

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

**ELIMINATION D'UN POLLUANT EMERGENT A
PARTIR DES EAUX CONTAMINEES SUR DES BILLES
MACROPOREUSES PREPAREES A BASE
D'ALGINATE /CHITOSANE /COBALTFERRITE**

Présenté par :

ALI MEBAREK Farida

ERRIRI Soumia

Encadré par :

Dr. BENSACIA Nabila

Mme. AROUN Imène

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme mon précieux offre du DIEU, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect :
mon cher père **MOHAMED**

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **KHEIRA**.

A mes très chers frères **ABDELKADER** et **SIDALI** et mes belles sœurs **NOURA**, **HABIBA**
et **SOUAD**

Puisse DIEU vous donner santé, bonheur, courage et surtout réussite.

A Mon fiancé **HASSAN** mon soutien moral qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir que DIEU le protège et prenne soin de lui

A mes amies.....

Au nom de l'amitié qui nous réunit,

Et au nom de nos souvenirs inoubliables

A tous ceux qui me sont chers

Farida

Dédicace

-dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné à la vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à **ma Mère RATIBA**

-A mon exemple éternel, mon homme de ma vie, **mon père KHALED** qui a été mon ombre durant toutes les années des études, qui a veillé à me donner l'aide, à m'encourager et à me protéger, que dieu les garde et les protège.

-A mes adorables frères (**Mohammed, Abed el Malek, Khalil, Abed Allah**)

-A la lumière de mes jours, la source de mes flammes de mon cœur à **ma grande mère FATIHA**, je prie mon DIEU de la garder en bonne santé

- A mon soutien moral et source de joie et mon bonheur, **mon mari HAKIM** pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.

-A tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom d'**ERRIRI**

A tous mes amis de promotions de 2ème année Master GE et toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Pour l'âme de mes grands pères.

Soumia

ملخص

تعتمد هذه الدراسة على إزالة حمض الساليسيليك من الحبيبات الهجينة والكبيرة المسامية المكونة من الألبينات / الشيتوزان / الفريت الكوبالت. تميزت المادة الماصة المركبة بمطيفية تحويل فورييه ومقياس حيود الأشعة السينية (XRD). تم العثور على المعلمات المثلى 90 دقيقة لوقت التوازن ، وكتلة الممتزات (الحبيبات الكبيرة المسامية) تساوي 5 مجم ، ودرجة الحموضة للمحلول 7.8 وتركيز الملوث 40 مجم / لتر. سمحت لنا نمذجة حركية الامتزاز بواسطة نموذج الدرجة الأولى الزائفة ونموذج الدرجة الثانية بملاحظة أن امتزاز حمض الساليسيليك يتبع معدل امتزاز من الدرجة الثانية. أظهر أن نموذج لانجموير يُظهر بشكل أفضل امتزاز حمض الساليسيليك على حبيبات كبيرة يسهل اختراقها. الكلمات المفتاحية: الشيتوزان - الجينات - الامتزاز - البولييمرات الحيوية - أكاسيد الحديد - الملوثات الناشئة.

Résumé

Cette étude est basée sur l'élimination de l'acide salicylique sur les billes hybrides et macroporeuses constituées d'alginate/ chitosane / cobalte ferrites. L'adsorbant synthétisé a été caractérisé par la spectroscopie à transformée de Fourier et diffractomètre de rayon X (DRX). Les paramètres optimaux ont été trouvés de 90min pour le temps d'équilibre, la masse d'adsorbant (les billes macroporeuses) égale à 5mg, le pH de la solution est de 7.8 et la concentration de polluants est de l'ordre de 40mg/l. La modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo premier ordre et second ordre nous a permis de constater que l'adsorption de l'acide salicylique suit une vitesse d'adsorption du second ordre. La modélisation des isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir présente mieux l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses.

Mots clés : Chitosane- Alginate- Adsorption- Biopolymères- Oxydes de fer - Polluants émergents.

Abstract

This study is based on the removal of salicylic acid from hybrid and macroporous beads consisting of alginates / chitosan / cobalt ferrites. The synthesized adsorbent was characterized by Fourier transform spectroscopy and X-ray diffractometer (XRD). The optimal parameters were found of 90min for the equilibrium time, the mass of adsorbent (the macroporous beads) equal to 5mg, the pH of the solution is 7.8 and the pollutant concentration is of the order of 40mg / l. The modeling of the adsorption kinetics by the pseudo first order and second order model allowed us to observe that the adsorption of salicylic acid follows a second order adsorption rate. showed that the Langmuir model better exhibits the adsorption of salicylic acid on macroporous beads.

Keywords: Chitosan- Alginate- Adsorption- Biopolymers- Iron oxides - Emerging pollutants

Remerciements

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

Nous adressons tous nos remerciements aux personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et plus particulièrement à :

***Dr. Bensacia Nabil** notre promotrice pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidée pas par pas dans notre travail.*

***Mme Aroun** pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, pour ses conseils judicieux.*

Aux membres de jury pour le grand honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail

*Nous remercions l'ingénieur de laboratoire **monsieur Dahmouche Rachid** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements*

Un grand merci à nos parents et nos familles

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I

Figure I.1 : structure de l'acide salicylique.....	7
Figure I.2 : Source de chitine et de Chitosane.....	11
Figure I.3 : la structure chimique du Chitosane.....	11
Figure I.4 : Extraction du Chitosane.....	12
Figure I.5 : la composition et la séquence des blocs d'alginate.....	16
Figure I.6 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$	18
Figure I.7 : Structure spinelle.....	18
Figure I.8 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normal.....	18
Figure I.19 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse.....	18

CHAPITRE II

Figure II.1 : déminéralisation des carapaces.....	24
Figure. II.2. Le montage expérimental.....	25
Figure II.3 le Chitosane obtenu après le séchage.....	26
Figure II.4 : solution de $CoCl_2 + (FeCl_2, 4H_2O)$	27
Figure II. 5 : Montage expérimental.....	27
Figure II.6 billes d'alginate humides	27
Figure II.7 :Billes d'alginate après séchage.....	27
Figure II.8 .billes hybrides humides	28
Figure II 9 .Les billes après le séchage.....	28
Figure II.10 : billes macroporeuses (alginate/Chitosane/cobalt ferrite).....	29

CHAPITRE III

Figure III.1 : les adsorbants synthétisés.....	38
Figure III.2 : Billes synthétisées.....	39
Figure III.3. Détermination du point de charge nulle des billes macroporeuses.....	41
Figure III.4 .détermination du point de charge nulle des billes hybrides.....	42
Figure III.5 : Spectre infrarouge du chitosane.....	43
Figure III.6 : Spectre infrarouge d'alginate.....	44
Figure III.7 : Spectre infrarouge du Cobalt ferrite.....	44

