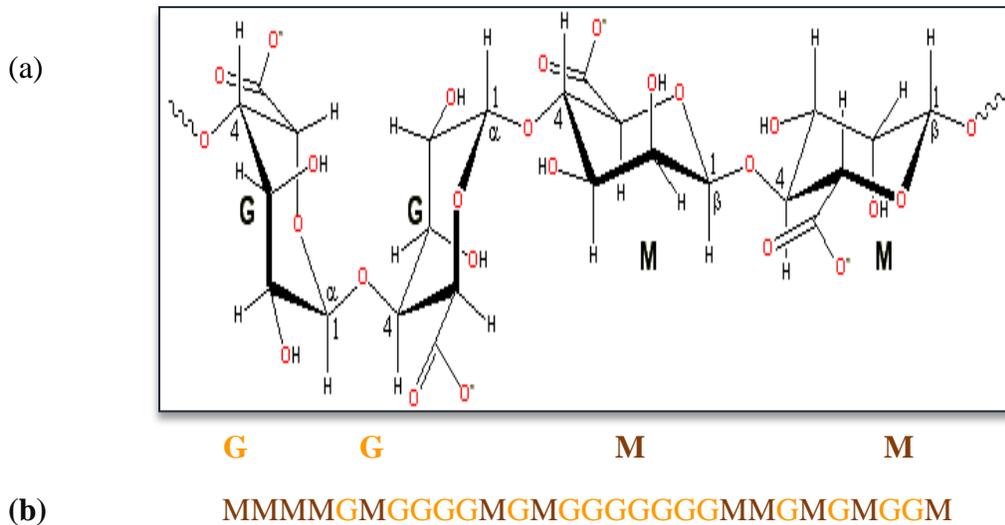
**I.2.1.4Récupération** : la solution est ensuite filtrée et de l'éthanol est ajouté pour précipiter spécifiquement l'alginate, qui est insoluble dans le solvant, qui est différent des acides aminés obtenus à partir de la protéine préalablement hydrolysée [15].



**Figure 2** : Procédé d'extraction de l'alginate à partir des algues [16]

### I.2.2. Structure générale

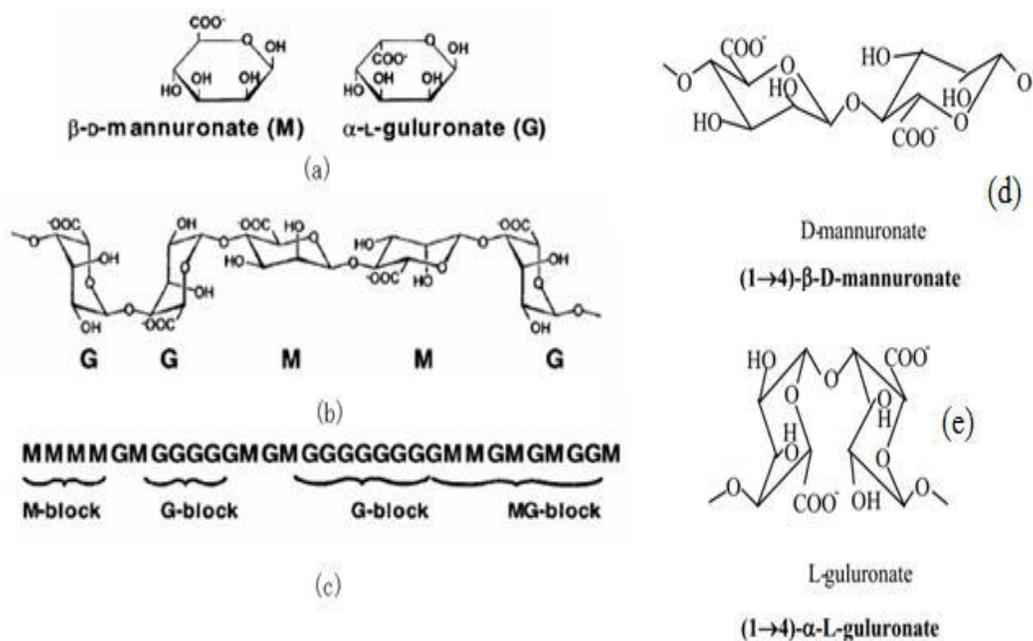
L'alginate est un biopolymère linéaire composé de monomères d'acide 1,4- $\beta$ -Dmannuronique (M) et d'acide 1,4 $\alpha$ -L-guluronique (G) avec une composition soit uniforme (poly-G, poly-M) ou hétérogène (MG). En d'autres termes, chaque espèce qui produit de l'alginate peut présenter une composition différente d'alginate. Par conséquent, la différence dans le rapport de bloc d'acide mannuronique et d'acide guluronique varie également avec la composition et l'ordre. Le rapport de ces deux acides varie d'une espèce à l'autre et des différentes parties de la même algue [17]. La figure 3 montre les Caractéristiques structurales des alginates



**Figure 3 :** (a)– Structure de composition chimique d’alginate, (b) distribution des blocs [17].

### I.2.3. Propriétés physico-chimiques des alginates

Comme tous les polysaccharides, l’acide alginique est très hydrophile ; il est insoluble dans l’eau et modifie la viscosité des solutions en l’augmentant fortement. Ce paramètre est caractérisé par le rapport M/G justifiant la densité de la solution d’alginate préparée. Le rapport M/G est considéré comme un facteur représentant la qualité de l’alginate ; ce rapport est fonction de l’espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion d’algue brune en étude. Les algues brunes du genre *Sargassum* donnent un taux élevé du bloc G et un faible pourcentage du bloc M, tandis que les Laminaires ont une quantité énorme en bloc M et faible en bloc G. La figure4 ci-dessous représente les possibilités d’enchaînement des blocs M et G dans la structure de l’alginate.



**Figure 4 :** a) et d) Monomères mannuronate M et guluronate G ; b) et e) Poly-guluronate GG et polymannuronate MM ; c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate [18]

La figure 4 montre deux modèles, M et G qui sont organisés en blocs et forment des chaînes répétitives la solubilité de l'alginate dans l'eau est liée à trois paramètres : le pH du solvant, la force ionique du milieu et la présence d'ions gélifiants dans le solvant. Afin de rendre l'alginate soluble, le pH doit dépasser une certaine valeur critique et les groupes acides carboxylique doivent être déprotonés. Le changement de force ionique du milieu affectera les propriétés de la solution, telles que la structure du polymère, l'allongement de chaîne, la viscosité et la solubilité.

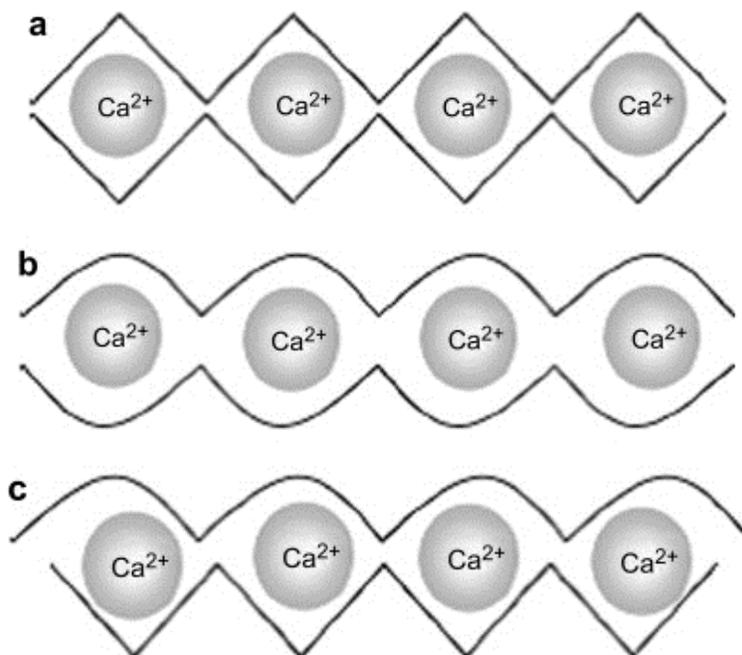
Il est à noter que l'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. La poudre d'alginate sec pure peut maintenir la stabilité pendant plusieurs mois et peut être stockée dans un endroit sec et frais, à l'abri de la lumière direct du soleil et à basse température. L'alginate de sodium peut être stockée pendant plusieurs années sans réduire considérablement son poids moléculaire. Au contraire, en raison de la dégradation intramoléculaire, la stabilité de l'acide alginique sec à température ambiante est très limitée [18].

#### I.2.4. Processus de sphérification du gel d'alginate

Le processus de sphérification est largement utilisé pour former des billes d'alginate, qui sont faciles à utiliser pour les applications d'adsorption. Le processus de sphérification est largement

utilisé et conduit à une structure spécifique : le bloc G de la structure alginate coordonne les ions calcium (généralement  $\text{Ca}^{2+}$ ). L'agrégation de chaînes parallèles conduit à un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé < boîte à œufs >. Cela signifie que le composant est sensible au milieu ionique, mais pas sensible aux effets de la température, en laboratoire, la texture est la qualité du gel souhaitées peuvent être obtenues en ajustant la concentration ionique du milieu. Ce procédé a été adopté par M.bodard et al [19].

La chélation de l'alginate et des cations divalents forme un hydrogel. La formation de gel est causée par l'interaction entre les blocs G, qui se combinent en présence de cations divalents pour former des connexions à l'état solide [20]. En plus du bloc G, le bloc MG participe également à la formation d'un nœud faible[21]. Par conséquent, les alginates à haute teneur en G produisent des gels plus forts que les autres alginates. L'affinité de l'alginate pour les ions bivalents diminue dans l'ordre suivant :  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Co Ni, Zn} > \text{Mn}$  [22]. Cependant le cation  $\text{Ca}^{2+}$  est le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate. La figure 5 montre les trois types de connexion possible dans les gels de Ca-alginate [21].



**Figure 5 :** Points de jonction possibles dans l'alginate (a) jonctions GG/GG, (b) jonctions MG/MG et (c) jonction GG/MG [21].

## **I.2.4.1 Propriétés des gels d'alginate**

### **I.2.4.1.1. Propriétés physico-chimiques**

#### **Solubilité**

L'alginate est soluble à froid dont l'obtention d'une solution visqueuse est facile. L'alginate de sodium est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'éthanol et les solvants organique [23].

#### **Viscosité**

Alginates disponibles dans le commerce peuvent être dissous dans de l'eau pour obtenir une solution d'une viscosité allant de plusieurs dizaines de poises à plusieurs centaines de poises [24]. La viscosité dépendra de la concentration du polymère et de son poids moléculaire : plus ils augmentent, plus la viscosité augmente. La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution résultante.

#### **Stabilité**

Le stockage d'alginate de sodium sèche dans un endroit sec, frais et sombre, permet de prolonger sa durée de conservation jusqu'à plusieurs mois. D'autres parts, en raison de la présence d'une dégradation catalytique intramoléculaire, la stabilité de l'acide alginique sec à température ambiante est très limitée. Par conséquent, en raison du phénomène de dégradation, la viscosité de la même solution d'alginate peut être considérablement réduite en peu de temps. De plus, l'alginate est une substance naturelle et de nombreux micro-organismes peuvent les digérer. En ce qui concerne le pH, la dégradation est minime près du neutre. Cependant, même proche de la neutralité, une dégradation peut être observée.

#### **Influence de la température**

Le gel d'alginate est thermiquement irréversible [23]. La viscosité de la solution d'alginate diminue avec l'augmentation de la température, mais si la température élevée n'est pas maintenue pendant une longue période, ce phénomène sera réversible. L'exposition excessivement lente de solutions d'alginate à des températures élevées ou modérées permet une dépolymérisation partielle à un comportement rhéologique presque newtonien (la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de cisaillement et la viscosité de cisaillement est constante quelle que soit la force de cisaillement).

## **Influence de pH**

La viscosité de l'acide alginique [24] est comprise généralement entre 5 et 10 poises, cela permet une viscosité constante qui ne dépend pas pH. Cependant une viscosité inférieure à 4.5 et un pH de l'ordre de 3 favorise la formation du gel.

### **I.2.5 Les composites à base d'alginate**

L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite. On trouve des polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosane, l'agarose, des carbohydrates [25] Ou la cellulose. Des polymères synthétiques tels que le polystyrène ou le polyacrylique ont également été utilisés. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes Influence directement les propriétés finales du gel : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement [26].

L'utilisation des polymères biodégradable et biocompatibles, pour l'immobilisation et pour l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes gélifiées pour la délivrance orale de protéines bioréactives et de médicaments [27]. L'expérience accumulée lors de l'étude d'encapsulation dans le domaine biomédical peut être étendue pour combiner des matériaux capables d'extraire des polluants contenus dans une eau polluée. L'efficacité d'un matériau composite adsorbant /polymère pour fixer des polluants provient non seulement de l'adsorbant encapsulé mais aussi des sites actifs de la matrice polymère.

### **I.2.6 Méthode d'encapsulation et préparation des billes**

La gélification de l'alginate est généralement faite selon deux technologies :

#### **I.2.6.1 Gélification par diffusion**

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions de calcium pour former instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée. Toutefois. Cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent diffuser vers le centre si le temps

d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites et permet une gélification dans un temps raisonnable.

### **I.2.6.2 Gélification dans la masse**

Ce procédé nécessite le recours à un réticulant capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène. Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme où le réticulant ne réagisse pas trop rapidement. C'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs [28]. Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de sodium alors que le sel retardateur est le sulfate de calcium.

La synthèse par extrusion [29] consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution.

La synthèse par émulsion [30] est basée sur la réticulation de l'alginate au sein d'une émulsion en utilisant le carbonate de calcium. Cette méthode permet une production massive des billes mais une répartition des tailles moins homogène.

### **I.2.7 Modification chimique d'alginate**

La dérivation des alginates est le moyen le plus utilisé afin d'améliorer les propriétés intrinsèques et d'introduire de nouvelles propriétés. La modification chimique des alginates est utilisée comme outil soit pour améliorer les propriétés déjà existantes des alginates naturels (par exemple : amélioration de la résistance du gel ionique par une réticulation covalente supplémentaire, augmentation de l'hydrophobie du squelette, amélioration de la biodégradation) soit pour introduire des propriétés totalement nouvelles qui n'existent pas dans les alginates non modifiés (par exemple : offrir des propriétés anticoagulantes, fournir des ancrages chimique/biochimiques pour interagir avec les cellules). Ainsi, la capacité croissante de modifier chimiquement l'alginate crée un potentiel important pour adapter les matériaux d'alginate à des applications particulières et pour créer une nouvelle génération d'alginate.

L'alginate possède une abondance de groupes hydroxyle et carboxyle libres répartis le long de l'épine dorsale de la chaîne polymère et possède donc deux types de groupes fonctionnels qui peuvent être modifiés afin d'améliorer les caractéristiques par rapport aux composés parents. Le greffage de nouveaux groupements fonctionnels est assuré sur les deux positions secondaires –

OH (C2 et C3) ou sur la seule position –COOH(C6). La différence de réactivité entre le groupe hydroxyle et le groupe carboxyle peut être facilement utilisée pour modifier sélectivement l'un ou l'autre des deux types, d'autre part, les groupements hydroxyle en C2 et C3 n'ont que des différences de réactivité mineures, ce qui a fait de leur modification sélective une tâche difficile. En outre, la réaction peut être contrôlée en termes de modification sélectives des résidus M ou G [31]

### **I.3. Adsorption et mécanisme mise en jeu**

L'adsorption est un phénomène de surface, généralement utilisé pour décrire le transport dans les solides et l'interaction entre les solutés et les solides. Lorsque des molécules sont adsorbées sur des solides poreux, l'ensemble du phénomène peut être divisé en plusieurs étapes, chaque étape étant représentée par sa propre dynamique [32] à savoir :

- 1- Diffusion externe : il s'agit du transfert du soluté de la phase liquide vers la surface externe du solide
- 2- Diffusion interne : se produit en phase liquide et remplit les pores
- 3- Réaction de surface
- 4- Migration de surface : conversion en diffusion en phase. la deuxième étapes est évidemment la plus lente et ne peut être accélérée artificiellement [33].

### **I.4. Quelques travaux sur l'alginate de sodium en tant qu'un adsorbant**

En 2019 Li Hong fan et ses collaborateurs [34] ont été intéressés par la synthèse des microsphères composites à partir de nanocristaux de cellulose (CNC), d'alcool polyvinylique (PVA) et d'alginate de sodium (S.A) qui ont été modifiées par le polyéthylèneimine (PEI) pour introduire une forte densité de sites aminés actifs à la surface via la réaction de la base de schiff. Ce composite a été testé pour l'élimination du diclofénac sodique (DS) à partir des solutions aqueuses. Le processus d'adsorption a montré une bonne allure avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre (c'est-à-dire que le processus est dirigé par un mécanisme d'adsorption chimique) et le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir (c'est-à-dire que l'adsorption suit un processus à une seule couche). Dans les conditions expérimentales optimales (pH : 4,5, temps d'adsorption : 50 min, température : 30°C), la capacité d'adsorption maximale était de 418,4104 mg/g, ce qui était relativement élevé par rapport aux autres adsorbants rapportés. Il est important de noter qu'après cinq cycles d'adsorption-désorption, la capacité d'adsorption de l'IPE

(SA/CNC/PVA) n'a subi qu'une légère perte, comparé à d'autres adsorbants. Le composite synthétisé a montré une bonne capacité d'adsorption pour le diclofénac avec un taux de recyclage élevé.

En 2018 M Bayat et ses collaborateurs [35] ont été intéressés par la synthèse de zéolite / ferrite de nickel / alginate de sodium comme étant un bionanocomposite via une technique de coprécipitation pour une élimination de bleu de méthylène à partir des eaux. L'ajout de l'alginate de sodium sur la surface était pour l'amélioration de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène et aussi pour empêcher son oxydation. Les résultats indiquent que la synthèse et la modification des nanocomposites ont été totalement réussies à l'aide de différente technique d'analyse effectuées. La thermodynamique d'adsorption, la cinétique et les isothermes ont été examinées et les paramètres ont été optimisés par le logiciel Minitab en utilisant la méthode de conception expérimentale, la méthodologie de surface de réponse et la conception de Box-Behnken. La capacité la plus élevée d'adsorption du bleu de méthylène a été trouvée de l'ordre de 54,05 mg /g à partir d'un pH optimum de l'ordre de 5, la concentration initiale de colorant est de 10 mg /L et la masse d'adsorbant est de 0,03 g. L'analyse des données cinétiques des expériences d'adsorption a confirmé que le processus d'adsorption est conforme au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'évaluation des données isothermes d'équilibre à différentes températures a montré que ces données sont en bon accord avec le modèle d'isotherme de Langmuir.