Figure III.8: Spectre infrarouge des Billehybrides.....	45
Figure III.9 : Spectre infrarouge des Billes Macroporeuses.....	46
Figure III.10. Diffractogramme des rayons X d'adsorbant alginate/chitosane/cobalt ferrite.....	47
Figure III.11. Diffractogramme des rayons X du chitosane.....	47
Figure III.12. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.....	49
FigureIII.13: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique l'alginate/chitosane/cobaltferrite en fonction de temps.....	50
FigureIII.14. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/chitosane/cobaltferrite en fonction de la masse d'adsorbant.....	51
Figure III.15: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale.....	52
FigureIII.16: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le d'alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction du pH.....	53
Figure III.17 : Modèle cinétique du pseudo-de premier ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique.....	54
Figure III.18. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du l'acide salicylique.....	55
Figure III.19. Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich de l'isotherme de l'acide salicylique.....	56
Figure III.20. Modélisation linéaire par modèle de Langmuir de l'isotherme de l'acide salicylique.....	57

Liste des tableaux

Tableau I-1. Classe de polluants émergents.....	5
Tableau I-2. Données cristallographiques des ferrites de cobalt.....	19
Tableau II.1. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.....	32
Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour l'effet pH.....	32
Tableau II.3. Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.....	33
Tableau II.4 Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale.....	33
Tableau III.1. diamètres des billes	40
Tableau III.1. pourcentage d'eau des billes.....	40
Tableau III.3. Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés.....	54
Tableau III.4 Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.	57

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction général.....	1-2
I-1. Les polluants émergents.....	4
I-1.1. Concept de polluant émergent.....	4
I-1-2.impact sur les êtres vivants et l'environnement.....	6
I-1-2-1. Effets potentiels sur la faune et la flore.....	6
I-1-2-2.Effets potentiels sur l'homme.....	6
I-1-3. Les résidus des médicaments.....	6
I-1-3-1. Acide Salicylique	7
I-1-3-1.1. Utilisation de l'acide salicylique.....	8
I-1-3-1.2.Toxicité de l'acide salicylique	8
I-1-4.Effet des produits pharmaceutiques dans l'eau et l'environnement	8
I-1-5) Quelques travaux sur les polluants émergents	9
I-2-LES BIOPOLYMERES.....	10
I-2-1-Définition des biopolymers.....	10
I-2-2 Types de biopolymères.....	10
I-2-3 le Chitosane.....	11
I-2-3-1.Source du Chitosane	12
I-2-3-2. Les propriétés duChitosane.....	12
I-2-3-3. Applications du Chitosane.....	13

I-2-4. Les alginates.....	15
I-2-4.1.Source	15
I-2-4-2 .Propriétés des alginates	16
I-2-4-3 Applications des alginates	16
I.3. les ferrites magnétique.....	17
I. 3.1. La structure spinelle.....	17
I.3.2. Spinelles directs et inverses.....	18
I.4.Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux.....	20
II.1.Introduction	23
II.2-Produits utilisés	23
II.3. Préparation des adsorbants	23
II.3.1.Extraction du Chitosane à partir des carapaces de crevette	23
II.3.1.1. Préparation de la matière première	23
II.3.1.2. Extraction de la chitine.....	24
II.3.1.2.1.Déminéralisation	24
II.3.1.2.2.Déprotéinisation	25
II.3.1.2.3.Blanchiment	25
II.3.1.3. Préparation du Chitosane.....	26
II.3.2. Synthèse du cobalt ferrite $CoFe_2O_4$	26
II.3.3 préparation des billes d'alginate seules.....	27
II.3.4 préparation des billes hybrides (alginate /Chitosane/ CoFerrite)	28
II.3.5.Préparation des billes macroporeuses (alginate /Chitosane/Cobalt ferrite).....	28
II.4.Caractérisation des adsorbants	29
II.4.1. Calcul du diamètre	29
II.4.2 -calcul du pourcentage d'eau	29
II.4.3. détermination du pH de point zéro charge (pHpzc).....	29
II.4.4.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	30
II.4.5.Diffraction Rayons X (DRX)	31
II.5. Application à l'adsorption	31

II.6.Essais d'adsorption	3
II.6.1.Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	31
II.6.1.1.Effet du temps	32
II.6.1.2.Effet de masse de l'adsorbant	32
II.6.1.3.Effet de pH	33
II.6.1.4.Effet de la concentration initiale	33
II.6.2.Adsorption-désorption.....	34
II.7. Modélisation de la cinétique	34
II.8.Etude des isothermes d'adsorption.....	35
III-1 préparation des adsorbants.....	38
III-2 caractérisation des billes	39
III-2-1 Calcule du diamètre	39.
III-2-2 calcule du pourcentage d'eau.....	40
III-2-3pH isoélectrique pH _{pzc}	40
III-2-4-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	42
III.2.5.Diffraction Rayons X (DRX).....	46
III-3-Etude de l'adsorption de l'acide salicylique sur les adsorbants synthétisés	47
III-3-1 courbe d'étalonnage.....	47
III.3. 2 Effet du temps sur la cinétique d'adsorption	48
III.3.3. Effet de la masse.....	49
III.3.4 Effet de la concentration initiale	50
III.3.5. L'effet du PH.....	51
III.4.Modélisation de la cinétique d'adsorption	52
III.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	52
III.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	53
III.4.3. Isothermes d'adsorption.....	55.
III.4.3.1 Modèle de linéaire	55
III.5.Adsorption-désorption.....	57
Conclusion.....	58

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans les différentes matrices (air, eau et sol). [1]

Par ailleurs, le problème de la pollution des eaux par les médicaments et leurs résidus est, à l'heure actuelle, préoccupant pour tous les pays industrialisés, surtout en ce qui concerne les espèces toxiques non biodégradables. Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces eaux avant qu'ils ne soient rejetés dans les réseaux d'assainissement.

Le traitement des eaux contaminées par les polluants émergents de type pharmaceutiques a fait l'objet de plusieurs études. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : l'ultrafiltration, les traitements biologiques, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. De plus en plus appliquée à grande échelle dans l'industrie, l'adsorption est devenue un procédé captivant, elle est reconnue pour son efficacité et sa capacité à éliminer ces polluants présents à faibles concentrations via différents adsorbants. [2,3]

L'objectif principal de cette étude repose sur la préparation de billes magnétiques hybrides et macroporeuses constituées des deux biopolymères (chitosane et alginate) et de cobalt ferrite qui possède un pouvoir magnétique très intéressant et cela dans le but de l'élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées.