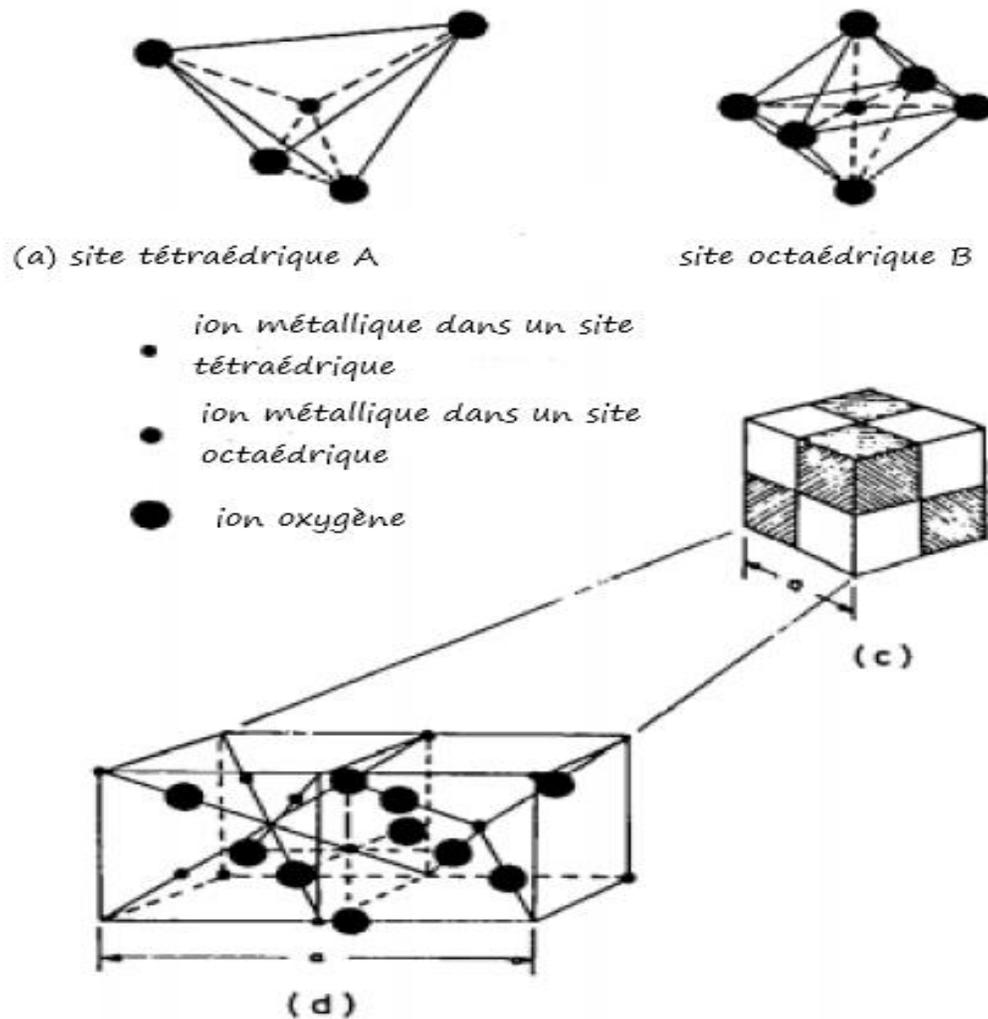
En 2018 SM Yakout et ses collaborateurs [36] ont étudié la synthèse de nouvelles billes d'alginate magnétique, ces billes ont été développées par incorporation de magnésium ferrite ( $MgFe_2O_4$ ) dans des billes d'alginate dans le but de les utiliser dans l'élimination du strontium à partir d'une solution aqueuse. Les billes ont été caractérisées par plusieurs techniques qui ont montré la réussite de synthèse. L'adsorption du strontium sur les billes a montré que l'élimination du strontium augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH égal à 6. La cinétique d'adsorption du strontium est gérée par le modèle de pseudo-second ordre. Sur le plan thermodynamique, l'adsorption du strontium était endothermique et spontanée. L'isotherme de Langmuir a donné un bon ajustement pour l'élimination du strontium avec une capacité d'adsorption de 505,5 mg /g. Ces résultats ont prouvé que cet adsorbant préparé est un matériau très efficace pour l'adsorption du strontium.

## **I.5 Généralités sur les ferrites magnétiques**

### **I.5.1. La structure spinelle**

Les ferrites sont des substances ferrimagnétiques et ils sont des oxydes métalliques mixtes dont le composant principale est l'oxyde de fer de structure spinelle cubique de formule générale  $MFe_2O_4$ , où M est un ion métallique divalent comme Mn, Ni, Fe, Co, Mg, etc. [37]

La structure des ferrites spinelles est dérivée de celle du minéral spinelle  $MgOAl_2O_3$ . La structure est complexe, car il y a 8 molécules par cellule unitaire ( $8 \times MFe_2O_4$ ) où M est l'ion métallique divalent. Les 32 grands ions oxygène forment un réseau cubique à faces centré dans lequel deux types de sites interstitiels sont présents. Les ions métalliques plus petits occupent ces espaces interstitiels. L'un d'entre eux est appelé site tétraédrique "A" car il est situé au centre d'un tétraèdre dont les angles sont occupés par des ions oxygène. Il y a 64 sites tétraédriques entourés de 4 ions oxygène. L'autre est appelé site octaédrique ou site "B", car les ions oxygènes qui l'entourent occupent les coins d'un octaèdre. Il existe 32 sites octaédriques entourés de 6 ions oxygènes. Les environnements cristallographiques des sites A et B est significativement différent comme la figure 6 montre que selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 3 types de spinelles :

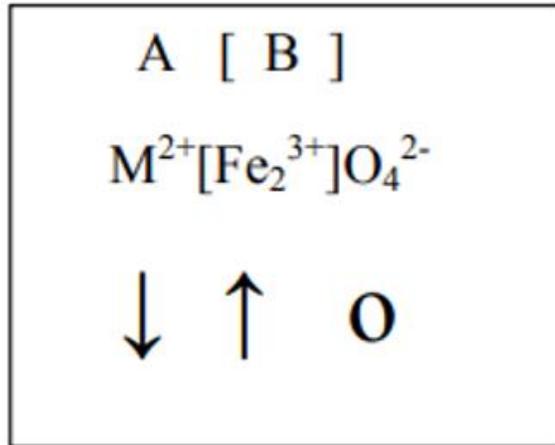


**Figure 6 :** Structure cristalline d'une ferrite spinelle [37].

## I.5.2 Les ferrites de spinelles

### I.5.2.1 Les ferrites de spinelles normales

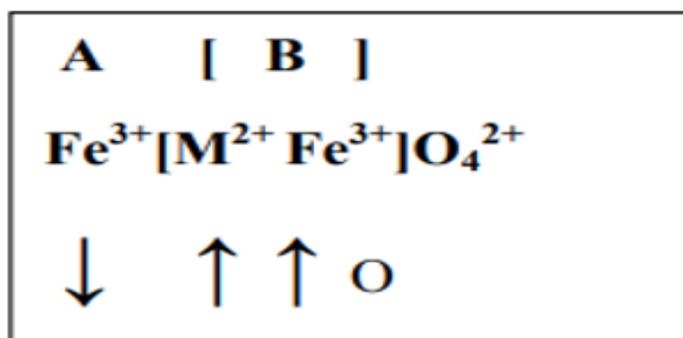
La structure spinelle normale indique que tous les ions de  $M^{2+}$  occupent des emplacements dans le site A ; la formule structurale de telles ferrites est  $M^{2+} [Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ . Ce type de distribution a lieu en ferrites  $Zn^{2+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$  de zinc. Ce type de ferrite à spinelle sont schématiquement illustré par la figure ci-dessous [38].



**Figure 7 :** Distribution de cation en ferrites de spinelle normal [ 38].

### I.5.2.2 Les Ferrites de spinelles inverses

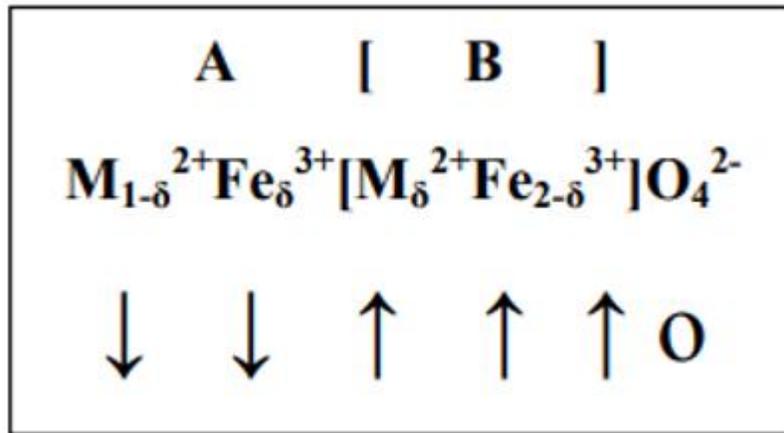
Dans la structure spinelle inverse, tous les  $M^{2+}$  sont occupés par B et les ions de  $Fe^{3+}$  sont également distribués entre A et B, la formule structurale de ces ferrites est illustré par la formule suivante  $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ . On distingue des structures spinelles inverses à savoir : La magnétite, les ferrites  $NiFe_2O_4$  et  $CoFe_2O_4$ . Dans les ferrites inverses la moitié de  $Fe^{3+}$  est placée dans un emplacement A et l'autre moitié dans les emplacements B. Leur moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents  $M^{2+}$  dans les positions B [39]. Ce type de ferrite spinelle est schématiquement illustré par la figure 8 :



**Figure 8 :** Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse [39]

### I.5.2.3 Les ferrites de spinelles mélangés

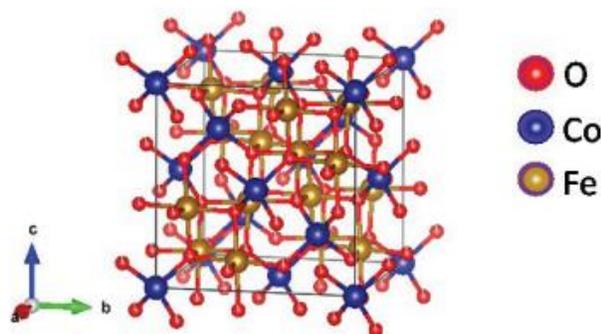
Structure de spinelle est dite mélangée, quand les cations  $M^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  occupent A et B la formule structurale de ce ferrite est donnée par la formule :  $M_{1-\delta}^{2+} Fe_{\delta}^{3+} [M_{\delta}^{2+} Fe_{2-\delta}^{3+}] O_4^{2-}$ , avec  $\delta$  est le degré d'inversion.  $MnFe_2O_4$  Représentent ce type de structure et ils ont un degré d'inversion de l'ordre de  $\delta = 0.2$  et sa formule structurale est donnée par la formule :  $Mn_{0.8}^{2+} Fe_{0.2}^{3+} [Mn_{0.2}^{2+} Fe_{1.8}^{3+}] O_4^{2-}$ . Ces types de ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés par figure. 9 [40].



**Figure 9 :** Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangé. [40]

### I.5.2.4 Oxyde de fer et cobalt

L'oxyde de fer et de cobalt (ferrite de cobalt) cristallise dans une structure spinelle entre la structure spinelle "normale" et la structure spinelle "inverse". Dans un spinelle "inverse", tous les ions bivalents ( $Co^{2+}$ ) occupent les sites octaédriques avec la moitié des ions trivalents ( $Fe^{3+}$ ), tandis que l'autre moitié se trouve sur des sites tétraédriques (qui sont généralement occupés par les ions bivalents dans le cas d'un spinelle normal) (Figure10). La structure du spinelle "partiellement inverse" du  $CoFeO_4$  peut être décrite par la formule  $T(Co_{1-x}Fe_x) O (CO_xFe_{2-x})O_4$  où T et O représentent les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement. Dans le cas d'une structure inverse partielle, le spinelle est désordonné puisque les ions bi- et trivalents peuvent être distribués aléatoirement, soit sur des sites tétraédriques, soit sur des sites octaédriques [41].



**Figure 10** : Structure de  $\text{CoFeO}_4$  [41].

## I.6. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle

### I.6.1 Propriétés électriques

Les ferrites spinelle sont plus importantes que les matériaux magnétiques conventionnels en raison de son large gamme d'utilisation. Les ferrites ont une résistance électrique beaucoup plus élevée que les métaux et elles sont considérées comme des matériaux très sensibles aux structures, leur résistivité à température ambiante peut varier entre  $10^{-2}$  et  $10^{11} \Omega\text{cm}$  [42]

Le mécanisme de conductivité dans les matériaux cristallins dépend du transfert d'électrons ou d'ions. Selon le modèle de Verwey [43] de conduction, la conduction électronique dans les ferrites est principalement due au saut d'électron entre les ions d'un même élément ayant un état de valence différent sur les sites octaédriques. La probabilité de saut dépend directement de la distance entre les ions impliqués dans la conduction et de la barrière potentielle qui doit être franchie, connue sous le nom d'énergie d'activation [36]

### I.6.2 Propriétés magnétiques

Établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions : (i) énergies d'anisotropie, (ii) interaction dipolaire et (iii) énergie d'échange. Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique  $R_C$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à  $R^2$  devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à  $R^3$  ( $R$  : rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors monodomaine [44].

## **I.7 Quelques travaux sur l'application des ferrites et de leurs composites en tant qu'un adsorbant**

En 2018, Sobhy et ses collaborateurs [36] ont synthétisé des billes d'alginate magnétique à base de nano particule de ferrite de magnésium dans le but de les utiliser dans l'élimination du strontium de la solution aqueuse. Le site d'adsorption du strontium sur les billes ( $MgFe_2O_4$ ) dépend du pH. Le taux d'élimination du strontium augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur de 6. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour le modèle pseudo-second ordre. L'isotherme de Langmuir a donné un bon ajustement pour l'élimination du strontium avec une capacité d'adsorption de 505.5 mg/g. Ces résultats ont prouvé que les billes ( $MgFe_2O_4$ ) qui ont été préparées au cours de cette étude possèdent des propriétés très intéressantes pour l'élimination du strontium.

En 2015, Al-Sayed A. Bakr et ses collaborateurs [45] ont été intéressés par l'élimination du  $Fe^{+2}$  à partir des solutions aqueuses par des billes composites d'alginate  $NiFe_2O_4$  et de nano- $NiFe_2O_4$  synthétisés à différentes températures et à un taux d'agitation constant. Les résultats ont révélé que les capacités d'adsorption maximales ont été de l'ordre de 158.4 et 69.8 mg/g pour les billes composites  $NiFe_2O_4$ -alginate et les nano- $NiFe_2O_4$  lorsque les concentrations initiales de  $Fe(II)$  ont été de l'ordre de 350 et 250 mg/L à une température de 318 K. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (énergie libre de Gibbs, entropie et enthalpie) ont été également discutés. Par conséquent, les résultats ont démontré que le processus d'adsorption a été spontané et endothermique et que les billes composites  $NiFe_2O_4$ -alginate synthétisées pouvaient agir comme un nano-adsorbant hautement efficace pour l'élimination des ions  $Fe^{+2}$  plus que les nano- $NiFe_2O_4$  à partir des solutions aqueuses.

En 2007 C. Yao et ses collaborateurs [46] ont étudié la détermination des propriétés magnétiques du composite  $ZnFe_2O_4$ . Les résultats obtenus ont montré que la taille des particules est de l'ordre de  $9.8 \pm 0.2$  nm et la valeur de l'aimantation est 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.8. Polluants émergents

### I.8.1. Généralités sur les polluants émergents

Depuis quelques années, les scientifiques se penchent sur un certain type de pollution : « les polluants émergents ». Ils représentent en effet des risques potentiels ou avérés à court et long termes pour les écosystèmes. Ce sont souvent des polluants d'origine chimique qui n'ont pas encore de statut réglementaire. Antibiotiques, stéroïdes, hormones, détergents, produits phytosanitaires, cosmétiques... sont connus ou suspectés d'être des perturbateurs endocriniens (Fabrégat, 2009 ).Ce sont généralement des molécules qui ne sont pas forcément nouvelles, mais nouvellement recherchées c'est pour lesquelles les données sont rares et insuffisantes pour évaluer leurs risques dans l'environnement. Le tableau ci-dessus présente les différentes classes des polluants émergents.

**Tableau 1** : Principales classes des polluants émergents [47]

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

## **I.8.2. Les polluants pharmaceutiques :**

### **I.8.2.1 Généralités**

Les substances pharmaceutiques sont des molécules aux effets thérapeutiques, préventives ou prise en charge pour établir un diagnostic. Leurs propriétés physico-chimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques [48]. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre (Roig,2008).

Du fait que les médicaments sont spécifiquement développés pour provoquer des effets pharmacologiques sur les organismes, il n'est pas surprenant que de plus en plus d'études aient montré que les médicaments ont des effets secondaires sur la santé des humains.

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux (figure11), notamment via les effluents hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires). De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines ou les fèces, peuvent aussi être considérés comme micropolluants (académie national de pharmacie, 2008).



**Figure 11 :** Voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement [49].

### **I.8.2.2 Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux**

Selon (ANP, 2008), il a été distingué deux types de sources : les sources diffusées qui s'adressent aux populations humaines en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique.