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

Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les polluants émergents, une autre partie sur les polysaccharides utilisés dans ce travail et une dernière sur les ferrites magnétiques ainsi que les différents travaux publiés sur l'élimination des substances pharmaceutiques par adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré aux matériels, méthodes et protocoles expérimentaux. Cependant le troisième chapitre résume les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin ce travail est achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. LES POLLUANTS EMERGENTS

I-1.1. Concept de polluant émergent

Il est bien difficile de trouver une définition précise du terme « polluant émergent ». Ce terme assez générique regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchées et pour lesquelles les données sont rares. [4]

L'appellation « polluant émergent » désigne des molécules susceptibles d'avoir des effets chroniques, directs ou indirects, sur l'environnement, voire sur la santé. Elle recouvre des dizaines de milliers de molécules. Plusieurs modes de classement sont possibles : selon leur origine, leurs usages, leurs effets sur l'environnement et la santé, les types de pollution qu'elles provoquent ou encore, les cadres réglementaires qui les concernent. [5]

Ces substances "polluants émergents" sont retrouvées dans l'environnement à faibles concentrations grâce à l'amélioration de la surveillance et le développement des techniques analytiques.

Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis.

Les polluants émergents sont des polluants de plus en plus préoccupants. Ce sont principalement des composés organiques tels que : pesticides, produits pharmaceutiques et de soins personnels, hormones, plastifiants, additifs alimentaires, détergents à lessive, tensioactifs, désinfectants, retardateurs de flamme et autres composés organiques qui ont été trouvés récemment dans les flux d'eaux usées naturelles générées par les activités humaines et industrielles tel qu'il est présenté dans le tableau suivant :[6]

Tableau I-1:Classe de polluants émergents (Barcelo, 2003)[1]

Produits	Exemples de composé
Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques Analgésiques, anti- inflammatoires Médicaments psychotiques Régulateurs de lipide β-bloquants	Triméthoprim, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène Diazépam Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique Métoprolol, propanol, timolol
Stéroïdes et hormones	Estradiol, oestrone, oestriol, diéthylstibestrol
Produits à usage ménager	
Parfums Produits solaires Insecticides Antiseptiques	Polycyclique, macrocyclique Benzophénone, méthylbenzylidène N, N-diéthyltoluamide
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, carboxylates d'alkylphénol
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyle-ter-butyl éther (MTBE)

I-1-2. Impact sur les êtres vivants et l'environnement

I-1-2-1. Effets potentiels sur la faune et la flore

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée *in vivo*, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou *in vitro*, avec des tests sur des cultures cellulaires. En plus des effets mis en évidence dans les études en laboratoires, il existe des observations d'effet dans le milieu naturel. [1]

I-1-2-2. Effets potentiels sur l'homme

Les effets des contaminants sur les êtres humains sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimé en fonction des tests sur les animaux et les cellules.

Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrinienne qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains. [2]

I-1-3. Les résidus des médicaments

Depuis quelques années les scientifiques se penchent sur la présence dans l'eau de résidus de médicaments afin de mieux connaître leur impact et leur réaction dans l'environnement. Bien que la quantité de ces produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique soit faible (de quelque ppt (ngL^{-1}) jusqu'à des centaines de ppb (μgL^{-1}) [7]), son entrée continue peut constituer à long terme un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres. Ces composés pharmaceutiques constituent ainsi des polluants émergents de l'environnement [8]. Ils proviennent essentiellement des rejets des stations *d'épuration résultant de la consommation humaine, des rejets d'élevage, du ruissellement d'eaux sur des sols ayant subi des traitements, des lisiers, des rejets de l'industrie pharmaceutique (humaine ou animale) et des rejets d'hôpitaux.

Parmi ces résidus de médicaments se trouve l'acide salicylique

I-1-3-1. Acide Salicylique :

L'acide salicylique (AS) (acide o-hydroxybenzoïque, Mr= 138) est découvert en 1828 quand Johann Buchner a isolé avec succès une petite quantité de salicyline. Le glucoside d'alcool salicylique, à partir de l'écorce de saule. Le nom d'acide salicylique vient du nom latin Salix et a été donné à cet ingrédient actif du Saule par RaffaelePiria en 1838. La première production commerciale d'AS synthétique a débuté en 1874.C'est un constituant de l'aspirine (acide acétylsalicylique) (Heller et al, 2000). [10]

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

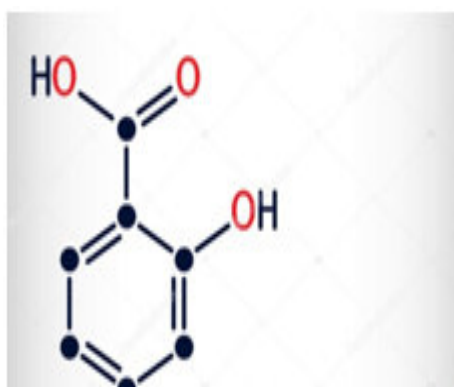


Figure I.1 : structure de l'acide salicylique

Aujourd'hui l'acide salicylique synthétisé est toujours utilisé pour des applications pharmaceutiques et chimiques (colorants, résines et vulcanisation du caoutchouc) [9]. Il est utilisé directement ou converti en d'autres produits notamment en acide acétylsalicylique (acide (acétyloxy)-2 benzoïque : aspirine), substance active de nombreux médicaments. Ces produits peuvent présenter des effets secondaires sur la santé humaine

I-1-3-1.1. Utilisations de l'acide salicylique

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

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

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

I-1-3-1.2. Toxicité de l'acide salicylique

- Vapeurs irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires,
 - Produit inflammable.

I-1-4. Effet des produits pharmaceutiques dans l'eau et l'environnement

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau et principalement retrouvés dans les eaux usées. 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, peuvent aussi être considérés comme micropolluants. Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface. Certains composés, comme le diclofénac ou la carbamazépine, ne se dégradent quasiment pas. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable.

Les produits pharmaceutiques pourraient ainsi induire des impacts négatifs sur les populations et la qualité physico-chimique des systèmes d'eau. Afin de faire face à ce risque écotoxicologique, plusieurs projets recherchent des stratégies pour limiter la pollution de l'eau.

par les produits pharmaceutiques. Ce sont essentiellement des outils politiques et techniques, économiques et de communication instruments. [11]

I-1-5 Quelques travaux sur les polluants émergents

En 2017, S.Alvarez et ses collaborateurs 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 carbonazépine et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 et une vitesse d'agitation de 250 t/min.[12]

En 2017, S. Zhu et ses collaborateurs ont testé et prouvé la capacité d'oxyde de graphène d'éliminer rapidement et efficacement la métformine, ils ont démontré que l'adsorption atteint les 80 d'élimination de la métformine pendant 20 min avec un pH égal à 6 et une température de 288K. [13]

En 2016, M. Liado et ses collaborateurs ont été intéressés par un matériau basé sur des carbones activés par différentes méthodes, et cela pour l'élimination des résidus pharmaceutiques, tels que : paracétamol, phénol et l'acide salicylique. Le taux d'élimination a été trouvé intéressant à un pH de l'ordre de 4 à 8. L'ordre d'élimination a été trouvé comme suit : acide salicylique/ phénol/ paracétamol [14].

I-2. LES BIOPOLYMERES

I-2-1-Définition

Ce sont les polymères issus directement de la nature, synthétisés par les végétaux, les animaux ou les micro-organismes. Les plus importants sont les polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). La deuxième catégorie est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), des tissus animaux (collagène, gélatine) ou des produits animaux (caséine). Enfin, on compte aussi dans cette famille les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel)[15].

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les ressources minérales et les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables car elles ne peuvent se régénérer sur une période suffisamment courte pour l'homme (supérieure à cent ans), dès lors qu'elles ont été consommées. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau. [16]

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. La biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [17]

I-2-2 Types de biopolymères:

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes :

- **Polymères de synthèse:** ce sont des polymères d'origine fossile,
- **Polymères biodégradables:** ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité,
- **Biopolymère de biomasse:** ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes
 - Biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc,

- Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée d'acidepolylactiques,
- Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés [18].

I-2-3. Chitosane

Le chitosane est un polymère, biomasse, naturel de la famille des polysaccharides, de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé. Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine, reliées par des liaisons β -(1→4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes

Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué. [19]

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques la figure. I.4 présente la structure chimique du chitosane . [20]



Figure I.2 : Source de chitine echitosane

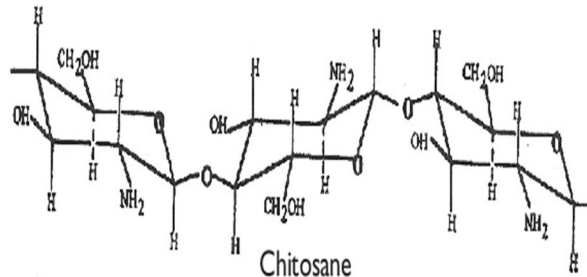


Figure I.3 : Structure chimique du chitosane

I-2-3-1. Source du chitosane

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième biopolymère abondant après la cellulose, est le composant structural primaire des squelettes externes des crustacés, et est également trouvée dans beaucoup d'autres espèces telles

que des mollusques, des insectes et des mycètes. Le α -chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette.

Le chitosane en tant que tel est rare en nature, excepté dans certains mycètes. Ces dernières années, la production du chitosane des mycètes, par des méthodes de fermentation gagne également beaucoup d'intérêt la figure I.5 représente les étapes de l'extraction du chitosane [21].

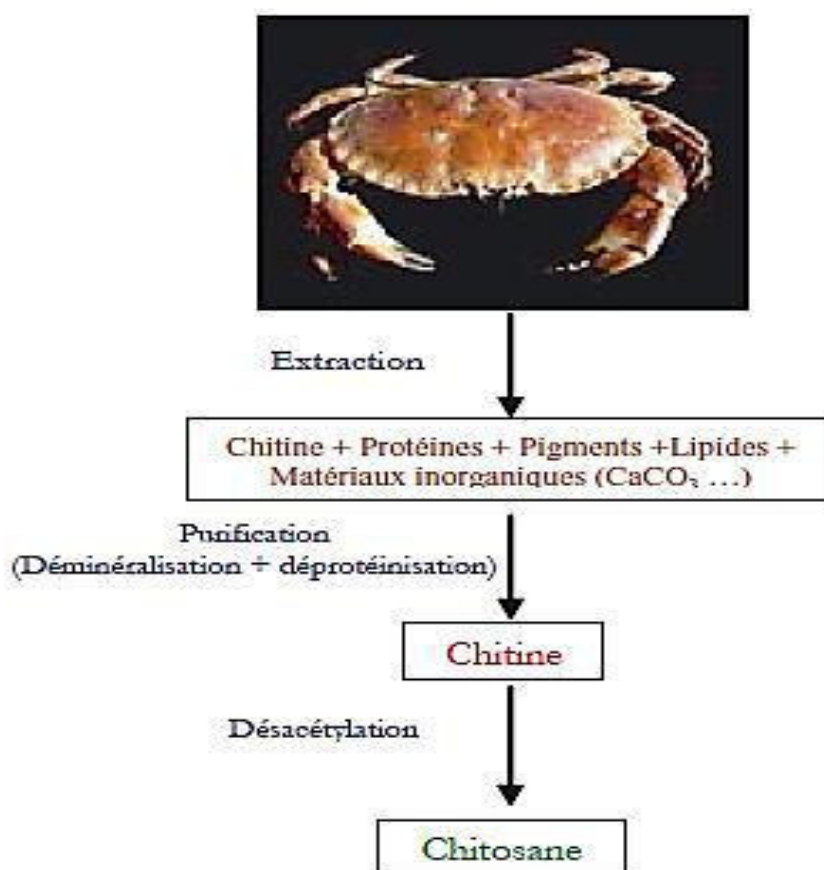


Figure I.4 : Extraction du chitosane

I-2-3-2. Propriétés du chitosane

✚ **Degré de Désacétylation (DD):** le degré de désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane. Au cours des trente dernières années, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie IR, la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple reste la spectroscopie

IR. Lechitosane I (sous forme de sel) correspondant à un faible degré de désacétylation DD (60 %). Il est plus désordonné que le chitosane II (forme amine libre) qui possède un fort degré de désacétylation DD (90 %).

✚ **Solubilité:** lechitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4, les groupements amines du chitosane sont protonés et le polymère chargé positivement devient soluble. En revanche il est relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition.

✚ **Viscosité :** la viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre. [22]

I-2-3-3. Applications du chitosane

Le chitosane trouve de nombreuses applications dans différents domaines en raison de ses nombreuses et diverses propriétés.

a- Agriculture

À l'heure actuelle, l'enrobage des semences par du chitosane est l'une des applications les plus utilisées en agriculture. L'utilisation de cette méthode a augmenté de 10 à 30% le rendement des cultures de blé, pois et lentilles, ce qui a mené à l'acceptation de son utilisation pour les semences de blé dans onze états des Etats-Unis.

En agronomie, l'enrobage de semences des céréales avec du chitosane leur permet de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes.