#### **I.8.2.2.1. Les sources diffusées**

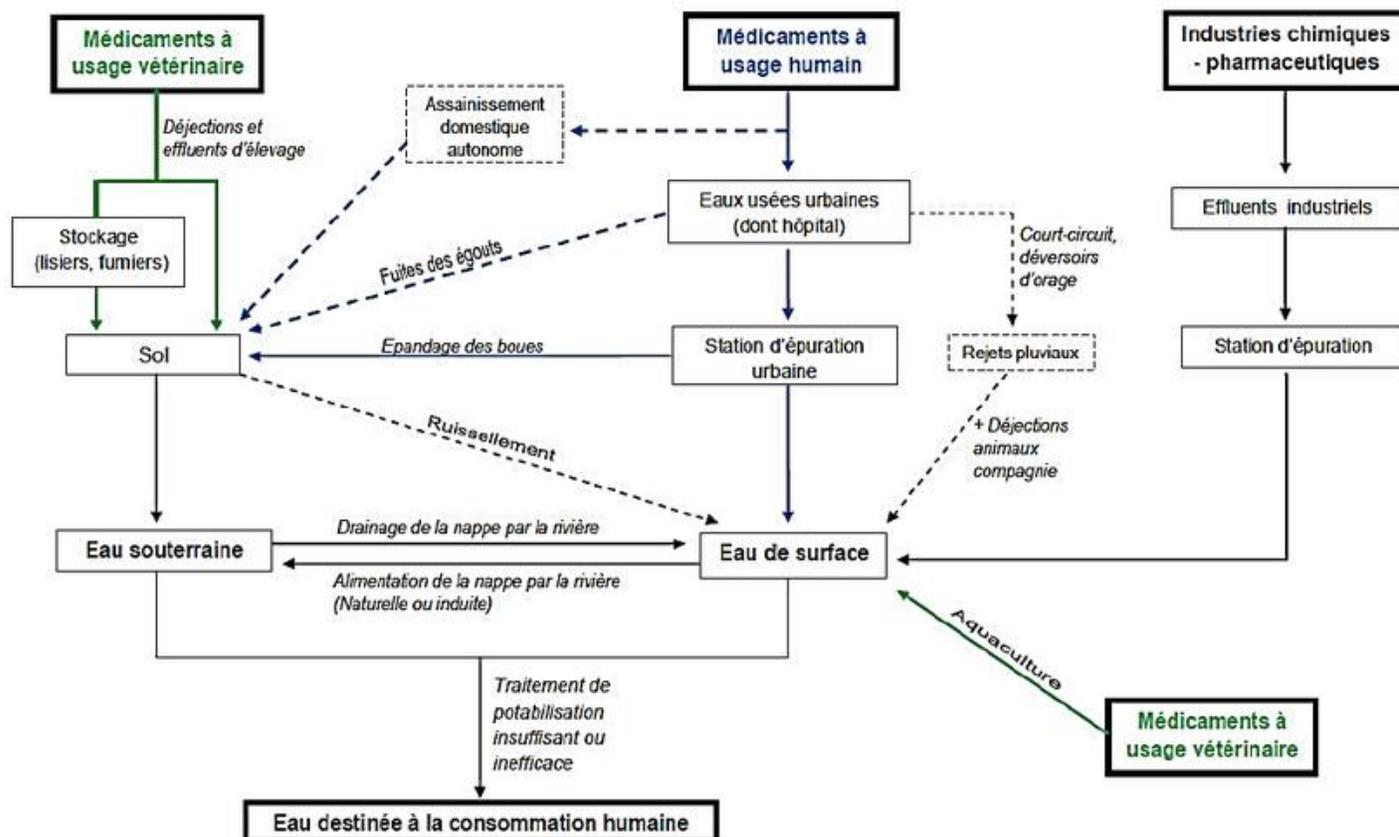
Les sources diffusées ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffusées sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines, parmi les sources diffusées :

- 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 humains et les animaux [50].

#### **I.8.2.2.2 Les sources ponctuelles**

Ce sont des points d'entrée fixes pour les polluants, ils sont plus faciles à appréhender, les sources ponctuelles peuvent être : les eaux usées des stations d'épuration, les eaux usées industrielles, les ordures ménagères et les lixiviats des décharges, parmi les sources ponctuelles, on peut citer :

- Rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,
- Elimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc.),
- Dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,
- Dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture [51]. La figure ci dessous représente les différentes voies de contamination des milieux aquatiques.



**Figure 12** : Les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [52].

### I.9. Quelques travaux sur l'élimination des polluants émergents par adsorption

En 2018 Wang et ses collaborateurs [53] ont synthétisé un nouveau réseau de polymère hyper réticulé modifié par des amines et présentant une porosité hiérarchique pour l'adsorption de l'acide salicylique en solution aqueuse. Les résultats révèlent que les groupes amino chargés sont très utiles pour l'adsorption en raison de l'interaction acide-base. Il a été remarqué que la structure hiérarchique microporeuse et mésoporeuse est favorable à l'adsorption cinétique en raison de la diffusion rapide de l'acide salicylique dans les canaux mésoporeux.

En 2017 S. Álvarez et ses collaborateurs [54] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption des résidus pharmaceutiques non biodégradables et qui se trouvent dans les rejets hospitaliers en utilisant différents matériaux basés sur le carbone. L'étude a trouvé que le matériau utilisé possède une grande affinité vis-à-vis des polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g, 264mg/g pour le carbamazépine et le ciprofloxacium respectivement et cela

pour les conditions optimales à savoir : concentration initiale de l'ordre de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 303 K et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

En 2017 S. Zhu et ses collaborateurs [55] ont testé la capacité d'oxyde de graphène d'éliminer rapidement et efficacement la metformine, ils ont montré que l'adsorption atteint les 80% d'élimination de la métformine pendant 20 min avec un pH égal à 6 et une température de 288K.

En 2015 Zhenyu Fu et ses collaborateurs [56] ont synthétisé une nouvelle résine post-réticulée à modification polaire PDMPA a été caractérisé par plusieurs techniques. La résine a été évaluée pour l'adsorption de l'acide salicylique à partir des solutions aqueuses. Le PDMPA a été préparé par une polymérisation en suspension de l'acrylate de méthyle et du divinylbenzène. Les comportements d'adsorption de l'acide salicylique sur le PDMPA ont été déterminés. Il a été remarqué que la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le PDMPA a été beaucoup plus importante que celle de l'autre résine testée et les données d'équilibre ont été corrélées par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

En 2015 Essandoh et ses collaborateurs [57] ont testé le charbon bio qui est issu de la pyrolyse rapide du bois de pin pour l'élimination par sorption de l'acide salicylique et l'ibuprofène, Des études de sorption par lots ont prouvé que à des valeurs de pH allant de 2 à 10 et à des concentrations d'adsorbat allant de 25 à 100 mg/L et à des températures allant de 298 à 318 K. L'adsorption des deux adsorbats a été trouvée intéressante à des valeurs de pH faibles.

**CHAPITRE II**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## II.1. Introduction

Cette étude est basée sur la modification chimique de la structure de l'alginate en tant que biopolymère utilisé comme étant un adsorbant. Ce nouvel adsorbant englobe les propriétés d'alginate d'une part. D'autre part, les propriétés magnétiques des ferrites de cobalt. L'étude de l'influence de porosité des matériaux sur l'adsorption a été aussi envisagée.

Ce chapitre présente les différents protocoles pour la synthèse des différents adsorbants et les différentes techniques de caractérisation utilisées durant cette étude. La fin du chapitre est dédiée à la description de la technique d'adsorption en batch pour l'élimination de l'acide salicylique.

## II.2. Les produits

- Le chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été fourni par biochem,
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$  98%) a été fourni par Aldrich,
- Acide hydrochlorique ( $\text{HCl}$  37%) a été fourni par Polabo,
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  65%) a été fourni par biochem,
- Alginate de sodium a été fourni par Aldrich,
- Chlorure de fer(II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a été fourni par fluka,
- Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été fourni par MERCK,
- Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) a été fournie par Fluka,
- Acide salicylique a été fourni par Aldrich,
- Urée a été fourni par Windsor et il a été utilisé sans purification.

Dans notre travail, nous avons essayé de modifier la structure de l'alginate en utilisant l'urée ci-dessous quelques généralités sur l'urée.

## II.3. L'urée

L'urée est un composé organique de formule chimique  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , c'est aussi le nom de la famille des composés de formule générale  $(\text{R}_1\text{R}_2) \text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ . La structure chimique de l'urée

Est représenté par la figure 1, ainsi que les propriétés physico-chimiques sont représenté par le tableau 1

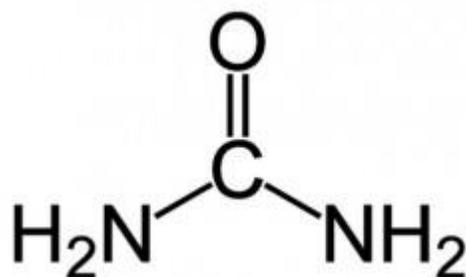


Figure 1 : structure chimique de l'urée. [58]

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques de l'urée [59]

	Formule Brute	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Mv (g.cm <sup>-3</sup> )	Mm (g/mol)
L'urée	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	132.7	Décomposition	0.750(liquide) 1.335(solide)	60.0553

#### II.4. Synthèse du cobalt ferrites (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [60] :

Une quantité de 12,9 g de CoCl<sub>2</sub> et 25,34 g de FeCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O ont été solubilisés dans 100 ml d'eau distillée, le pH a été ajusté à l'aide d'une solution de NaOH (9M) pour maintenir un pH égal à 9. La solution résultante a été hydrolysée par chauffage sous reflux pendant 2 h (T=80°C) (Figure II.2 représente le montage expérimental). Le précipité a été récupéré par centrifugation et rincé avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'une redissolution partielle soit observée. Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.



**Figure II.2 :** Montage expérimental pour la synthèse du cobalt ferrites

## **II.5. Préparation des billes d'alginate modifiée par l'urée (BAM)**

### **II.5.1. Les billes d'alginate (BA)**

Les billes d'alginate de sodium sont préparées en mélangeant 3g de poudre d'alginate dissout dans 84 mL d'eau distillée. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute. Cette dernière est versée ne goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  de concentration 0,2 M à l'aide d'une seringue. Les billes ainsi formées sont placées dans un bain de calcium pendant 24 heures, ce qui est largement suffisant pour assurer une gélification complète de l'alginate [60].

### **II.5.2. Billes d'alginate modifiées par l'urée (BAM)**

La méthode d'élaboration des billes consiste à préparer premièrement une solution d'alginate de sodium par dissolution de 3g d'alginate dans 84 mL d'eau distillée sous agitation. Ensuite une quantité de 1,116g d'urée a été ajoutée sous agitation pour assurer l'homogénéisation. Enfin, le mélange obtenu a été hydrolysé par chauffage à reflux pendant 3 heures à 50 °C. Le mélange a

été introduit dans une seringue et ajouté goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  de concentration 0,2M et a une température ambiante.[60]



**Figure 3 :** Dispositif expérimental utilisé pour le chauffage a reflux du mélange (alginate de sodium et l'urée)

### **II.5.3. Préparation de billes hybrides (alginate modifié/Co Ferrite)**

Les billes hybrides d'alginate et de cobalt ferrite sont préparées en se basant sur la méthode de gélification ionique [61] :

Après hydrolyse par chauffage a reflux de la suspension d'alginate de sodium et d'urée, une quantité de 3g de cobalt ferrite est dispersée dans 16 m L d'eau distillée et graduellement ajoutée à ce mélange, ensuite agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène (Figure4). Le mélange est enfin versé goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  de concentration (0,2M) à l'aide d'une seringue. Les billes composites ainsi formées sont laissées dans le bain de calcium pendant

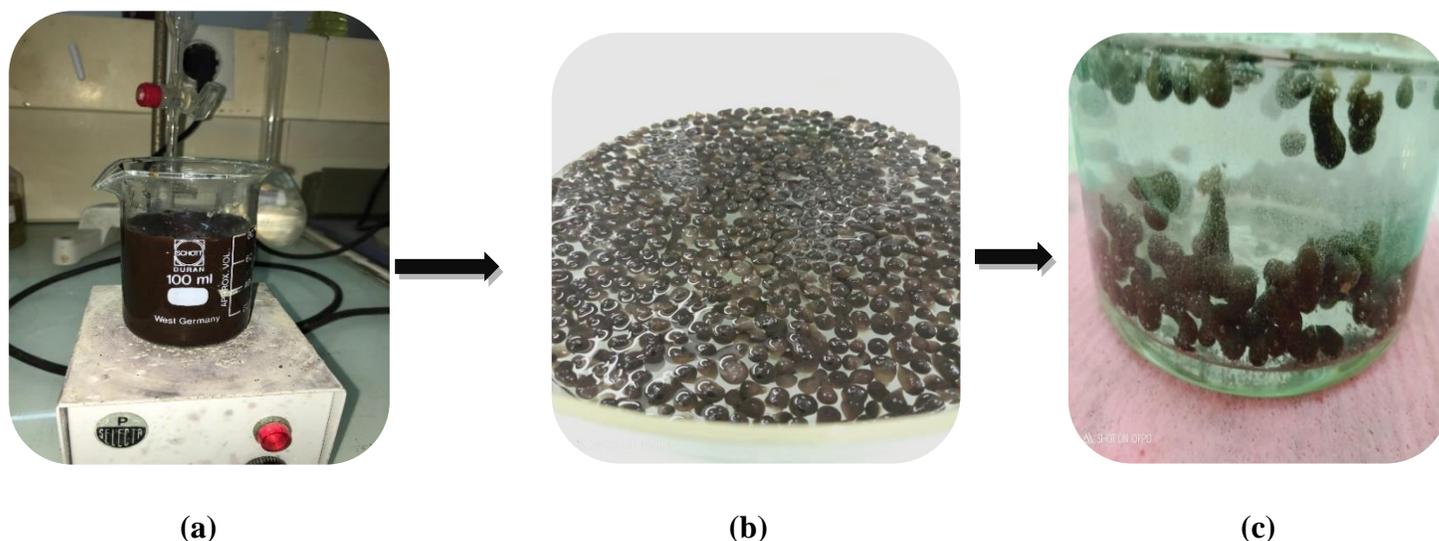
24h. Après ce temps de maturation, les billes sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale de chlorure de calcium en excès. Ensuite sécher à l'étuve à ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ) et broyer pour obtenir une poudre.



**Figure 4** : Solution d'alginate modifiée et cobalt ferrite sous agitation

#### **II.5.4. Préparation des billes macroporeuses (alginate modifié/Co Ferrite)**

Les billes macroporeuses d'alginate/cobalt ferrite ont été synthétisées par dissolution de carbonate de calcium avec le mélange à base d'alginate et d'urée. La suspension d'un mélange alginate modifié, CoFe et  $\text{CaCO}_3$  est ensuite introduite dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  (0.2M) pour obtenir les billes composites CoFe/ $\text{CaCO}_3$ /alginate modifié. Les billes obtenues sont ensuite placées dans une solution d'HCl de (0.5M) pendant 30 min et les pores sont créés au moment de la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  par HCl .enfin pour renforcer la structure des billes poreuses, après la création de la macroporosité, les billes sont replacées dans la solution de réticulant correspondant ( $\text{CaCl}_2$ ) .la figure 5 montre les étapes de préparation des billes macroporeuses.



**Figure 5 :** **a)** solution d'alginate modifié CoFe et  $\text{CaCO}_3$  .**b)** création des billes de CoFe et  $\text{CaCO}_3$  dans solution  $\text{CaCl}_2$ .**c)** création des pores par dissolution de  $\text{CaCO}_3$ .

## II.6. Caractérisation des différents adsorbants

### II.6.1. Calcul du diamètre

Afin de caractériser le changement des dimensions des billes d'alginate, une détermination du diamètre et de masse des billes humides (hydrogel) et après séchage à l'air libre (xérogel) est établie à l'aide d'une règle.

### II.6.2. Calcul du pourcentage d'eau

Pour déterminer la quantité d'eau liquide contenue dans les billes, maintenue intrinsèque sous forme structurale dans les billes. Les échantillons ont été pesés d'abord à sec pour avoir une masse ( $W_w$ ), puis, ils ont été pesés après leurs passages dans une étuve à  $50-60^\circ\text{C}$  pendant 24h afin d'évaporer l'eau et avoir une masse ( $W_d$ ). Le pourcentage d'eau a été obtenu selon l'équation (1) suivante :

$$W\% = 100 * \frac{(W_w - W_d)}{W_w} \dots\dots\dots (II.1)$$

### II.6.3. Calcul de pH du point de zéro charge (pHpzc)

Le pH<sub>pzc</sub> 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 [62]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> est par titrage potentiométrique comme suit :

Le titrage a été réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (0.01M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01M). La solution à titrer (100 ml d'eau distillée contenant l'adsorbant) est dosée ensuite par HNO<sub>3</sub> ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna instruments pH 211

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q<sub>s</sub> selon l'équation suivante :

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

Avec

Q<sub>s</sub> : charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>

C<sub>a</sub> : concentration d'acide ajoutée en mol/L

C<sub>b</sub> : concentration de base ajoutée en mol/L

m : prise d'essai en g.

Pour un ajout d'acide ou de base, les équations suivantes sont utilisées :

$$Q_{s1} = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.3)$$

$$Q_{s2} = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec

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

## II.6.4. Détermination de la concentration des sites actifs (groupes carboxyliques)

### II.6.4.1. Teneur en groupes carboxyliques

Plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées par plusieurs chercheurs afin de connaître le pourcentage des nouvelles fonctions ou celle existantes dans l'adsorbant. Dans le cas de l'estimation, par calcul, de la teneur en fonction carboxyle, nous avons opté pour la méthode rapportée par Atia et al, 2005 a,b [63]. Une masse de 0,005 g de l'adsorbant est agitée dans 50 ml de solution aqueuse de NaOH (0,2 M) à une température de 25 °C. Le mélange est ensuite filtré et la concentration de NaOH n'ayant pas réagi est déterminée par titrage en prenant 20 mL du filtrat avec du HCL (0,2 M) en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré. En conséquence, la concentration des groupes carboxyles en mmol/g dans le solide est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Teneur en groupes carboxyles (mmol/g)} = (M_1 - M_2) \times V/W \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Avec :

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

$V$  : est le volume de NaOH

$W$  : est le poids de l'adsorbant.

### II.6.4.2. Teneur en groupements amines

La teneur en amines de nos adsorbants a été estimée à l'aide d'une méthode volumétrique [63]. Une quantité de 0,005 g de l'adsorbant a été agitée dans 50 mL de solution de HCL (0,2 M) pendant 15 h [63]. La concentration résiduelle de HCL est déterminée par titrage avec une solution de NaOH (0,2 M) en utilisant indicateur coloré phénolphtaléine. Par conséquent, la concentration en groupes amines (mmol/g) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Concentration des groupes amines (mmol/g de N)} = (M_1 - M_2) \times 50 / 0,005 \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

% Groupe amine = Concentration en groupes amines (mmol/g de N) × Coefficient de conversion.

Avec :

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

## II.6.5 Analyse spectroscopique IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASKO 4200, piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à  $4000\text{cm}^{-1}$ . La préparation des échantillons consiste à mélanger des masses finement broyées avec une quantité de poudre de KBr pur, une pastille est formée par le mélange résultant.