Le chitosane est un biofongicide naturel très efficace envers le *Fusarium oxysporum*, un champignon qui cause la pourriture racinaire des tomates cultivées en serre et en plein champ.

b-Traitement de l'eau et des déchets

La contamination de l'eau par des produits chimiques comme les métaux est l'un des problèmes environnementaux les plus graves en vue de ses répercussions directes sur la santé

de l'homme. Parmi les techniques utilisées pour la décontamination d'eau, on trouve l'ultrafiltration assistée par complexation (UFAC), la fixation d'ions métalliques, l'adsorption et la coagulation floculation. L'UFAC est une technique de séparation physique basée sur le transfert partiel d'un mélange en phase liquide à travers une membrane semi-perméable où la taille des polymères qui seront fixés est augmentée artificiellement en ajoutant des chaînes macromoléculaires. Les avantages de l'utilisation du chitosane en UFAC sont d'une part, l'excellente capacité de chélation de chaînes de polymères vis-à-vis de nombreux métaux, notamment ceux utilisés en industrie des traitements de surface, et d'autre part, la bonne sélectivité des séparations obtenues. Le chitosane était utilisé pour éliminer des ions métalliques et réduire les odeurs et aussi comme flocculant pour clarifier l'eau potable et l'eau des piscines.

c-Nutrition

Dans l'élaboration des aliments, il est nécessaire d'ajouter des additifs alimentaires en raison de leurs effets positifs notamment au niveau de la stabilisation et la conservation des aliments. Ces additifs assurent la qualité du produit jusqu'au moment de sa consommation en protégeant les aliments de la contamination microbienne, des phénomènes d'oxydation. La tendance mondiale de la consommation a renforcé la recherche de nouveaux produits à base de chitosane pouvant être utilisés comme, conservateur, stabilisateur ou épaississeur d'aliments.

d- Biomédical

Dans le domaine biomédical, le chitosane trouve plusieurs applications. Il est utilisé en tant que revêtement d'objets restant en contact avec le sang, comme les prothèses vasculaires ou les valves cardiaques, grâce à son hémocompatibilité qui se manifeste par son caractère antithrombogène. Comme le chitosane se transforme en oligosaccharides de glucosamine dans l'organisme, on explore son utilisation sous forme d'injection dans le genou pour stimuler la réparation du cartilage. [23]

I-2-4. Les alginates

I-2-4.1.Source :

Les alginates, sont un groupe de polysaccharides anioniques d'origine naturelle dérivés des parois cellulaires des algues brunes, notamment *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* et plusieurs souches de bactéries (*Azotobacter*, *Pseudomonas*).

Ce terme fait généralement référence à l'acide alginique et à ses sels, mais il peut également être utilisé pour tous les dérivés de l'acide alginique. Les alginates sont des biopolymères linéaires constitués de résidus d'acide 1,4-D-mannuronique (M) et 1,4 α -L-guluronique (G) disposés en homogènes (poly-G, poly-M) ou hétérogènes (MG). En ce qui concerne la matière source initiale.

L'alginiate commercial peut différer dans la composition et la séquence des blocs G et M les blocs sont bien déterminer dans la figure I.6. Le processus d'extraction à partir d'algues est simple mais une procédure en plusieurs étapes, qui commence généralement par le traitement de la matière première séchée à l'aide d'acide minéral dilué. Après une purification supplémentaire, l'acide alginique obtenu est converti en sel de sodium hydrosoluble en présence de carbonate de calcium, qui est ensuite reconverti en acide ou en sel inattendu.

L'alginiate de sodium est l'un des plus largement étudiés dans le domaine pharmaceutique et biomédical et sa monographie est incluse à la fois dans la Pharmacopée européenne et aux États-Unis [24].

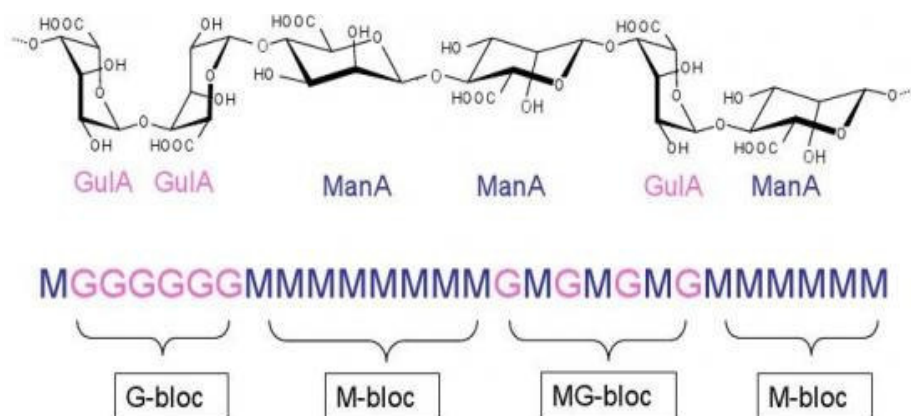


Figure I.5 : Composition et la séquence des blocs d'alginate.

I-2-4-2. Propriétés des alginates

✚ L'alginiate de sodium, comme tous les sels d'alginiate monovalents, est soluble dans l'eau pour des valeurs de force ionique faibles. La viscosité d'une solution d'alginiate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la

flexibilité des chaînes. Une augmentation de la masse molaire d'un alginat implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginat, ce qui peut être bénéfique pour plusieurs applications dans l'industrie alimentaire ou les impressions textiles. [25]

I-2-4-3 Applications des alginates

Les alginates sont employés dans de nombreux domaines. Ces propriétés sont utilisées dans de nombreuses industries et notamment dans

- a- Le textile** : l'alginat donne la rhéologie souhaitée pour les pâtes et teintures. L'imprimerie les emploie dans les encres pour en améliorer la viscosité mais également dans les livres où ils possèdent des propriétés anti-graisse, augmentent la résistance à l'huile, la prise d'encre et l'imprimabilité.
- b- L'industrie alimentaire** : est un gros consommateur d'alginates pour des emplois variés. Les additifs alimentaires sont les suivants : l'acide alginique E400, l'alginat de sodium E401, l'alginat de potassium E402, l'alginat d'ammonium E403, l'alginat de calcium E404 et l'alginat de propylèneglycol E405. Ils sont retrouvés dans les laits gélifiés en vue de la préparation de desserts lactés, dans les gelées alimentaires pour leurs propriétés gélifiantes. Les glaces et les yaourts contiennent également de l'alginat pour ce phénomène est notamment trouvé dans les jus de fruits. Les aliments reconstitués sont également utilisateurs d'alginates pour leur grande capacité de gélification, leur stabilité à la chaleur et leur maniabilité qui permettent de former le produit final facilement. Dans la bière, l'alginat permet de maintenir un taux de mousse suffisant.
- c- Le milieu médical** : fait aussi partie des consommateurs d'alginates. Des inserts oculaires ont été mis au point à base d'alginat. Ils sont constitués d'un réservoir central chargé en pilocarpine dans une matrice d'acide alginique : ce sont les Ocusert®. Ces implants permettent le traitement du glaucome.
- d- Le domaine du remplissage vasculaire** utilise l'alginat comme modificateur de la viscosité des préparations.
- e- Les chirurgiens-dentistes** se servent de l'alginat pour effectuer des moulages dentaires en vue de la prise d'empreintes.
- f- Les produits de beauté** Les propriétés adoucissantes, filmogènes, hydratantes font des alginates de bons composés pour., ils ont la capacité à former des préparations qui s'étalent bien sur la peau et sont agréables au toucher.

g- La cuisine moderne ((cuisine moléculaire)) s'est inspirée des différentes applications déjà connues des alginates afin de les appliquer dans son domaine. [26]

I.3. les ferrites magnétiques

I.3.1. La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral $MgAl_2O_4$ de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishi kawa [27]. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle, de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n°227 dans les tables Internationales) et de formule chimique MFe_2O_4 ou M est un ion métallique divalent (Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}). Les ions oxygénés dont les dimensions sont relativement grands, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

La maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes (Figure I.8). Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

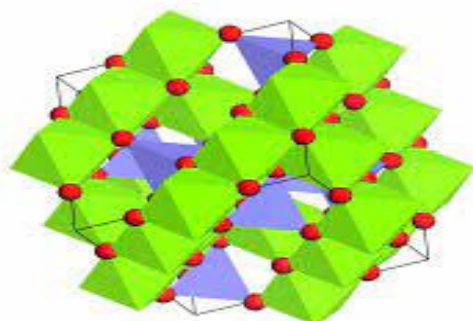


Figure I.6 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

I.3.2. Spinelles directs et inverses

Les spinelles (Figure I.9) contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Lorsque le

cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $ZnFe_2O_4$ (Figure I.10). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse » (Figure I.11).

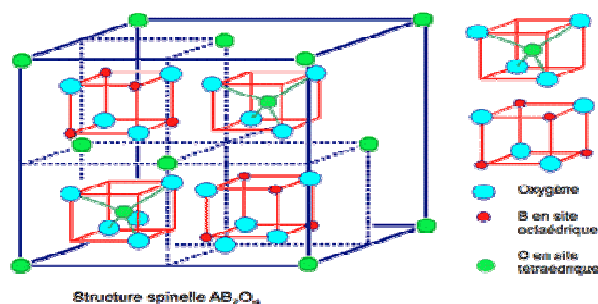


Figure I.7 : Structure spinelle

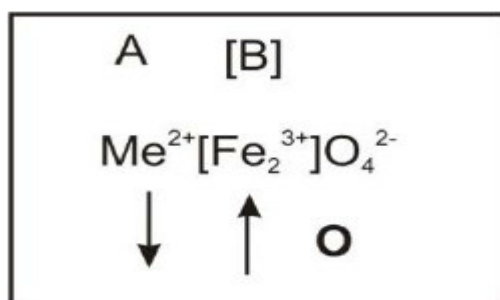


Figure I.8 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normal [28]

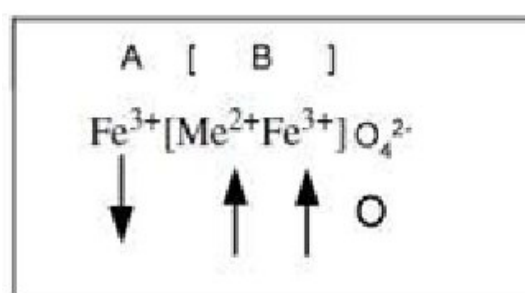


Figure I.9 : Distribution de cation en ferrites à spinelle inverse [28].

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

Tableau I.2 : Données cristallographiques des ferrites de cobalt [29].

Données cristallographique

System cristallin	cubique à faces centrées
Groupe spatial Fd- 3m	
Paramètre de maille	0.8392
Distance entre les premiers voisins A et B r_{BB}= 0.2962 r_{AA}= 0.3625	r_{AB}=0.3473

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



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

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

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

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

I.4. Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux

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

2015, R. Srivastava et ses collaborateurs [30] ont été intéressés par l'étude des caractéristiques d'adsorption de la nano-magnésio ferrite (n-MgFe₂O₄) pour l'élimination des ions Co (II) d'une solution aqueuse. N- MgFe₂O₄ a été synthétisé par la méthode de précipitation. XRD de particules synthétisées révèle la formation de n-MgFe₂O₄ monophasé nanoparticules. TEM

confirme la formation d'une granulométrie comprise entre 25 et 35 nm. Les analyses AFM et SEM prennent également en charge le résultat TEM. La surface BET des nanoparticules a été déterminée à $53,83 \text{ m}^2 / \text{g}$. L'adsorption de Co (II) sur n-MgFe₂O₄ s'est avérée dépendante du pH et l'élimination augmentée dans l'alcaline medium. L'adsorption de Co (II) a suivi le modèle de second ordre. Des études thermodynamiques ont montré que le processus d'adsorption était endothermique et spontané. Les données d'adsorption d'équilibre ont été analysées par deux paramètres et trois paramètres isothermes. La capacité d'adsorption de Langmuir a été déterminée comme étant $67,41 \text{ mg} / \text{g}$. Le test du chicarré, les écarts types et la somme des carrés des erreurs (SSE) ont été évalués. Pour trouver le meilleur modèle d'isotherme. Des tests de désorption et de réutilisation suggèrent que le n-MgFe₂O₄ peut être utilisé efficacement jusqu'à trois cycles d'adsorption – désorption. Les résultats de la présente étude suggèrent que n-MgFe₂O₄ est très efficace pour l'adsorption des ions Co (II).

En 2015, Z Xue et ses collaborateurs [31] ont préparés le BiFeO₃ à partir des particules (BFO) par une méthode hydrothermale simple, ensuite ce dernier a été caractérisé. Le BFO était pur avec des pores de distribution granulométrique. La tétracycline a été choisie comme polluant modèle dans cette étude. La valeur du pH était un facteur important influençant l'efficacité de la dégradation. La mesure du carbone organique total (COT) a été soulignée comme un standard potentiel pour évaluer l'efficacité de dégradation photocatalytique par lumière visible. Le procédé photo-Fenton a montré une efficacité de dégradation bien meilleure et une plage adaptative de pH plus large que la photocatalyse ou le procédé Fenton uniquement. Les concentrations optimales de COT résiduel des processus de photocatalyse, de Fenton et de photo-Fenton étaient de 81%, 65% et 21%. Il a été démontré que le BFO avait une excellente stabilité et une excellente réutilisabilité. Une comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancés concernant l'élimination de la tétracycline (TC) a également été faite. Les résultats trouvés ont montré que le procédé photo-Fenton avait un bon potentiel pour le traitement des eaux usées contenant des antibiotiques. Il fournit une nouvelle méthode pour faire face à la pollution antibiotique.