### **II.6.6. Diffractomètre Rayons X (DRX)**

Dans notre étude, les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque BRUKER type 2D PHASER, la diffraction a été effectuée sur des échantillons finement broyés avec un rayonnement incident de longueur d'onde de  $1,54060\text{ \AA}$ . Le scan a été enregistré sur une gamme  $2\theta$  qui varie de  $5^\circ$  jusqu'à  $75^\circ$ .

### **II.6.7. Spectroscopie Ultraviolet-visible**

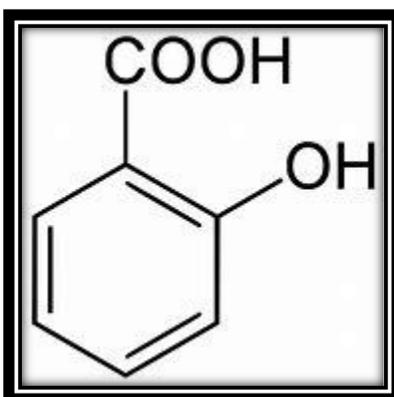
Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type « Shimadzu Uv Spectrophotometer, Uv-1800 ». Dans notre travail, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ( $l=1\text{cm}$ ).

## **II.7. Etude de l'adsorption en batch**

L'acide salicylique a été choisi comme polluant émergent pharmaceutique.

### **II.7.1. Acide salicylique**

L'acide salicylique c'est une substance obtenue à partir de plantes (dos de saule blanc et feuilles de vert hiver). Il est utilisé comme agent de conservation des aliments et comme antiseptique dans le dentifrice. Il s'agit d'un agent d'exfoliation dans les crèmes, gels et shampooings appliqués pour réduire l'écaillement de la peau ou du cuir chevelu [64]. L'acide salicylique est également chimiquement connu sous le nom d'acide orthohydroxybenzoïque. La figure 6 présente la structure chimique de l'acide salicylique et le tableau ci-dessous englobe ses propriétés physico chimique.



**Figure 6** : Structure chimique de l'acide salicylique

**Tableau 2** : Propriétés physico-chimique de l'acide salicylique.

Polluant	Formule brute	$\lambda_{\max}$ (nm)	Masse molaire (g/mol)	pKa
Acide salicylique	$C_7H_6O_3$	296.0	138.1	2.98 à 20°C

### II.7.2. Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution concentrée (1g/L) d'acide salicylique, une série de solutions de concentration comprise entre 0 à 30 mg/l est préparée, des mesures de l'absorbance UV sont effectuées à la longueur d'onde maximale de l'ordre de 296 nm. Les résultats obtenus sont donnés en termes des courbes d'étalonnage.

### II.7.3. Etude d'adsorption de l'acide salicylique sur les adsorbants synthétisés

Le processus en batch a été utilisé pour effectuer l'élimination du polluant émergent choisi durant ce travail. Afin de bien mener cette étude, plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir :

#### II.7.3.1 Cinétique d'adsorption

Les expériences sur la cinétique d'adsorption ont été réalisées à température ambiante, le pH a été fixé par l'ajout d'une solution de NaOH (0.1M) ou d'HCl (0.5 M). Une quantité fixée de l'adsorbant choisi est ajoutée dans la solution de l'acide salicylique ensuite les différentes solutions ont été placées dans un secoueur et les mesures ont été effectuées après filtration à

l'aide d'un papier filtre de 0.45  $\mu\text{m}$  à différents temps de contact : 5 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min, 240 min. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau ci-dessous

**Tableau 3 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps pour les deux adsorbants

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (g)	0.01
Temps d'adsorption (min)	[5 à 240]
pH	3.88

### II.7.3. 2Effet de masse

Afin de fixer la masse d'adsorbant pour les billes macroporeuses (alginate modifié/ Co Ferrite) et les billes hybrides (alginate modifié/co Ferrite) qui seront utilisées le long de cette étude, une série d'expériences a été mise au point en introduisant des quantités variables. Le temps choisi pour ces expériences est de 1h et l'adsorption est faite à l'aide d'un secoueur. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 4 :** Conditions opératoires utilisées pour l'effet de masse billes macroporeuses

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[10 à 120]
Temps de l'opération (h)	1h
pH	4.8

**Tableau5 :** condition opératoire pour billes hybride à différentes valeurs de masse.

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[10 à120]
Temps de l'opération (h )	1 h
pH	5

### II.7.3. 3Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption ont été effectués à une température égale à 25 °C, à un pH = 3.88, plusieurs solutions dans des flacons de 10 ml ont été préparées avec une masse de 10 mg. En varient la concentration initiale de 2 à 20 mg/L. les conditions opératoires sont représentés par le tableau II.6

**Tableau 6 :** Conditions opératoires utilisées pour les billes hybrides à différentes valeurs de concentration initiale.

$C_0$ (mg /L)	[2, 20]
V (mL)	50
m (g)	0.01
Temps de l'opération (h)	1h
Température (°C)	25

**Tableau 7 :** Conditions opératoires utilisées pour les billes macroporeuses à différentes valeurs de concentration initiale.

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

### II.7.3. 4Effet de pH

Le pH est un facteur très important dans l'adsorption. L'adsorption de l'acide salicylique a été étudiée dans la plage du pH qui varie de 2 jusqu'à 11 où les conditions opératoires de l'adsorption sont regroupées dans le tableau ci-dessous

**Tableau 8 :** Conditions opératoires utilisées pour billes macroporeuses à différentes valeurs de pH.

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	0.01
Temps d'agitation (h)	1h
Température (°C)	25

**Tableau 9 :** Conditions opératoires utilisées pour billes hybrides (Alginate modifié/ Cobalt ferrite) à différentes valeurs de pH.

$C_0$ (mg /L)	10
V (mL)	25
m (mg)	50
Temps d'agitation (h)	1h
Température	25°C

#### II.7.4. Les essais de désorption

La désorption est l'inverse de l'adsorption où les molécules adsorbées se détachent du substrat. [65]

##### II.7.4.1 Mode opératoire de désorption

Dans notre cas, une masse de 10 mg de l'adsorbant (Alginate modifié/ Ferrite de cobalt) a été mise dans une solution de concentration 10mg/L de l'adsorbat (acide salicylique). A l'aide d'un secoueur sur lequel un flacon de 10mL de capacité a été placé pendant 1h . (le temps d'équilibre de l'opération d'adsorption), puis l'adsorbant a été filtré et émergé dans une solution aqueuse de HNO<sub>3</sub> (1M) où la solution possède un pH d'environ 4.57 et ceci avec une agitation pendant 90 min à l'aide d'une plaque chauffante. Après ce temps, un échantillon de la solution a été prélevé, ensuite filtré sur des membranes en cellulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de marque Sertorius puis il a été analysé par spectrométrie UV-visible à la longueur d'onde d'environ 296 nm. Cette opération a été réalisée deux fois (adsorption - désorption) en utilisant le même adsorbant. Le taux de désorption (R) a été calculé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{\text{La quantité dul' acideacétylesalicyli que désorbée dans la solution (mg)}}{\text{La quantité dul' acideacétylesalicyli que adsorbée par le polymère (mg)}} \times 100 \dots \text{(II.7)}$$

### II.7.5. Modélisation de l'adsorption

Les données expérimentales concernant la quantité adsorbée du polluant émergent en fonction de la variation du temps de contact a été réalisée. Par conséquent, la cinétique d'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre et le modèle du cinétique second ordre.

#### II.7.5.1 Isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir : le modèle de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des essais ont été effectués à une température de 25°C, un pH égal à 3.88 ; le temps de contact de l'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant étudié alginate modifié/cobalt ferrite est de 24h

##### II.7.5.1.1 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant selon l'équation suivante :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \dots \text{(II.8)}$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

$k_F$ : Constante de Freundlich.

$1/n$ : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log k_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \dots \text{(II.9)}$$

Avec :

$k_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log k_f$ . L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (Concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_m$ ) dans le domaine de concentration étudiée [66].

### II.7.5.1.2 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- \* L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée),
- \* Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [66]
- \* L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \left[ \frac{k \times C_e}{1 + k \times C_e} \right] \dots \dots \dots (II.10)$$

Avec :

- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g .
- $k$ : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.
- $C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L)

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé. Le terme  $(K \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide selon l'équation suivante :

$$q_e = q_m \times k \times C_e \dots \dots \dots (II.11)$$

Avec :

- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_m$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g .
- $K$  : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.
- $C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L)

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K.C_e)$  devient largement Supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de Saturation par passage aux inverses donne l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots (II.12)$$

Avec :

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L)

$k$  : Constante de Langmuir caractéristique en l/mg.

$q_m$  : La capacité maximale d'adsorption en mg/g.

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m.K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce Qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

### II.7.5.1.1 Modèle non-linéaire de Freundlich et Langmuir

Lors de l'utilisation des formes linéaires des modèles isothermes, les isothermes d'adsorption expérimentales doivent être linéarisées pour une régression linéaire .les erreurs dans la mesure de  $Q$  ou  $C$  seront déformées par la linéarisation .certaines études ont estimé les paramètres de  $M$ ,  $KI, \beta$  et  $K_f$  en utilisant une régression non linéaire basée sur les formes originales des isothermes de Langmuir et Freundlich et ont mieux représenté les isothermes d'adsorption expérimentales. Dans de nombreuses applications, l'équation de Langmuir a été préférée car elle permet de calculer un maximum d'adsorption. Cependant, à faible concentration d'un adsorbat, l'équation de Freundlich est généralement adoptée car l'isotherme de sorption expérimentale ne correspond pas encore à un maximum de sorption évident.[67]

Le modèle non linéaire de Freundlich est représenté par l'équation suivante :

$$Q = K_f * C_e^{(\beta)} \dots\dots\dots (II.13)$$

Ou  $\beta = 1/n$

Avec :

$Q$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L),

$K_f$  : Constante de Freundlich.

$1/n$  : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

Le modèle non linéaire de Langmuir est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \dots \dots \dots (II.14)$$

Avec :

$K_l$  = constante d'isotherme de modèle de Langmuir

$q_m$  (mg/g) = capacité d'adsorption maximal

$C_e$  (mg/l) = concentration d'adsorbat de solution à l'équilibre

$q_e$  = quantité adsorbée (mg) par g d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

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

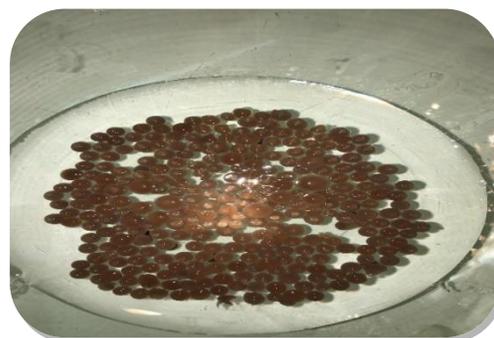
### III.1 Préparation des adsorbants

Durant cette étude, principalement deux adsorbants ont été synthétisés à savoir :

- Des billes hybrides préparées à base d'alginate modifié par l'urée et de cobalt ferrite.
- Des billes hybrides macroporeuses préparées à base d'alginate modifié par l'urée et de cobalt ferrite et de  $\text{CaCO}_3$ . La figure 1 représente ces différents adsorbants



Billes macroporeuses



billes hybrides



Billes d'alginate parents



billes d'alginate modifiés



Billes hybrides broyé



billes macroporeuses broyé

**Figure 1** : Adsorbants synthétisés

### III.1.1 Réaction de synthèse d' l'alginate modifié par l'urée

Les alginates sont des biopolymères extraits des algues brunes. Ils sont biodégradables et possèdent une bonne affinité avec différents polluants. Le greffage de l'urée sur l'alginate est censé être obtenu par la réaction des groupements hydroxyles de l'alginate avec les groupements amines de l'urée.

### III.1.2 Création de porosité dans les billes d'alginate :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des matériaux composites encapsulés par des alginates, différents auteurs [2] ont recherché des méthodes pour créer de la porosité. La méthode la plus souvent utilisée est basée sur la formation puis la dissolution d'un précipité dans les billes. La dissolution de ce précipité permet de créer des zones sans gel et développer de cette façon une macroporosité basée sur ce principe.

## III.2. Caractérisation des différents adsorbants

Les adsorbants obtenus ont été caractérisés par des paramètres physico-chimiques, détermination de pH<sub>zpc</sub>, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX).

### III.2.1. Paramètres physico-chimiques

#### III.2.1.1. Influence du séchage

Les billes subissent un encrassement important de leur réseau traduit par rétrécissement de diamètre de 4 à 1 mm pour les billes hybrides et de 3 à 1 mm pour les billes macroporeuses et alginate modifié, ce qui est équivalent à une perte de volume de presque de 98%. La figure ci-dessous montre les billes d'alginate hydrogels et xérogel.



**a. billes macroporeuses hydrogel (avant séchage)**



**b. billes macroporeuses xérogel.**



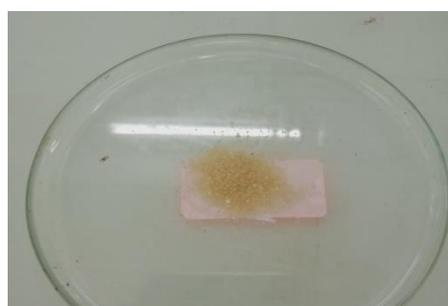
**a.** Billes hybrides hydrogel (avant séchage)



**b.** billes hybrides xérogel (après séchage)



**a.** Billes parents hydrogel (avant séchage)



**b** billes parents xérogel (après séchage).

**Figure 2 :** Différentes formes des billes synthétisées

### III.2.1.2 Pourcentage d'eau dans les différentes billes

Le tableau 1 montre les valeurs du pourcentage d'eau pour chaque type de bille. Ces valeurs ont été calculées par l'équation (1). Ces valeurs reflètent le caractère hydrophile de ce type d'adsorbant. Les billes sont assimilées à des sphères avec des volumes presque identiques ; l'évaporation de l'eau crée des tensions capillaires importantes et produit une grande perte en volume. Ainsi, le volume des billes est réduit à 98% après séchage à l'air. Dans la suite de cette étude, seulement les billes xérogel seront utilisées.

$$W\% = 100(W_w - W_d)/W_w \dots \dots \dots (III.1)$$

**Tableau 1 : Pourcentage d'eau de différentes billes**

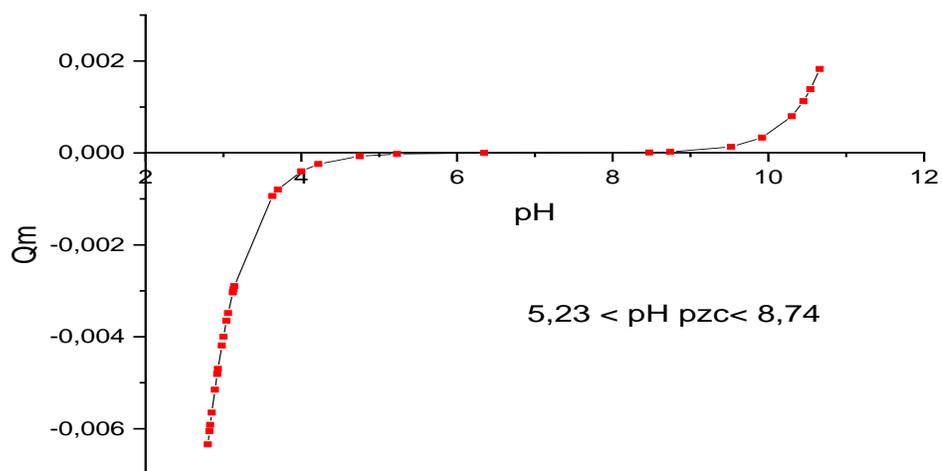
Billes	BAM	BH.AM.CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BM.AM. CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Pourcentage d'eau (%)	83.45	72.88	86.24

### III.2.2. Détermination du point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

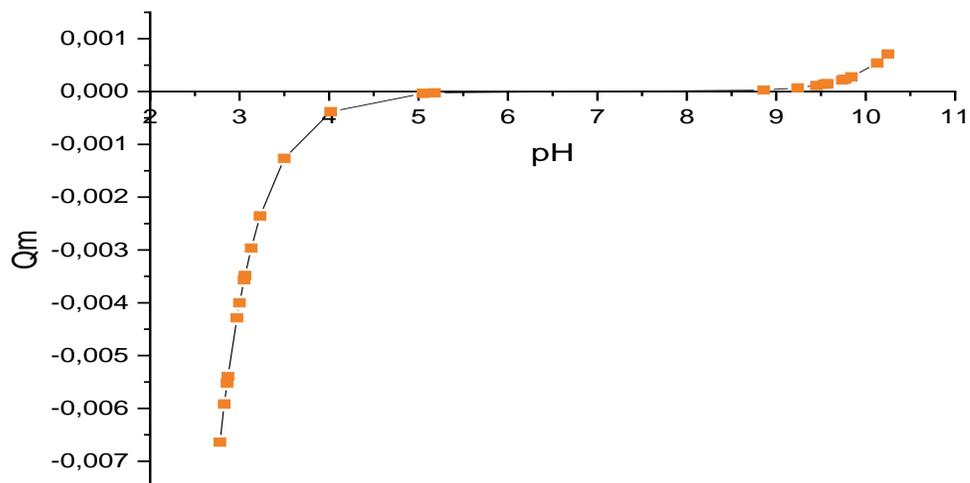
Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Dans notre cas, la connaissance du pH<sub>pzc</sub> des deux types de billes préparées ; à savoir Billes hybrides (alginate modifiée/ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et Billes hybrides macroporeuses (alginate modifiée/ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ; permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe  $Q_s = f(pH)$  puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q_s$  (mol/g) est nulle ( $Q_s = 0$ ).

La figure 3 représente la variation de la quantité de charge de surface en fonction de différents pH étudiés. Analysant la figure, la charge de surface nulle ( $Q_s = 0$ ) pour l'adsorbant BM (alginate modifié/Cobalt Ferrite) a été trouvé dans un intervalle de  $5.23 < \text{pH} < 8.74$ . La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5.23 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8.74.

La figure 4 représente la variation de la quantité de charge de surface en fonction de différents pH étudiés, analysant la figure la charge de surface nulle ( $Q_s = 0$ ) pour l'adsorbant BH (alginate modifié/Cobalt Ferrite) a été trouvé dans un intervalle de  $5.23 < \text{pH} < 8.74$ . La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5.23 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8.74.



**Figure 3** : Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des billes macroporeuses (alginate modifié/Co Ferrite) (BM.AM.CoFe)



**Figure 4** : Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des billes hybrides (alginate modifié/Co Ferrite) (BH.AM.CoFe)

### III.2.3 Détermination de la teneur en sites actifs

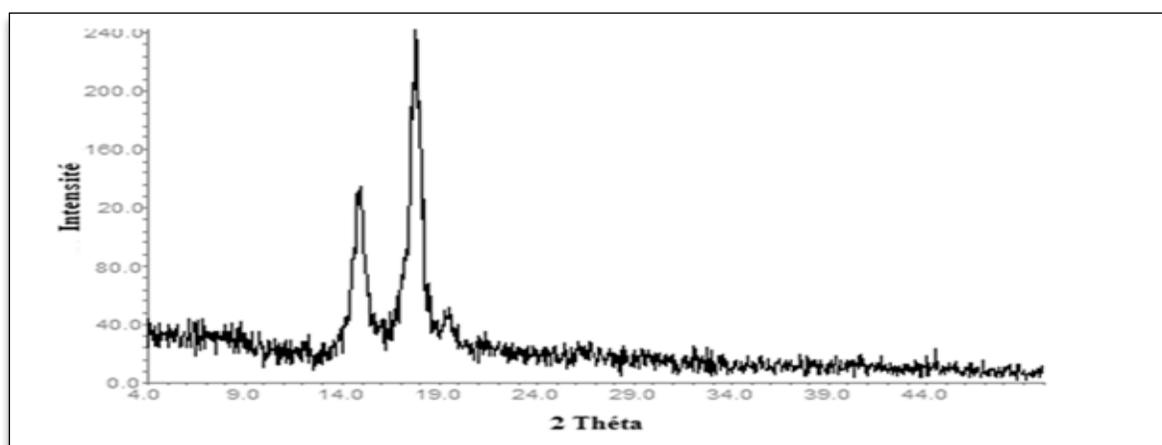
La teneur en groupes carboxyliques et groupes amines a été calculée à partir des équations exprimés dans le chapitre II. Les résultats obtenus pour les billes macroporeuses sont regroupés dans ce tableau.

**Tableau 2** : Teneurs des groupements

Groupes	Groupes carboxyliques	Groupes amines
Teneur (mmol/g)	1080	300

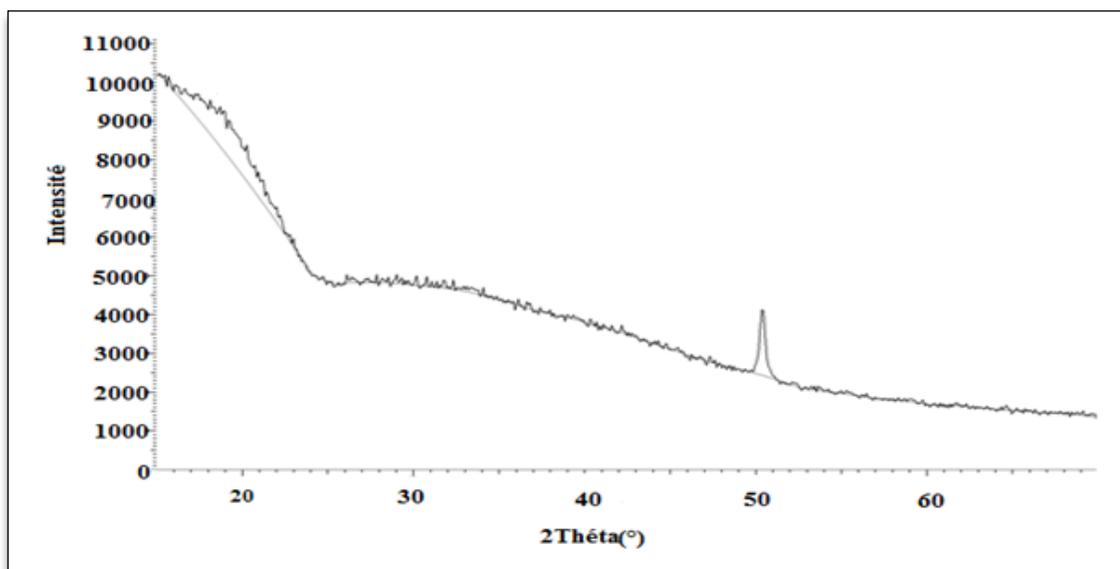
### III.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX de l'alginate séché à l'air libre est présenté par la figure 5. Le diffractogramme renferme deux pics caractéristiques qui sont de l'ordre de 2 théta égal à 15° et 18°.



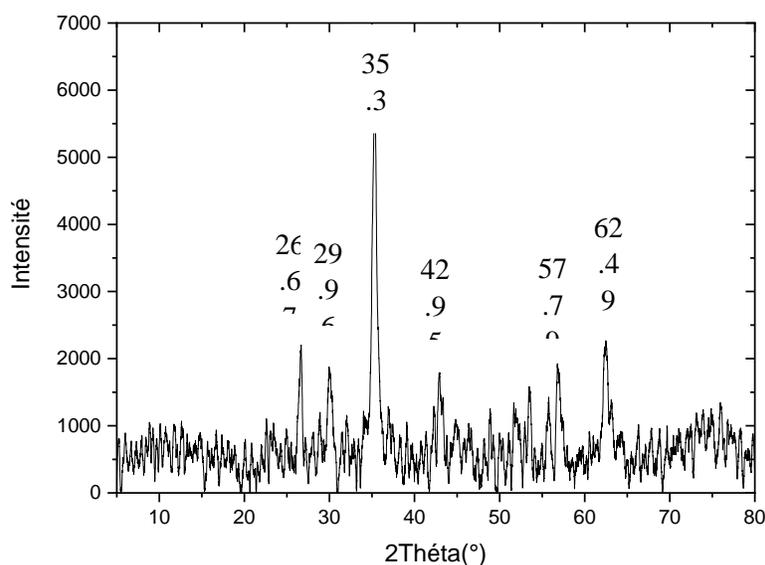
**Figure 5** : Diffractogramme des rayons X de l'alginate de sodium [68].

La figure 6 représente le diffractogramme d'alginate modifié, en analysant cette dernière, il a été remarqué que : un seul pic est situé à  $2\theta$  égal à  $20^\circ$ ; attribué à un pic caractéristique d'alginate. Tandis que l'autre pic situé à  $2\theta$  égal à  $52^\circ$  correspond à pic caractéristique de l'urée [69].



**Figure 6 :** Diffractogramme des rayons X des billes d'alginate modifié [69].

Le diffractogramme DRX des billes macroporeuses est représenté par la figure 7, analysant cette dernière, il a été remarqué que : les pics situés à  $2\theta$  égal à  $20^\circ$ ; attribués au pics caractéristiques d'alginate. Les pics situés à  $2\theta$  égale à  $26.67^\circ$ ,  $35.3^\circ$ ,  $42.95^\circ$ ,  $57.79^\circ$  et  $62.49^\circ$  qui sont attribués à des pics caractéristiques du cobalt ferrite [70]. Tandis que l'autre pic de diffraction correspond à  $2\theta$  égal à  $52^\circ$  qui est un pic caractéristique de l'urée, Les résultats trouvés par DRX montrent clairement que l'adsorbant synthétisé renferme l'alginate, l'urée et le cobalt ferrite ce qui prouve que notre réaction de synthèse est bien réussite.



**Figure 7 :** Diffractogramme des rayons X des billes macroporeuses.

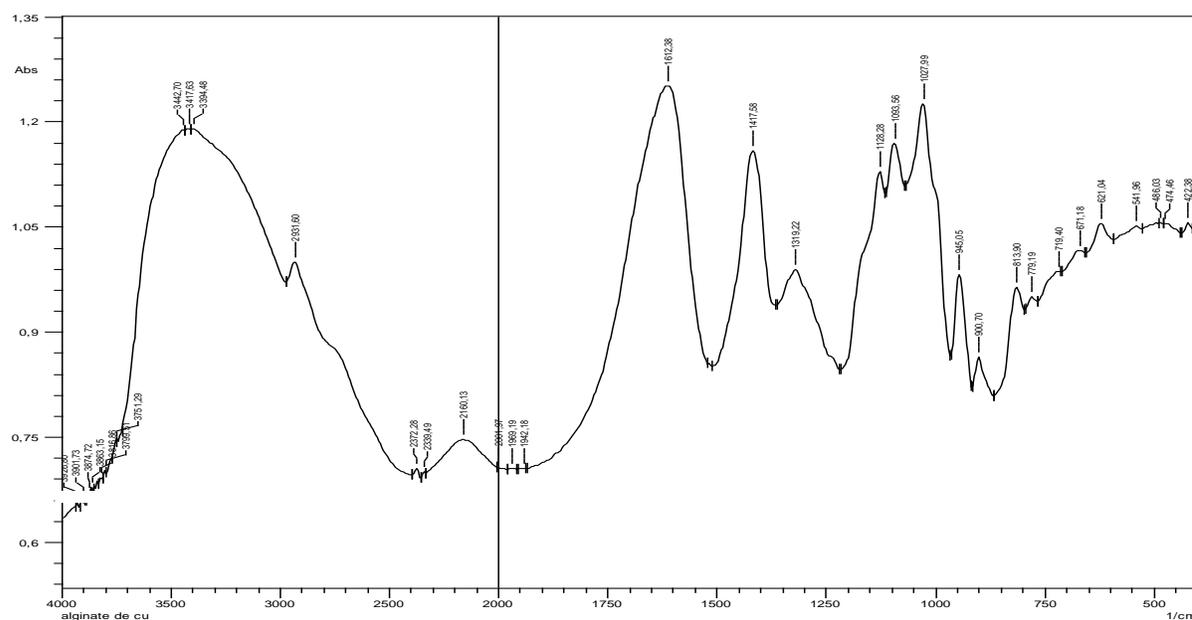
### III.2.5. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

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

Le spectre FTIR d'alginate est présenté par la figure 8, les bandes caractéristiques relevées sont :

- $3417.63 \text{ cm}^{-1}$  : une large bande caractéristique des groupements O-H
  - $2850.59 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
  - $1612.38 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements carboxylique C=O asymétrique.
- $1417.58 \text{ cm}^{-1}$  : Combinaison des vibrations de d'élongation symétrique O-C-O et des vibrations de déformation C-OH [71]
- $1319.22 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H
  - $1128.26 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
  - $1027.99 \text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C.

- $945.05\text{ cm}^{-1}$  et  $813.90\text{ cm}^{-1}$  sont des vibrations typiques des acides uroniques [71]

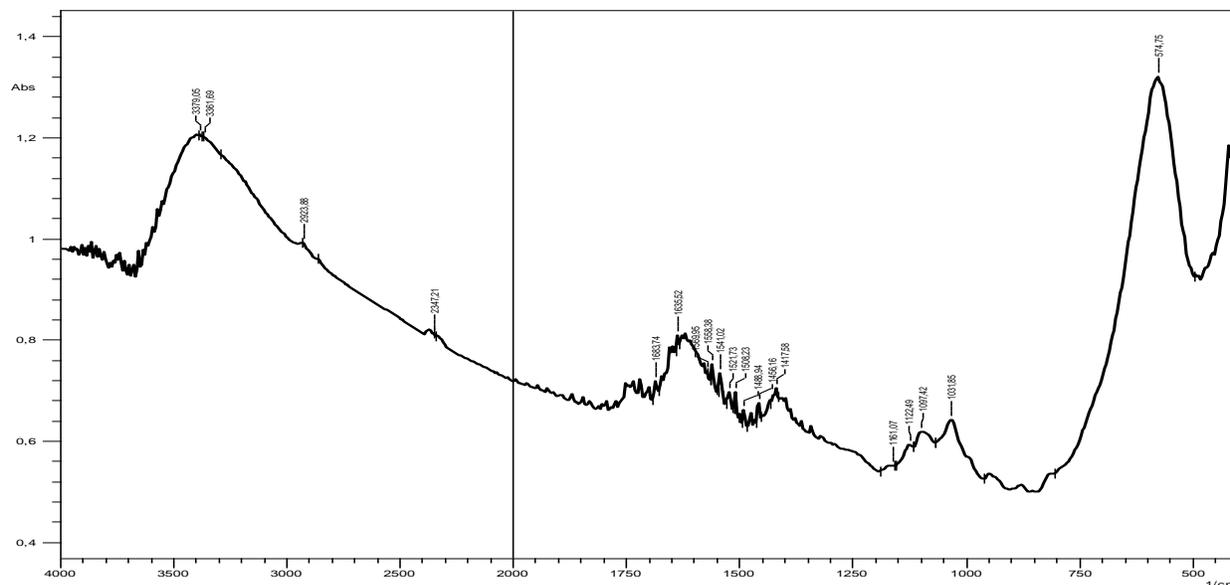


**Figure 8 :** Spectre FTIR d'alginate

La figure 9 présente le spectre FTIR des billes d'Alginate modifié par l'urée, où nous avons relevé les bandes caractéristiques suivantes :

- $3556.49\text{ cm}^{-1}$  et  $3614.53\text{ cm}^{-1}$  : bandes caractéristiques des vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement N-H.
- $2936.45\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des groupements C-H.
- $1625.88\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation du groupement carboxylate N-H/COO<sup>-</sup>
- $1423.37\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation de C-N (de l'urée).
- $1128.28\text{ cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations d'élongation de l'amine primaire.

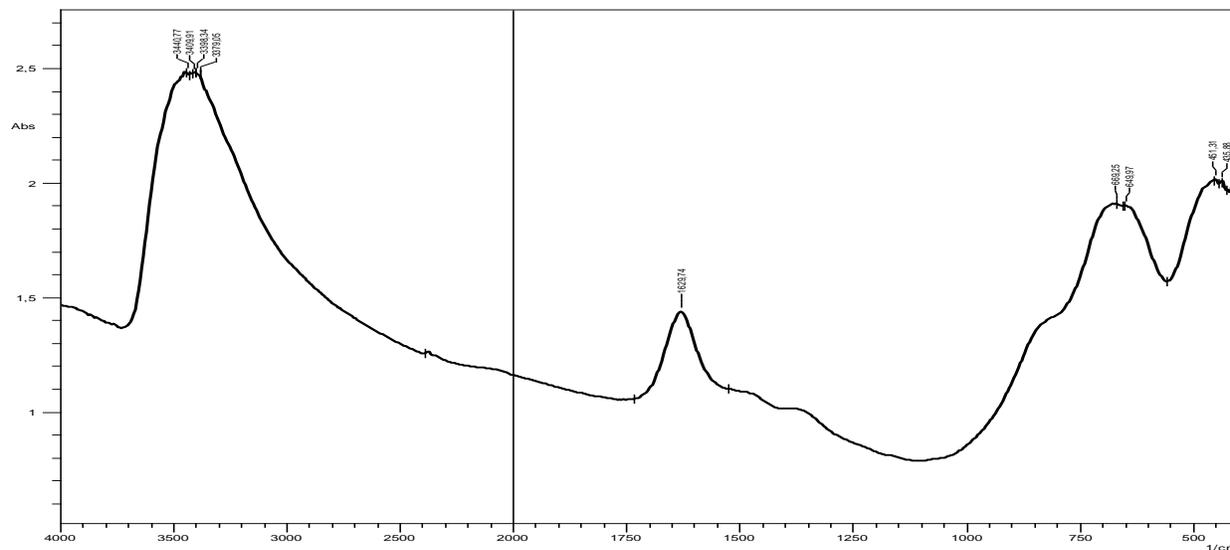




**Figure10** : Spectre FTIR billes macroporeuses (alginate modifié/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

L'analyse de la figure qui représente ce spectre montre l'existence de plusieurs bandes indiquant la nature des deux adsorbants à savoir l'alginate modifié par l'urée d'une part et le cobalt ferrites d'autre part. Cependant , le pics situé à  $574.75\text{ cm}^{-1}$  est aussi attribué au mode vibrationnel de Fe–O [72].

La figure 11 présente le spectre infrarouge du cobalt ferrite. Le pic localisé à  $669,25\text{cm}^{-1}$  correspond au mode vibrationnel de Fe–O.

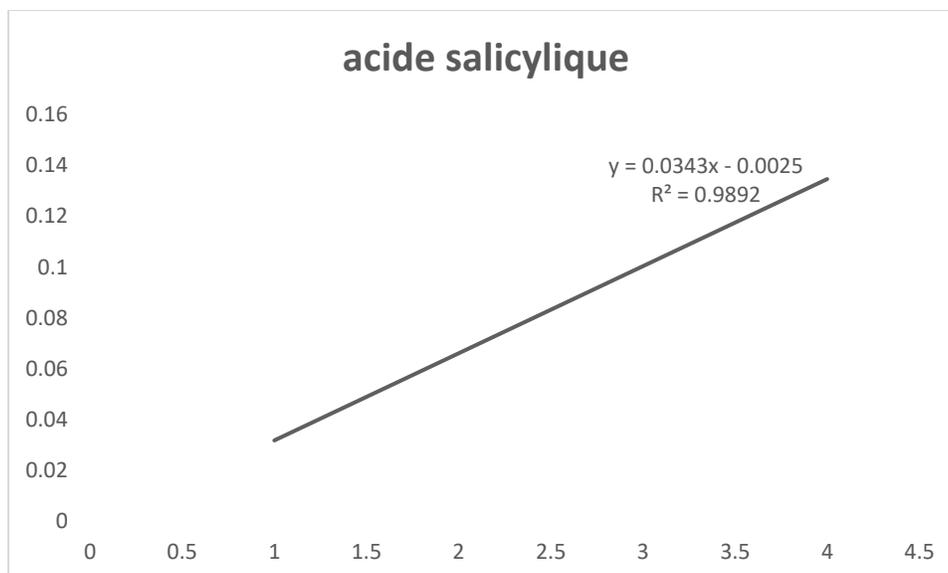


**Figure 11** : Spectre FTIR de cobalt ferrite

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

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

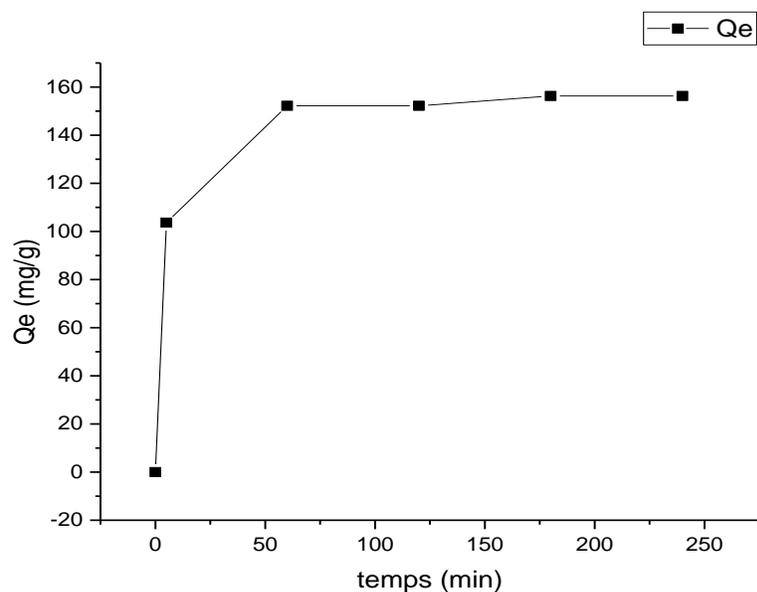
A partir d'une solution concentrée (1g/L) d'acide salicylique, une série de solutions de concentration comprise entre 0 à 30 mg/l a été préparée, des mesures de l'absorbance UV ont été effectuées à une longueur d'onde maximale de l'ordre de 296 nm. Par la suite, des courbes d'étalonnages ont été établies en représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution contaminées et cela pour la détermination des différentes concentrations. La figure 12 représente la courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.