En 2014, APredescuet A. Nicolae [32] ont synthétisé des nanocristaux de maghémite (γ -Fe₂O₃) à un diamètre moyen de 10 nm. Par la suite, un nano-composite composé de γ -Fe₂O₃ avec la résine échangeuse de cations AMBERLITE a également été synthétisée. Des produits ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques telles que la transmission par faisceau d'électrons et la microscopie par diffraction des rayons X. Ces recherches ont confirmé la formation de maghémite par synthèse et composition ultérieure. Ce dernier a montré une

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

En 2013, XYang et ses collaborateurs [33] ont conçu un procédé de réduction sélective thermique-gel facile pour la préparation de nano composite magnétique Ba-ferrite / microfibres creuses de fer. Le nano composite Ba-ferrite / -iron. des microfibres ont été obtenues après la réduction du Ba-ferrite / $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ tel que préparémicrofibres à $375\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h. SEM et TEM ont révélé que les microfibres nano composites Ba-ferrite / fer étaient construit par des particules en forme de plaque et sphériques avec une structure creuse. Expériences d'élimination de colorant démontrent que la combinaison de Ba-ferrite et de fer peut conduire à un taux d'élimination très important de bleu de méthyle à partir de la solution aqueuse. Cette performance d'élimination peut être attribuée à la structure du nanocomposite synthétisé, le transfert d'électrons particulier et l'adsorption. Les microfibres creuses peuvent fournir une plate-forme spatiale 1D multifonctionnelle pour l'élimination des colorants et en perspectives d'autres molécules d'après les auteurs de l'article.

Chapitre II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1.Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir les moyens matériels et méthodes mis en œuvre au laboratoire, en indiquant les produits chimiques, la verrerie et les techniques analytiques employées durant cette étude. La présente étude s'inscrit dans le cadre d'élaboration de nouveaux matériaux à base de biopolymères et de ferrites magnétiques employés dans l'élimination des polluants émergents à partir des eaux.

La démarche expérimentale adoptée consiste à préparer un biosorbant magnétique à base d'alginate, chitosane et de cobalt ferrite sous deux formes différentes à savoir : billes hybrides et billes macroporeuses.

Dans la partie caractérisation, nous décrivons les méthodes et quelques protocoles utilisés pour accomplir cette tâche. Cette caractérisation vise à déterminer les propriétés intrinsèques des matériaux.

Un autre volet représente les protocoles correspondants aux expériences d'adsorption en batch pour l'étude de la rétention de l'acide salicylique qui fait partie des rejets pharmaceutiques sur le matériau préparé.

II.2-Produits utilisés :

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

II.3. Préparation des adsorbants

II.3.1.Extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette : [34]

II.3.1.1. Préparation de la matière première :

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevette rouge *Aristeus antennatus*, qui a été préparés selon une étude précédente. Les carapaces sont décortiquées à température ambiante, ensuite lavées puis séchées à l'air libre.

II.3.1.2. Extraction de la chitine :

Les fragments obtenus ont été séchés à 100°C pendant 24h puis broyés et triés sur des tamis afin de les séparer en plusieurs tailles.

L'extraction chimique consiste en une déminéralisation acide et unedéprotéinisation basique.

II.3.1.2.1. Déminéralisation

La déminéralisation a été effectuée en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1.5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1h à température ambiante en utilisant une hotte. La réaction produit un violent dégagement de gaz

carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert, le montage expérimental est représenté par la figure II.1.

Le contenu a été ensuite filtré sur papier Whatman, rincé abondamment à l'eau distillée et enfin séché dans une étuve à 60°C pendant 24h, la figure II.1 représente déminéralisation des carapaces



Figure II.1 : déminéralisation des carapaces

II.3.1.2.2. Déprotéinisation :

Le produit résultant de la déminéralisation a été pesé. Une masse de l'ordre de 16.36g a été introduite dans un flacon en pyrex dans lequel, il a été ajouté un volume d'une solution de soude (1.25M) (1 :10) (m : v). la solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux à une température de 90°C pendant 18h. Le montage expérimental est représenté par la figure II.2.

Le contenu du flacon a été de nouveau filtré et rincé abondamment avec l'eau distillée.

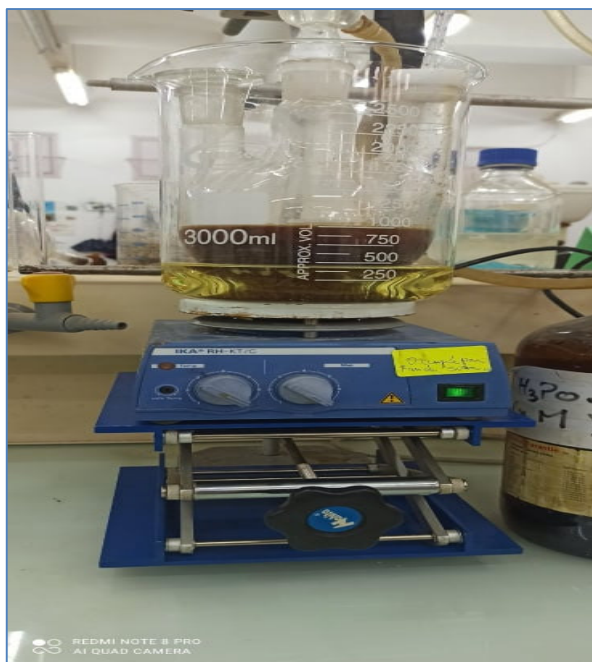


Figure. II.2. Montage expérimental

II.3.1.2.3. Blanchiment :

Quand l'eau de rinçage n'est plus colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour blanchir le produit obtenu. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles, puis le contenu du flacon a été à nouveau rincé abondamment à l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité. Le filtrat a été transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à $50^{\circ}C$ pendant 24h. Après séchage le produit a été broyé et pesé (figure II.3). Le nouveau poids de la coupelle, contenant le produit sec, permet de réduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$R_m \% = (m_f / m_i) * 100$$

Avec:

R_m : le rendement massique en pourcentage.

m_i : la masse avant le séchage.

m_f : la masse du filtrat après le séchage.

II.3.1.3. Préparation du chitosane :

La masse de la chitine a été trouvée de l'ordre de 16.36g, elle a été traitée par la suite avec une solution de soude (50%) de volume égal à 163.6ml, la solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 24h à 100°C. Au terme de la réaction, la solution a été filtrée, le chitosane retenu a été lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité, ensuite il a été rincé avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 80°C pendant 24h, le chitosane a été broyé et pesé. La figure II.3 ci-dessous montre la quantité trouvée.