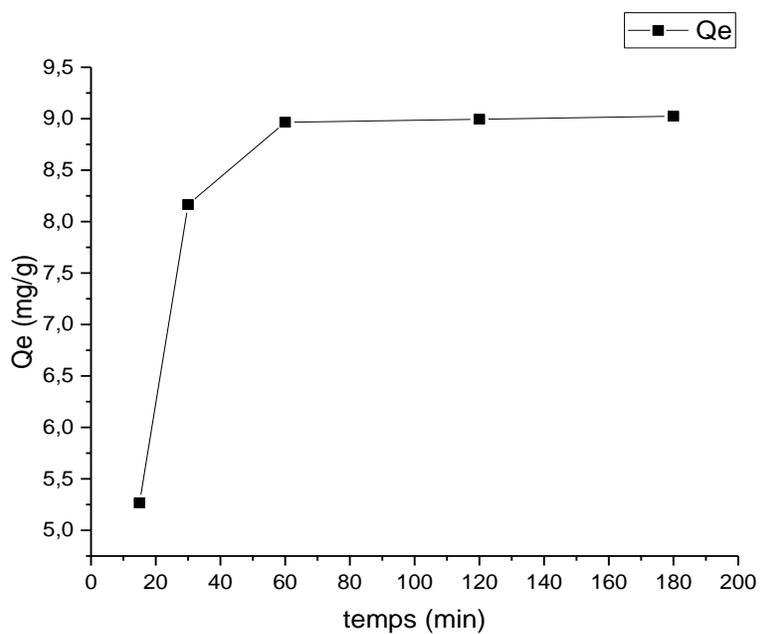
**Figure12 :** Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

### III.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption de l'acide salicylique est une étape qui est importante car elle permet de déterminer le temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption où à un état de saturation de l'adsorbant par l'adsorbat. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées par la préparation de plusieurs concentrations de l'acide salicylique de 10 mg/L dans des flacons en verre de 50 mL. L'ensemble est ensuite placé dans un secoueur, en variant l'intervalle de temps de contact entre 5min jusqu'à 4h, après filtration des échantillons à l'aide d'une membrane de cellulose de diamètre de pore de 45  $\mu\text{m}$ . Le filtrat a été ensuite mesuré directement par spectrophotométrie UV-visible. Les figures ci-dessous représentent la variation du temps sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides (alginate modifié/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et les billes macroporeuses (alginate modifié/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).



**Figure13 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (Alginate modifié/Cobalt ferrite) en fonction du temps.( $C=10\text{mg/L}$ ,  $V=10\text{ mL}$ ,  $m= 0.01\text{ g}$ ,  $\text{pH}=3.8$  )



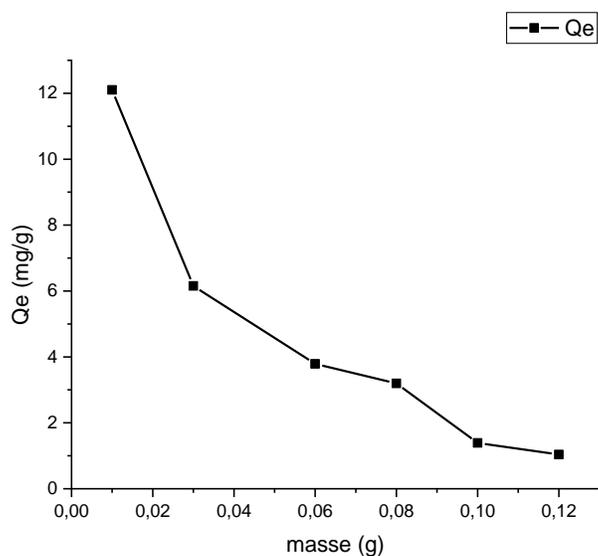
**Figure 14 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides fonction de temps.  
( $C=10\text{mg/L}$ ,  $V=10\text{ mL}$ ,  $m= 0.01\text{ g}$ ,  $\text{pH}=3.8$  )

La figure 13 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (Alginate modifié/cobalt ferrite) en fonction du temps. L'allure de cette courbe montre clairement qu'il y a deux zones à considérer : la première partie de 0 à 1h on remarque que l'adsorption évolue rapidement puis on a la deuxième partie se présente sous forme un plateau qui correspond à un maximum de capacité (152.22mg/g) pendant 1h. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 1h, A ce niveau, il y aurait un pseudo- équilibre ou une saturation des sites d'adsorption.

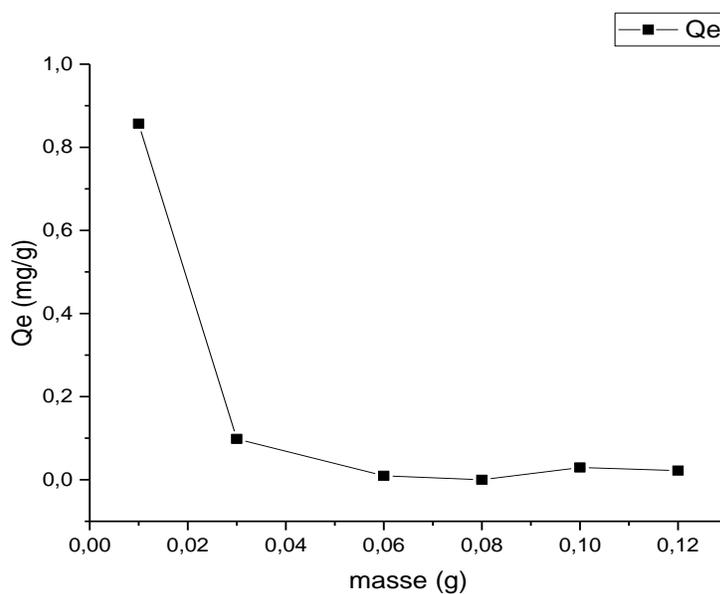
La figure 14 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides en fonction du temps. En interprétant la courbe, on a remarqué qu'il ya une adsorption rapide dans les premiers temps en suite la courbe tende à se stabiliser avec une capacité d'adsorption de 9 mg/g, le temps d'équilibre est atteint à environs 1h.

### **III.3.2. Effet de la masse**

L'influence de la masse de l'adsorbant a été réalisée à une température égale à 25 °C. En agitant des solutions de l'acide salicylique de concentration 10 mg/L avec différentes masses d'adsorbant (billes hybrides et macroporeuses) variant de 0.01 à 0.12g. Les solutions ont été placées dans un secoueur pendant 1h. Les figures ci-dessous représentent la variation de la masse sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides (Alginate modifié/Cobalt ferrite) et les billes macroporeuses respectivement.



**Figure 15:** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de masse sur les billes macroporeuses. ( $C= 10 \text{ mg/L}$ ,  $V= 10 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}= 4.8$ ,  $t=1\text{h}$ )



**La Figure 16 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de la masse sur les billes hybrides. . ( $C= 10 \text{ mg/L}$ ,  $V= 10 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}= 5$ ,  $t =1\text{h}$ )

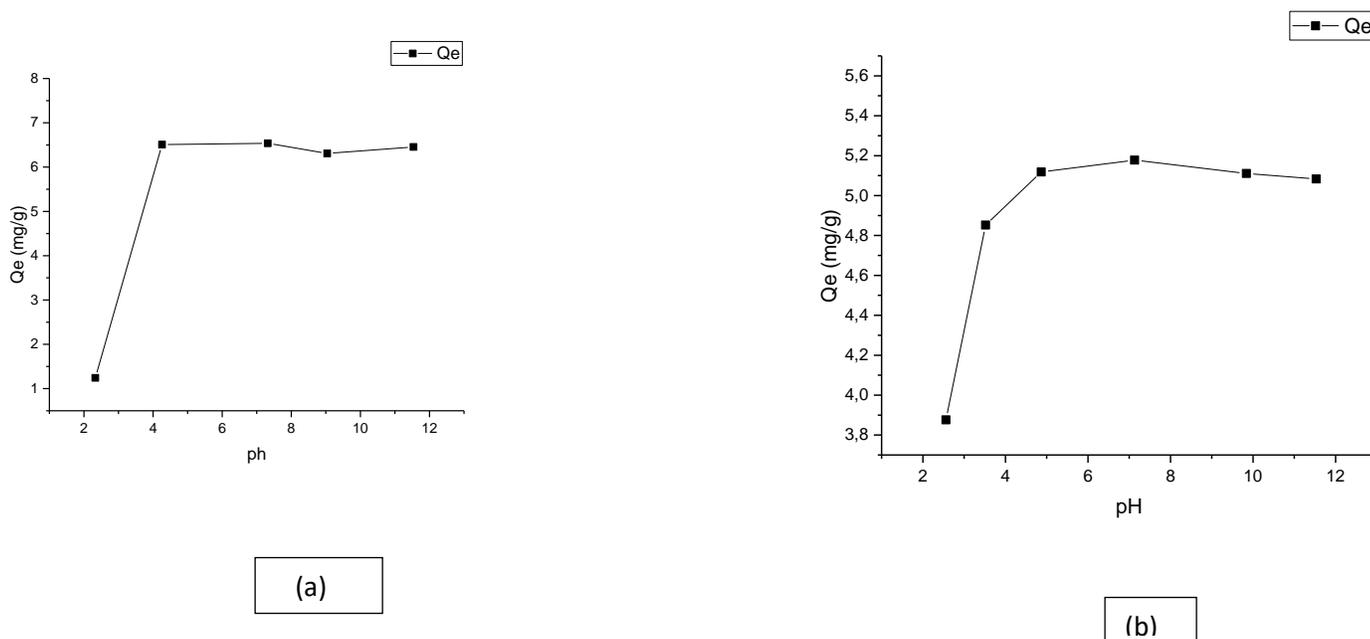
En Analysant la figure 15, il a été observée que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à l'équilibre à  $3.19 \text{ mg/g}$ . La figure 16 montre la variation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique en fonction de l'augmentation de la masse sur les billes hybrides, on constate que la capacité d'adsorption est maximale de l'ordre de

0.87mg/g pour une masse de 10 mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente jusqu'à l'équilibre à 0.1 mg/g. Ce phénomène peut-être expliqué par : l'influence de nombre important du groupement fonctionnel dans le composite (Alginate modifié/Cobalt ferrite), soit des groupements hydroxyles, carboxylate et aussi à partir des groupements urée greffés sur l'alginate, l'existence de ces groupements implique que la surface de l'adsorbant est occupé d'une part et d'autre part la structure volumineuse de l'acide salicylique

L'augmentation de la masse signifie l'augmentation de nombre des groupements fonctionnels qui conduit à une surface très chargée ce qui défavorise l'adsorption de la molécule de l'acide salicylique qui est une molécule volumineuse. Ce résultat est en parfait accord avec. [74] dans L'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire.

### III.3.3. Effet de pH

Le pH est un facteur très important dans l'adsorption. L'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (alginate modifié/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et hybrides (alginate modifié/  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a été étudiée dans la gamme de pH qui varie de 2 jusqu'à 12 ou les conditions opératoires de l'adsorption sont,  $C_0=10$  mg/L,  $V= 10$  mL,  $m= 10$  mg,  $T= 25^\circ\text{C}$



**Figure17** : Effet de pH sur l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (a) et billes hybrides(b) ( $C=10$  mg/L,  $V=10$  mL,  $m=0.01$ g,  $t=1$ h,  $T=25^\circ\text{C}$ )

D'après La figure (a), la variation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses en fonction du pH, il a été constaté qu' une capacité d'adsorption de l'ordre de 1.24mg/g (faible) en milieu acide (pH=2.3) avec augmentation rapide de la capacité d'adsorption jusqu'à une valeur de 7,30 mg/g et cela pour un pH égal à 9.04, la deuxième étape, est plus lente et suit un palier pratiquement horizontal qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide a avec un pH de 9.04 à 11.54

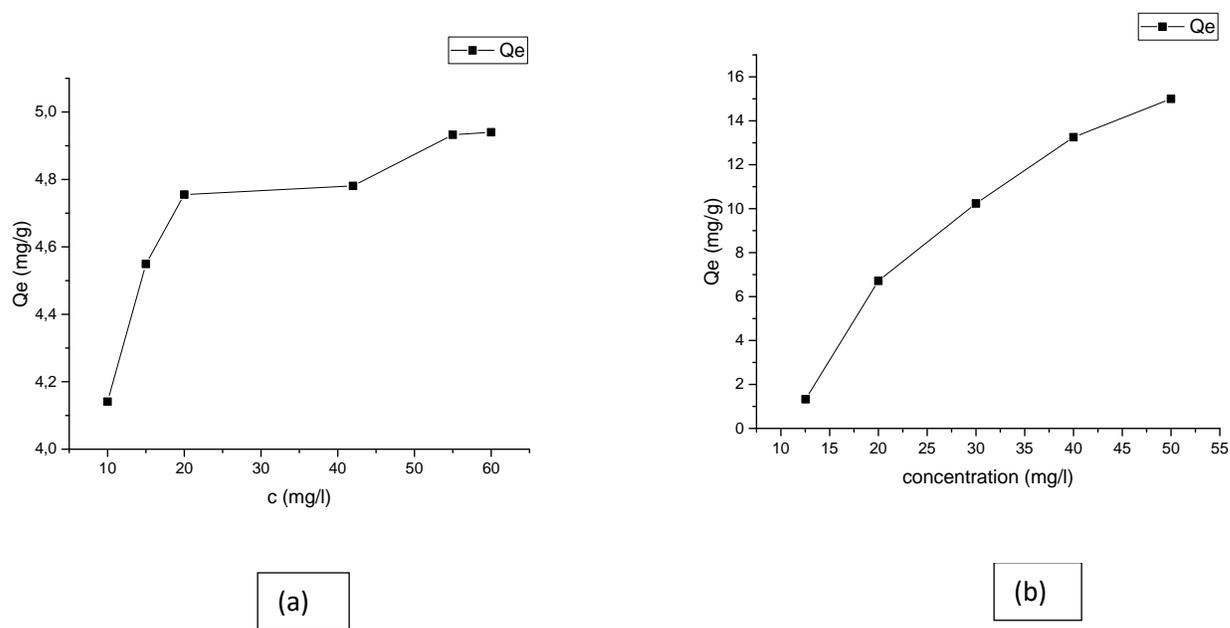
D'après la figure (b) qui représente la variation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides en fonction de pH, il a été constaté une augmentation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH=4.87 avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 5.11 mg/g au-delà de cette valeur l'allure commence à avoir un état d'équilibre de pH 7 à 12.

L'acide salicylique fait partie de la famille des acides hydroxybenzoïques et possède une constante de pKa de 3,2 qui explique sa présence sous forme ionisée négativement chargés dans les milieux où le pH est supérieur à 3.2. Alors que pour cette valeur, la surface des billes macroporeuses est chargée positivement selon l'intervalle de pH trouvé (l'intervalle  $5.23 < \text{pH} < 8.74$  pour la détermination du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5,23 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8,74 Ce phénomène est peut être expliqué par des forces d'attraction entre l'adsorbant chargé positivement et l'adsorbat (polluant) chargé négativement et cela jusqu'à une valeur de pH égal à 5.23 au-delà de cette valeur des forces de répulsion commence à interagir, ce qui explique la légère diminution enregistré sur la courbe et au-delà de pH égal à 8, il a été remarqué une diminution dans la capacité d'adsorption.

Les résultats trouvés pour les billes hybrides sont semblables puisque son  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est dans l'intervalle de  $5 < \text{pH}_{\text{pzc}} < 9$ .

### **III.3.4. Effet de concentration initiale**

Les figures ci-dessous représentent la variation de la concentration initiale de l'acide salicylique en fonction de la capacité d'adsorption des adsorbants étudiés.



**Figure .18 :** Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (a) et billes hybrides (b) en fonction de la concentration initiale de l'acide salicylique. ( $V=10$  mL,  $m=0.01$ g,  $t=1$ h,  $T=25^{\circ}\text{C}$   $\text{pH}(a)=4.7$ ,  $\text{pH}(b)=5$ ).

D'après la figure (a), il a été remarqué que le processus d'adsorption comporte deux paliers bien distincts. La capacité d'adsorption augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 4,75 mg/g qui correspondre à une concentration initiale de l'acide salicylique de 20 mg/L, ensuite, il a été remarqué une légère stabilité et par conséquent, la capacité d'adsorption maximale a été trouvée de l'ordre de 4.94 mg/g.

D'après la figure (b) qui représente la variation de la capacité d'adsorption des billes hybrides en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de l'acide salicylique, l'allure de la courbe indique que le processus d'adsorption comporte un seul palier. La capacité d'adsorption

augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de l'acide salicylique. La capacité d'adsorption maximale a été trouvée de l'ordre de 15 mg/g et cela pour la plus grande concentration initiale étudiée qui de 50 mg/L. Le résultat trouvé indique que l'état d'équilibre physico-chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas encore atteint et pour le faire il faut augmenter encore la concentration de l'acide salicylique jusqu'à avoir la saturation de l'adsorbant.

### III.3.5 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 HNO<sub>3</sub>, de pH donné, avec agitation [74]. La désorption du polluant a été suivie jusqu'à un temps d'équilibre. Le procédé de désorption a été répétés 2 fois, afin de tester l'efficacité de l'adsorbant (Alginate modifié / cobalt ferrite) macroporeux. Les résultats trouvés sont englobés dans le tableau suivant :

**Tableau 3** : Résultat de la désorption de l' (Alginate modifié/Cobalt ferrite)

Numéro de l'expérience	La capacité d'adsorption maximale après temps d'équilibre (mg/g)	Rendement de désorption %
1	1.81	60
2	1.37	58

L'étude de la désorption du composite (Alginate modifié/Cobalt ferrite) montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 58% et cela pour deux cycles consécutifs, ce résultat indique que cet adsorbant possède des bonnes propriétés d'adsorption.

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

Les données expérimentales concernant la quantité adsorbée du polluant émergent en fonction de la variation du temps de contact est illustrée par la figure15, ces derniers nous a permis, d'une

part, de décrire la cinétique d'adsorption et d'autre part le processus d'adsorption. Pour bien mener cette étude, nous avons choisi les deux modèles suivants :

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

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

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

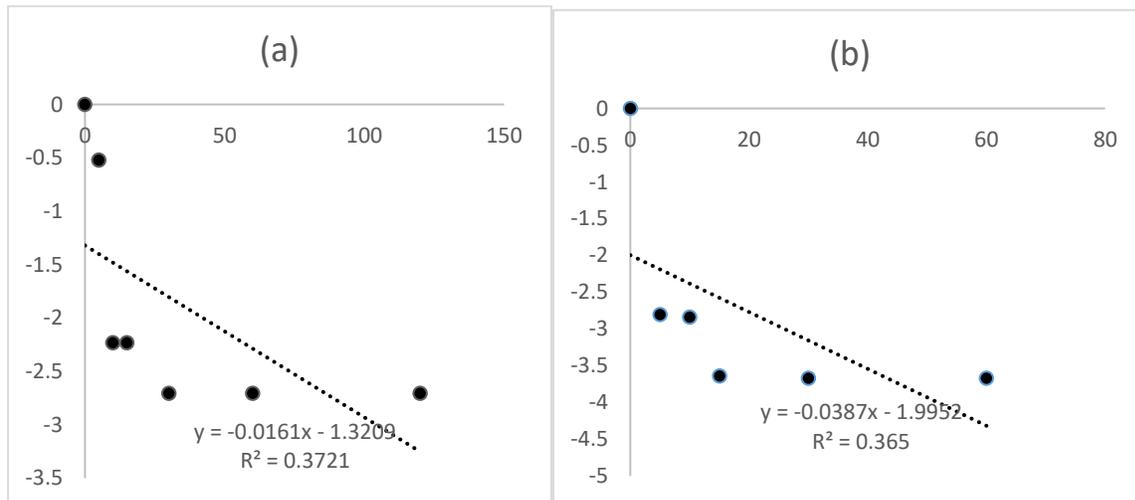
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \dots\dots\dots(III.2)$$

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

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

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

En traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  et si la relation de Lagergren est vérifiée, l'allure des courbes doit être une droite de pente-  $K_1$ . La figure 19 représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique pour les deux adsorbants étudiés.



**Figure 19** : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique.  
(a) billes macroporeuses (b) billes hybrides.

### III.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots \dots \dots (III.3)$$

Avec :

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

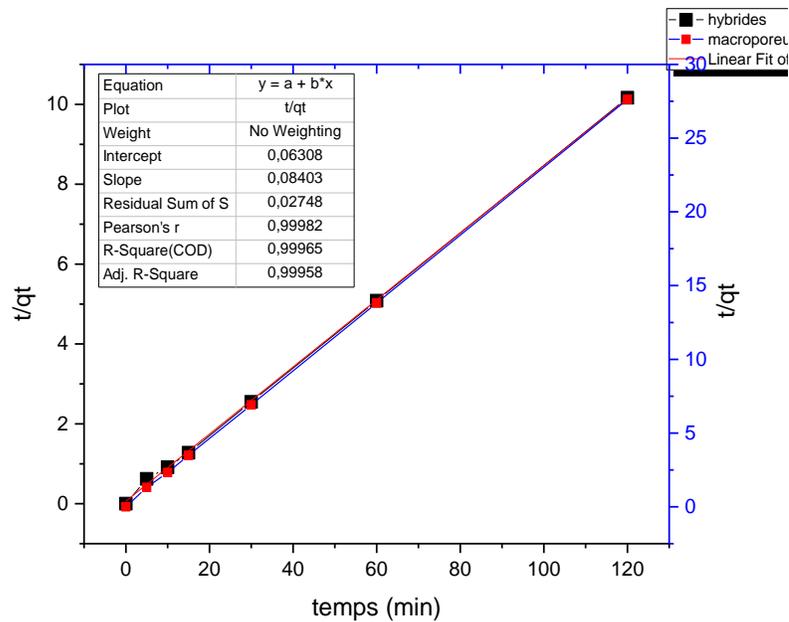
$Q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

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

La figure (20) représente la variation de  $\frac{t}{Q_t}$  en fonction de  $t$ , si l'équation (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 20 :** Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique sur les deux adsorbants.

Le tableau (4) regroupe les paramètres de modélisation pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

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

Adsorbents	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> théo (mg/g)	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> théo (mg/g)	Q <sub>e</sub> exp (mg/g)
Billes Hybrides	0,365	-0,00032	0.1359	7.8	0,99	0.23	11,9	8.04
Billes macroporeuses	0,3721	-0,00001	0,98	4.14	0,99	1,090	4.35	3.81

### III.4.3 Isotherme d'adsorption

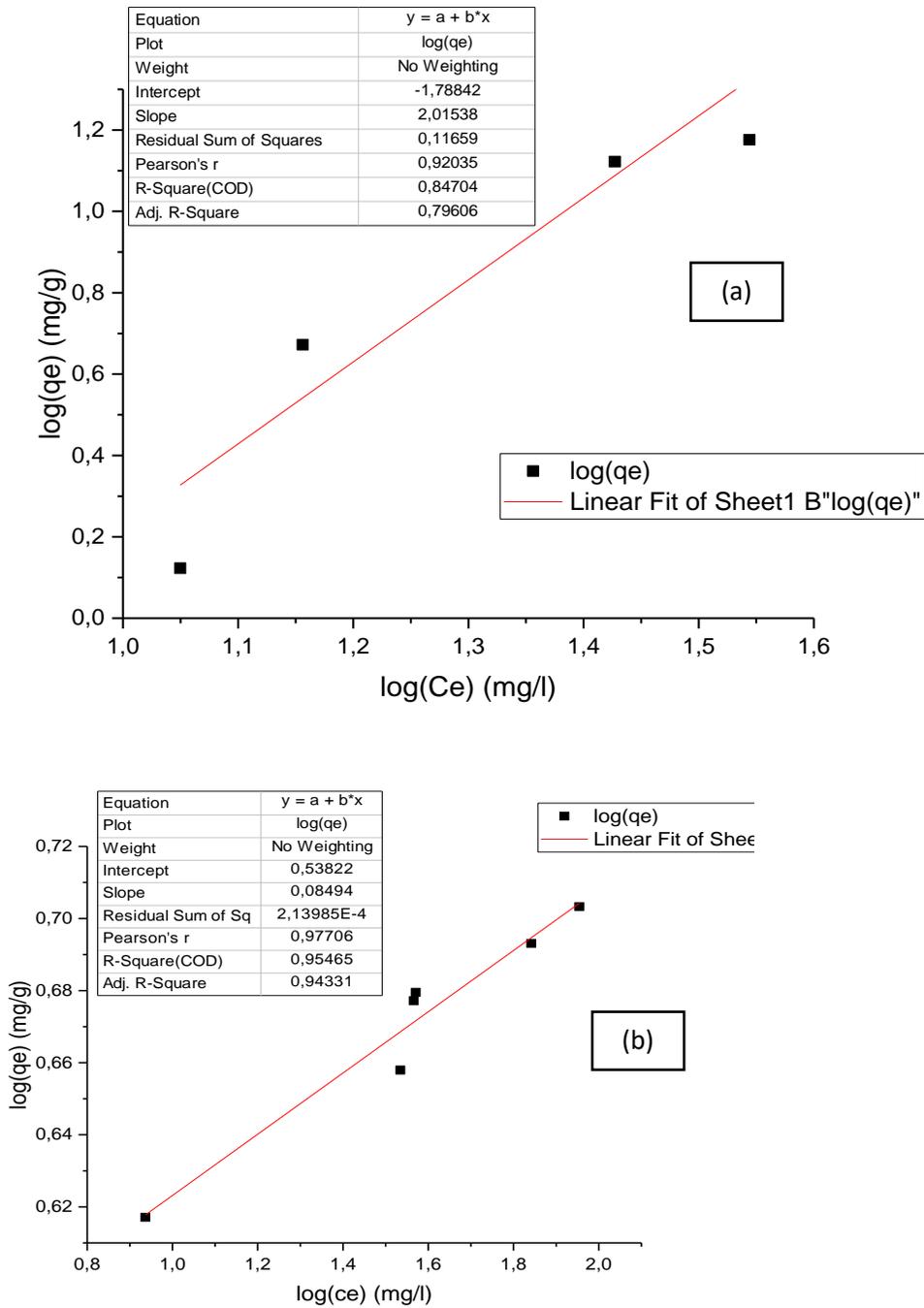
Pour décrire l'adsorption du l'acide salicylique deux modèles sont plus fréquemment utilisés : modèle de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats ont été effectués à une température de 25°C, un pH égal à 6, et un temps de contact de 24 h .

#### III.4.3.1 : Modèle de Freundlich

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

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (III.4)$$

En traçant  $\log(Q_e) = f(\log C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par la figure (21), d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .



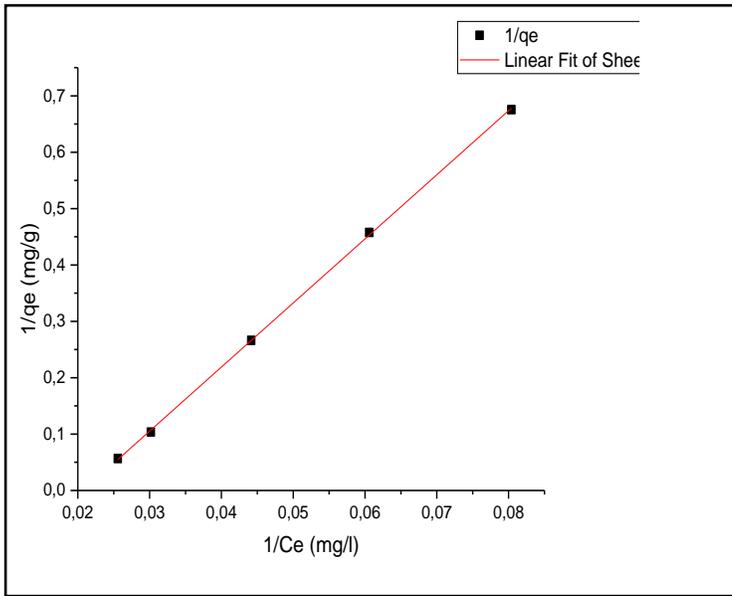
**Figure 21:** Modélisation linéaire par modèle de Freundlich : billes hybrides (b) : billes macroporeuses (a)

### III.4.3.2. Modèle de Langmuir :

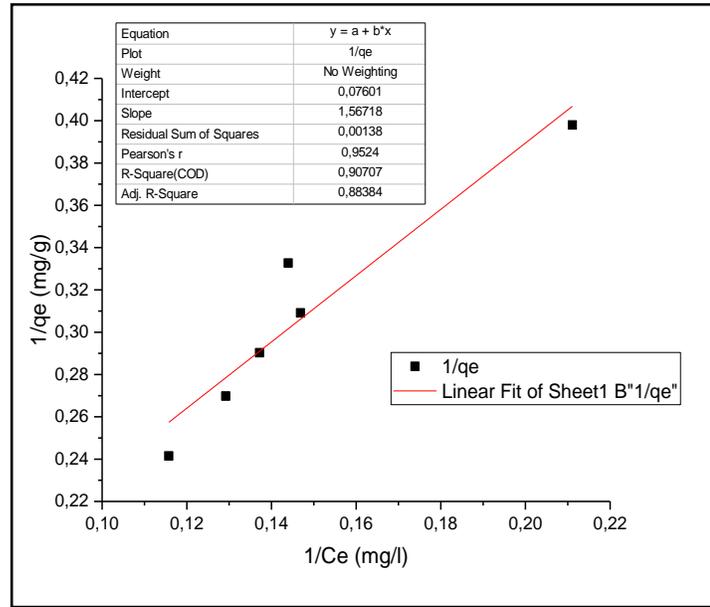
L'équation linéaire de Langmuir est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{k_a * q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots(III.5)$$

En traçant (1/Qe) =f (1/Ce), les résultats obtenus sont représentés par la figure (22), d'où la pente de la droite est 1/Qm.k et l'ordonnée à l'origine 1/Qm



(a)



(b)

**Figure 22 :** Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide Salicylique.

(a): billes hybrides (b): billes macroporeuses .

Le tableau 5 représente les paramètres de l'étude des isothermes calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes

**Tableau5** : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	Q <sub>m</sub> (mg/g)
Billes Hybrides	0,79	0,016	2,01	0,99	0,021	3,95
Billes Macroporeuses	0,94	3,453	0,08	0,88	0,048	13,15

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [75]. Dans notre travail, deux modèles ont été étudiés : Freundlich et Langmuir où les paramètres de la modélisation relative aux isothermes d'adsorption étudiés pour l'acide salicylique sont regroupés dans le tableau (5). Les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir pour les billes hybrides, et pour les billes macroporeuses, il est convenablement présenté par le modèle de Freundlich.

En Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que pour l'isotherme de Langmuir pour les billes hybrides le  $R^2 > 0.99$  cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée par le modèle de Freundlich ( $R^2 > 0.79$ ), pour les billes macroporeuses il a été trouvé que pour l'isotherme de Freundlich le ( $R^2 > 0.94$ ) cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée par le modèle de Langmuir ( $R^2 > 0.88$ ). Donc le modèle de Langmuir décrit convenablement l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes hybrides et le modèle de Freundlich pour les billes macroporeuses.

#### **III.4.3.3. les Modèles non-linéaire de Langmuir et Freundlich :**

##### **Isotherme de Freundlich :**

Les données expérimentales ont été analysées par le modèle d'isotherme de Freundlich en utilisant la forme d'équation :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (III.6)$$

Où :

$q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$C_e$  est la concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$K_f$  est la constante de Freundlich (mg/g) et  $n$  est le facteur d'hétérogénéité qui est lié à l'intensité de l'adsorption ou à l'hétérogénéité de la surface.

Un tracé de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  a été utilisé pour modéliser l'isotherme de Freundlich. Le  $K_f$  a été calculé à partir de la pente. Ceci est illustré dans la Figure 23

### **Isotherme de Langmuir :**

Les données expérimentales ont également été analysées par le modèle d'isotherme de Langmuir en utilisant la forme d'équation :

$$q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots (III.7)$$

Ou :

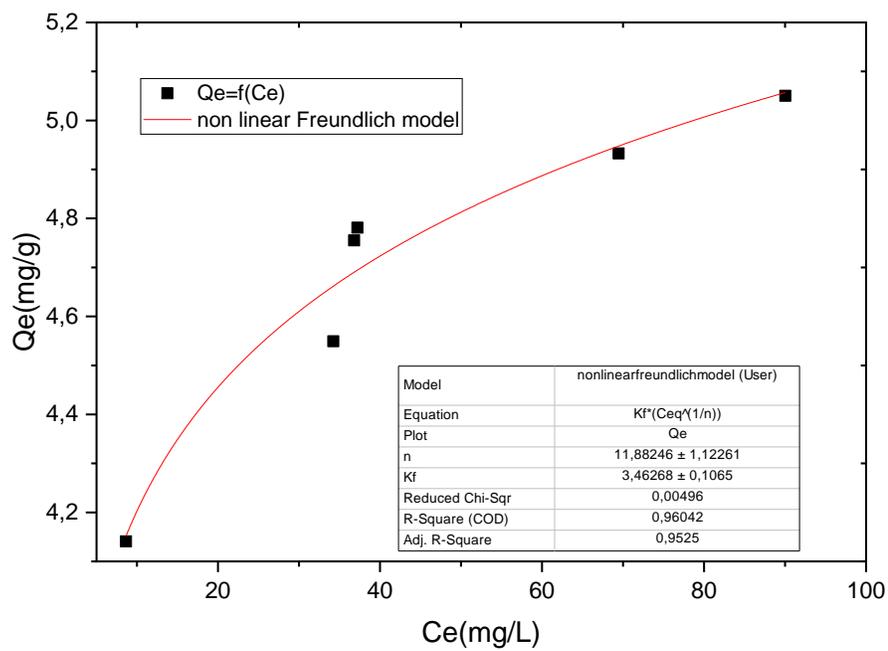
$Q_m$  : est la capacité maximale adsorbée dans des conditions de saturation par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

$K_L$  : est la constante empirique ou également connue sous le nom de coefficient d'affinité de Langmuir (L/mg).

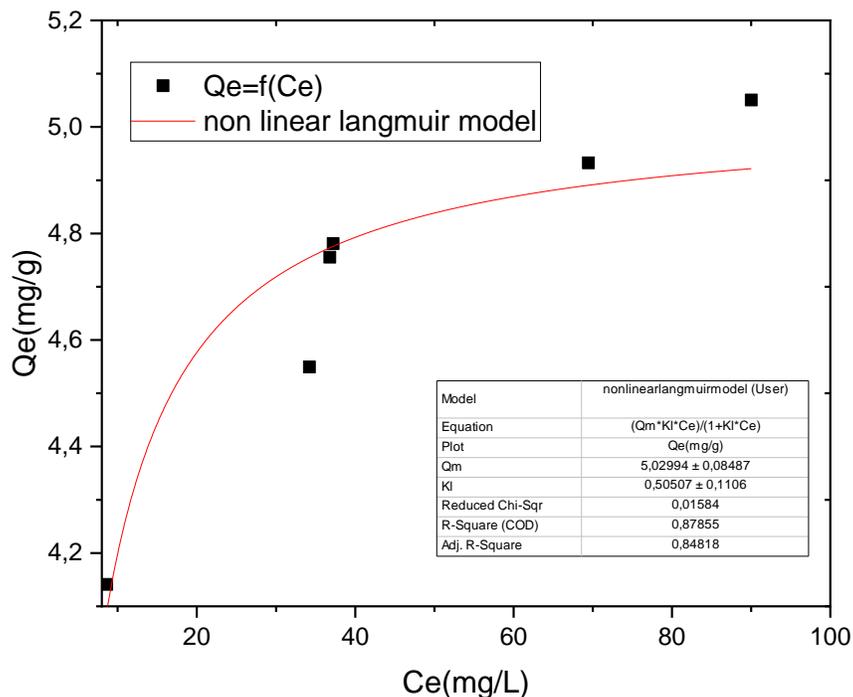
Un tracé de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  a été utilisé pour modéliser l'isotherme de Langmuir.

$Q_m$  et  $K$  ont été calculés à partir du graphe. Ceci est illustré à la figure 24

Les valeurs estimées des constantes des modèles isothermes de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses sont présentées ci-dessous.



**Figure 23 :** Ajustement non linéaire du modèle isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses à 25°C,



**Figure 24.** Ajustement non linéaire du modèle isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses à 25°C,

Le  $K_f$  est la constante d'adsorption de Freundlich, comme indiqué précédemment, et il représente la capacité d'adsorption maximale (mg/g), tandis que  $n$  est une constante sans dimension qui illustre l'intensité de l'adsorption. Sur la base des coefficients de corrélation (valeurs  $R^2$ ) du tableau (6),  $R^2 = 0,99$  montre la qualité de l'ajustement pour le modèle de Freundlich. le modèle de Freundlich est basé sur l'hypothèse que l'adsorption correspond à une saturation multicouche avec une distribution non uniforme sur la surface hétérogène, le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir était un peu faible que celui de Freundlich, bien qu'encore considérable puisque  $R^2 \approx 0,9$ . Un bon ajustement au modèle de langmuir montre adsorption maximale qui correspond à une saturation monocouche de la surface de l'adsorbant, sans interaction latérale entre les molécules adsorbées.

**Tableau 6** : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles non-linéaires

adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	R <sup>2</sup>	Kf	n	R <sup>2</sup>	Kl	Qm
Billes macroporeuses	0.95	3.46	11.88	0.84	0.50	5.02

Le Kf de la courbe a donné 3.46 mg/g comme capacité d'adsorption maximale d'acide salicylique, et une intensité d'adsorption de  $n = 11.88$  et le Qm de la courbe qui représente la capacité maximale a donné 5.02 mg/g et un coefficient d'affinité de  $KL=0.50$  L/mg.

Pour cette étude, l'isotherme de Freundlich est plus approprié et l'adsorption se fait en multicouche

# **Conclusions Générale**

## Conclusion

Le présent travail consiste à la préparation des billes à base d'un biopolymère modifié contenant des oxydes de fer utilisé comme adsorbant pour l'élimination des polluants émergent et cela dans le cadre de la dépollution des eaux usées.

La synthèse des adsorbants à savoir : les billes d'(Alginate modifié/Cobalt ferrite) hybrides et les billes d'(Alginate modifié/Cobalt ferrite) macroporeuse a été réalisé avec succès durant cette étude et cela en faisant appel à la caractérisation par plusieurs paramètres et techniques à savoir : la détermination des propriétés physico-chimiques, détermination du point de charge nulle  $pH_{pzc}$ , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction de rayon X (DRX), ces techniques ont indiqué la présence d'alginate d'une part dans la composition du matériau composite (alginate modifié/ferrite de cobalt) et d'autre part l'apparition des molécules Fe-O qui prouve la présence du cobalt Ferrite.

L'efficacité de billes ainsi élaborées dans l'élimination de l'acide salicylique, qui est choisi comme modèle de polluant émergent par adsorption a été étudiée en système batch en optimisant plusieurs paramètres à savoir : la cinétique d'adsorption, le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de l'acide salicylique. Les différents résultats obtenus ont permis de tirer les points suivants :

- L'adsorption de l'acide salicylique sur les billes (Alginate modifié/Cobalt ferrite) hybrides et macroporeuses a été réalisée pour une température égale à  $25C^0$  , un pH égal à 5, une concentration de 10 mg/L, une masse de l'ordre de 0.01 g et un temps d'équilibre d'une heure. . Dans ces conditions, la capacité d'adsorption a été trouvée de l'ordre de 152.22mg/g pour les billes macroporeuses et de 9 mg/g pour les billes hybrides,
- L'étude de la désorption du composite (Alginate modifié/Cobalt ferrite) montre que le pourcentage de désorption est supérieur à 58 % et cela pour deux cycles consécutifs, ce résultat indique que cet adsorbant possède un bon pouvoir d'adsorption,
- L'étude cinétique a donné un temps d'équilibre de 1 heure et l'application des modèles cinétiques a indiqué un meilleur ajustement des données expérimentales selon le modèle pseudo-second ordre,
- L'analyse de l'équilibre d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes synthétisées montre que le modèle de Langmuir est le modèle le plus convenable pour les billes hybrides et que le modèle de Freundlich est plus représentatif pour les billes macroporeuses.

- La différence entre les modèles linéaire et non-linéaire est donc la façon dont les données sont pondérées lorsqu'elles sont ajustées, le modèle non-linéaire représente mieux l'isotherme d'adsorption car il est basé sur la forme originale des isothermes de Freundlich et Langmuir

Du point de vue travail effectué, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation de l'adsorbant étudié avec d'autres techniques  
Telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope Électronique à transmission (MET)... etc.
- L'étude d'adsorption est complétée par la réalisation d'effets de température, d'agitation et d'autres paramètres.
- En comparaison, les valeurs des capacités d'adsorption trouvées pour les billes macroporeuses qui ont été meilleures par rapport à celles trouvées pour les billes hybrides, on envisage d'autres étude pour cet adsorbant afin d'étudier l'influence de la taille de la molécule et la structure poreuse sur l'adsorption.

## Références

- [1] Gomri, F., Finqueneisel, G, Zimny, T. et al. « Adsorption of rhodamine 6G and humic acids on composite bentonite-alginate in single and binary systems ». *Appl Water Sci* 8, 156 (2018)
- [2] Lulu Zhao, « Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate » thèse de doctorat, université de limoges, 2016
- [3] Melanie.Dumont, «Élaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate / Chitosane Matériaux», Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2016).
- [4] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten Lützhøft HC, Jørgensen SE." Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment."-a review. *Chemosphere*. 1998 Jan; 36(2):357-93.
- [5] .ReungoataB.I.EscherbM.MacovabJ. (2011) 'Bio filtration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity', *Water Research*, 45(9), pp. 2751-2762.
- [6] A. Aziza, b.Mouna, « Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège, mémoire de master, Algérie (2010)
- [7] N.Morin,G.Crini, *Eaux industrielles contaminées Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants* *Eaux industrielles contaminées Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants* coordonné, préface de Laurent Roy Presses universitaires de Franche-Comté, France (2011).
- [8]Preeti Yadav, Harsh Yadav,Veena Gowri Shah, Gaurav Shah , Gaurav Dhaka (2015) *biomedical biopolymers, their origin and evolution in biomedical sciences: A systematic review*
- [9] Surjith Kumar Kumaran, Manik Chopra, Eunaoh, Hyo-jick Choi (2020) *polymer science and nanotechnology*, Canada.
- [10] Shakeel Ahmed, Suvadhan Kanchi, and Gopala Krishnan Kumar (2019) *Handbook of Biopolymers: Advances and Multifaceted Applications*, Stanford: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd...
- [11] PeterGacesa (1988) 'Alginates', *Carbohydrate Polymers*, 8(3), pp. 161-182

- [12] C. Jeon, I.W. Nah, K.-Y. Hwang, Adsorption of heavy metals using magnetically modified alginate, *Hydrometallurgy* 86 (2007) 140–146].
- [13] ArneHaug.BjørnLarsen.OlavSmidsrød (1974) 'Uronic acid sequence in alginate from different sources', *Carbohydrate research*, 32(2), pp. 217-225.
- [14] Dr. Bernd H. A. Rehm (n.d) *alginates: biology and application*, New Zealand
- [15] J.p.Delpech, M.A.figueres, N.mari, *technique du moulage “alginate et bandes plâtrées”*, éditions Eyrolles, Paris (2000).
- [16] M.S.Alistair, <food polysaccharides and their applications >, department of chemistry, university of Cape Town Rondebosch, South Africa
- [17] J.J. Ye, H.L. Xiao, B.L. Xiao, W.S. Xu, L.X. Gao, G. Lin, Bioremediation of heavy metal contaminated aqueous solution by using red algae *Porphyra leucosticta*, *Water Sci. Technol.* 72 (2015) 1662–1666
- [18] T.Gotoh, K. Matsushima, k.l.kikuchi, preparation of alginate-chitosan hybrid gel Beads and adsorption of divalent metal ions, *Chemosphere* 55(2004)135-140
- [19] A.ELY, “ Synthèse et propriétés de biosorbants à base d’argiles encapsulées dans des alginates « application au traitement des eaux », Thèse de doctorat, France, (2010).
- [20] F. Wang, X. Lu, X.-Y. Li, Selective removals of heavy metals (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery, *Hazard. Mater.* 308 (2016) 75–83.
- [21] I. Donati, S. Holtan, Y.A. Mørch, M. Borgogna, M. Dentini, G. Skjåk-Bræk, New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels. *Biomacromolecules* 6(2005) 1031-1040.
- [22] J.J. Ye, H.L. Xiao, B.L. Xiao, W.S. Xu, L.X. Gao, G. Lin, Bioremediation of heavy metal contaminated aqueous solution by using red algae *Porphyra leucosticta*, *Water Sci. Technol.* 72 (2015) 1662–1666.
- [23] I. GOUJON, “Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique (Application à la synthèse d'un gel chimique)”, Thèse de doctorat, France, (2004).
- [24] G. Annadurai, S. Juang, “ Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate, *Advances in Environmental Research*, V.6, (2002), 191-198

- [25] Hou, X., Wang X., GAO B. and Yang J. (2008). "Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres." *Carbohydrate Polymers* 72(2): 248-254.
- [26] Fundueanu, G., Nastruzzi C., Carpov A., Desbrieres J. and Rinaudo M. (1999). "Physicochemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods." *Biomaterials* 20(15): 1427-1435].
- [27] Moebus, K., Siepmann J. and Bodmeier R. (2009). "Alginate-ploxamer microparticles for controlled drug delivery to mucosal tissue." *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 72(1): 42-53.
- [28] Khaknegar, B. and Ettinger R. L. (1977). "Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions." *Journal of Oral Rehabilitation* 4(4): 369-376.
- [29] Rocher, V., Siaugue J. M., Cabuil V. and Bee A. (2008). "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads." *Water Research* 42(4-5): 1290-1298.
- [30] Zhao, Y., Carvajal M. T., Won Y. Y. and Harris M. T. (2007). "Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles." *Langmuir* 23(25): 12489-12496
- [31] S. N. Pawar and K. J. Edgar, *Biomaterials* 33, 3279 (2012)..
- [32] Aggoun, A., « Coagulation Flocculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration », Thèse de magistère (2000), Université de SAAD DHLEB (institut de chimie industrielle).]
- [33] Le Cloirec, P., « Les composés organiques COV » ; (1998).].
- [34] LihongFan.Yuqing.LuLi-YeYang.FangfangHuang. (2019) 'Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol core-shell microspheres ((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption', *Journal of Colloid and Interface Science*, 554(), pp. 48-58.
- [35] M Bayat.Vahid.Javanbakht. Javad .Esmaili (2018) 'Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye', *International Journal of Biological Macromolecules*, 116(), pp. 607-619.
- [36] Yakout, sobhy M., et al. "Synthesis of magnetic alginate beads based on Magnesium ferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for removal of Sr (II) from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Water science and technology*, no.11, IWA publishing, May 2018, pp.2714-22. Crossref, doi: 10.2166/wst.2018.228

- [37] Sindhu S. (2001) preparation and characterization of spinel ferrites-their incorporation in rubber matrix and evaluation of properties .thèse de doctorat, Cochin University of science and technology
- [38] S. M. Daliya, R. S. Juang, Chemical Engineering Journal, 129 (1-3) (2007) 51–65
- [39] Haffer, Stefanie. (2013) MESOPOROUS SPINEL-TYPE COBALT OXIDE, COBALT FERRITE AND ALUMINA BY NANOCASTING. Thèse de doctorat. Université de Paderborn
- [40] Goldman, A. Modern Ferrite Technology, 2nd Ed. Springer Science Inc. New York, 2006, Ch. 8, pp. 217
- [41] Verwey, E.J.W.; Hayman, P.W.; Romeijn, C.W. J. Chem. Phys. 1947, 15, 181-187.
- [42]. Iqbal, M.J.; Ahmad, Z.; Meydan, T.; Nlebedim, I.C. Mater. Res. Bull. 2012, 47, 344-351.
- [43] J. B. Goodenough, "Magnetism and the chemical bond", Inter science monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Inter science Publishers, (1963 .
- [44] Bakr, Al-Sayed A., et al. "Removal of ferrous ions from their aqueous solutions onto NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-alginate composite beads". Journal of Environmental Chemical Engineering, no.3, Elsevier BV, sept.2015, pp.1486-96. Crossref, doi: 10.2016/j.jece.2015.05.020.
- [45] C Yao, Q Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J Liu, H. W. Mingyuange, Y. Zeng, Y. Wang, and J.Z. Jiang," Znfe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties", J.Phys. Chem. (2007).
- [46] C.Groat. « United states government printing office, Washington", Washington, DC. V.204. N°02, (2002).
- [47] F. Botta, V.Dulio, S.Andres, C.Feray, A.A. Morin, &quot;watch list of emerging pollutants For surface water monitoring in France&quot;. NORMAN Netw Bull, V.3, (2012), 7–8.
- [48] D.Zuccato, M. Calamari, R.Natangel, R.anelli. "Presence of therapeutic drugs in the environment", the lancet, V.355, (2000).
- [49] (n.d). les produits pharmaceutiques dans l'environnement-perspective à l'échelle mondiale présence, effets, et actions concertée potentielle au titre de la SAICMM.
- [50] X. Wang, J. He, J. Huang, Amino-Modified hyper-cross-linked polymers with hierarchical porosity for adsorption of salicylic acid from aqueous solution, J. Chem. Thermodynamics (2018), doi: [https:// doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.018](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.018)
- [51] Thomas Heberrer (2002) 'Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water', Journal of Hydrology, 266(3-4), pp. 175-189.

- [52] 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* ,V. 3,( 2017).
- [53] S.Zhu, Y.Lui, G. Ming Zeng, L .Hua jiang, "Adsorption ‘of emerging contaminate metformin using graphene oxide", *Chemical Engineering Journal* ,V. 179, (2017).
- [54] Zhenyu Fu, Chunlian He, Jianhan Huang, You-Nian Liu, “ Polar modified post-cross-linked resin and its adsorption toward salicylic acid from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies ‘’, *chemical engineering journal* , V.451, (2015)
- [55] Matthew Essandoh, Bidhya Kunwar, Charles U. Pittman Jr, Dinesh Mohan b, Todd Mlsna , ‘‘ Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar ‘’,*chemical engineering journal* , V.265,(2015)
- [56] (n.d.) 'urée', société chimique de France, pp. [Online].
- [57] regard sur les cosmétiques, « l’urée, histoire d’une molécule qui a plus d’un tour dans son sac »18 aout 2018
- [58] F.Dehghani, S.H.Alishibani, “effect of calcination temperature for capability of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Ni and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red “, initiatives...]
- [59] A.Bnetayeb , E, Guibal ,A , Morsli , R .Kessas , &lt; chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II) ,Cu(II) and Pb (II) &gt; *chemical engineering journal* , 2017].
- [60] L.Zhao et al., macroporous alginate ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors, *journalofthe Taiwan Institute of chemical Engineers* (2017).
- [61] L. Bergaoui, J. Lambert, H. Suquet, M .Che, “ Étude des propriétés adsorbantes d’une Argile pontée vis-à-vis de Cu<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> en fonction du pH”, France, (2011).
- [62] A.A.Atia, A.M.Donia, A.M.Yousif, comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions derived from methacrylate.*J.appl.polym.sci.*97(2005a)806-812
- [63] A.A.Atia, A, M .Donia, K.Z, Elwakeel, adsorption behavior of non-transition metal ions on a synthetic chelating resin bearing iminoacetate functions,*sep.puri.Technol.*43 (2005b) 43-48
- [64] No, H. K.Meyers, S. P. Lee. «Isolation and characterization of chitin from carwash shell waste». *J. of Agricultural and Food Chemistry*, Vol 37, 1989.
- [65] [dictionnaire.sensagent.leparisien.fr](http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr). Désorption : définition de désorption et synonymes de désorption (français). [Online] / [Accessed 7 Jun. 2021].

- [66] Lata. H., Garg V.K., Gupta R.K., "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", *Desalination*, 219, 250– 261 (2008).
- [67] Z. L. Yaneva, B. K. Koumanova, N. V. Georgieva, *J. Chemistry*. Volume 2013 (2013) 10 pages.
- [68] Keddah, S, «modification chimique de l'alginate. Application A l'élimination des polluants émergents », mémoire de master(2019), Université de SAAD DHLEB
- [69] J.H. Yang , X. Song , X. Zhao , Y. Wang a, Y.Yang , L. Gao , " Nickel phosphate materials regulated by doping cobalt for urea and methanol electro-oxidation", *international journal of hydrogen energy*, V.44,(2019),305-314.
- [70] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra.&quot; One-pot synthesis of highsurface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior&quot;, V. 55 (2010),1486–91./ :S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions". *Materials Letters*, V. 57, (2003), 1096-102
- [71] Benettayeb A ; « Fonctionnalisation de divers adsorbants avec des fonctions amines : Elimination de contaminants métalliques » ; thèse de doctorat ; USTO Mohamed Boudiaf ; 2017/2018
- [72] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions". *Materials Letters* (2003);57:1096-102.
- [73] D. I Messaouden, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Université de Médéa, (2014).
- [74] I.Bouaziz.K, « traitement de solution organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique », université de Toulouse, (2014).].
- [75] N. Bensacia, I. Fehete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin &quot; Removal of cadmium (II) from aqueous media using COOH/TUD-1 Mesoporous solid. Kinetic and thermodynamic studies" *Environmental Engineering and Management Journal* 13 (2014).