Figure II.3 Chitosane obtenu après le séchage.

II.3.2. Synthèse du cobalt ferrite CoFe_2O_4

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [35]:

Un mélange de 12.9g de CoCl_2 et de 25.34g de $(\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O})$ a été solubilisé dans 100ml d'eau distillée, le pH a été ajusté en utilisant une solution de NaOH (9M) pour maintenir un pH égal à 9. La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2 heures. La figure II.5 représente le montage expérimental. Le précipité a été récupéré par centrifugation ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à l'observation de la ré-dissolution partielle. Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C puis broyé.



Figure II.4 : Solution de $\text{CoCl}_2 + (\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O})$ **Figure II. 5 :** Montage expérimental.

II.3.3 Préparation des billes d'alginate seules

Des billes d'alginate parents sont préparées en mélangeant 3g de poudre d'alginate et 84ml d'eau distillée ; le mélange est mis goutte à goutte dans une solution de CaCl_2 de concentration 0.2M sous une faible agitation et une température constante [36]. Les figures II.6 et II.7 représente les billes d'alginate humides et sèches



Figure II.6 billes d'alginate humides **Figure II.7:** Billes d'alginate après séchage

II.3.4 Préparation des billes hybrides (alginate /Chitosane/ CoFerrite)

Les billes hybrides (alginate /Chitosane /Cobalt Ferrite) sont préparées en se basant sur la méthode de gélification ionique :

1g de cobalt ferrite est ajoutée à 100ml d'eau distillée ; cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène ; 1g d'alginate de sodium est ensuite ajouté progressivement dans cette suspension sous une agitation magnétique.

0.25 g de chitosane est mise sous agitation avec 12ml d'eau distillée ; la réaction de dissolution est réalisée par l'ajout de 0.4 ml d'acide acétique ; cette dernière est ajoutée progressivement au mélange préparé précédemment sous une agitation magnétique. Le mélange est ensuite introduit goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans la solution de CaCl_2 (0.2M) afin de produire les billes hybrides. Les billes hybrides de rapport CoFe/Alginate/chitosane 1 à 4 ont été préparées en faisant varier la masse de cobalt ferrite [37]. Les billes hybrides humides et sèches sont bien présent dans les figure II.8et II.9



Figure II.8 .Billes hybrides humides **Figure II 9**. Billes après le séchage

II.3.5.Préparation des billes macroporeuses (alginate /Chitosane/Cobalt ferrite)

Les billes macroporeuses d'alginate /Chitosane/ Cobalt ferrite ont été synthétisées par dissolution de carbonate de calcium dans les billes. Les suspensions d'un mélange alginate ,Chitosane, CoFe_2O_4 et CaCO_3 (w/w/w=1/0.25/1/1) sont agitées et introduites dans la solution de CaCl_2 (0.2 M) pour obtenir les billes composites alginate/Chitosane/ CoFe_2O_4 / CaCO_3 .

Les billes obtenues sont ensuite placées dans une solution d' HCl (0.5M) pendant 30min et les pores sont créés au moment de la dissolution du CaCO_3 par HCl . Pour renforcer la structure des

billes poreuses, après la création de la macroporosité, les billes sont replacées dans la solution de réticulant correspondant (CaCl_2).comme dans la figure II.10



Figure II.10 : Billes macroporeuses (alginate/Chitosane/cobalt ferrite)

II.4.Caractérisation des adsorbants

II.4.1. Calcul du diamètre

Le changement des dimensions des billes d'alginate a été caractérisé par la détermination des diamètres des billes humides (hydrogel) et séchées à l'air libre (xérogel) par analyse statistique sur plusieurs échantillons.

II.4.2 -calcul du pourcentage d'eau

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

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

Où : W_w et W_d sont respectivement les poids en (g) de la bille humide et sèche.

II.4.3. détermination du pH de point zéro charge (pHpzc)

Notre travail a été déterminé par titrage potentiométrique [38] :

Le titrage a été réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO_3 (0.01M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01M). La solution à titrer (100ml d'eau distillée contenant l'adsorbant) est dosée par HNO_3

ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre de marque INOLAB pH level 1. Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface ϕ_s selon l'équation suivante :

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

Où les paramètres suivant représentent :

ϕ_s : Charge de surface en mol.g⁻¹

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

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

m : prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base, les équations suivantes sont utilisées :

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

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

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

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

II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) est basé sur l'adsorption résultant de phénomènes de vibration et de relation des molécules. Une molécule ne peut absorber un rayonnement infrarouge et entrer en résonance vibrationnelle que si son moment

dipolaire peut varier. Les spectres d'adsorption FTIR permettent ainsi de déterminer à la fois la nature des liaisons chimiques composant une molécule et sa structure moléculaire [40].

Les spectres FTIR ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO 4200 en utilisant des pastilles de KBr.

II.4.5. Diffractomètre Rayons X (DRX) :

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

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

II.5. Application à l'adsorption

II.5.2.2. Mise en forme des adsorbants

Afin de bien mener cette étude plusieurs essais d'adsorption ont été effectués sur l'adsorbant (alginate/Chitosane / cobalt), forme de billes hybrides et macroporeuses.

II.6. Essais d'adsorption

La détermination des concentrations du polluant émergent est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type « SHIMADZU UV SEPECTROPHOTOMETER, UV-1800 ». Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l=1$ cm). La capacité d'adsorption de l'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{w} \dots\dots\dots [II.4]$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g),

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement,

V : Volume de la solution (L) et w est la masse de l'adsorbant en g.

II.6.1. Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.6.1.1. Effet du temps :

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à un pH égal à 5.20 et à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 20mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 μm de marque Sertorius. Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde appropriée. Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.3.

Tableau II.1. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	[5min à 24h]
Ph	5.20

II.6.1.2. Effet de masse de l'adsorbant

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de l'adsorbant de 5 jusqu'à 100 mg, en utilisant un volume de 10 mL de solution de l'acide salicylique de concentration initiale égale à 10 mg/L. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.4

Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 100]
Temps d'agitation (h)	1h30min
pH	5.20

II.6.1.3. Effet de pH

Le pH de chacune des solutions est ajustée par une solution 0,1 N de NaOH ou bien de 0,1 N de HCl à l'aide d'un pH mètre de marque (MARTINI ; Mi 151). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 12. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.5

Tableau II.3. Conditions opératoires utilisées pour l'effet de pH

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	1h30min
pH	[2 à12]

II.6.1.4.Effet de la concentration initiale

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les concentrations initiales de l'acide salicylique de 10 à 100 mg/L en utilisant un volume de 10 mL de solution et une masse de 5 mg. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.6.

Tableau II.4 Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale

C_0 (mg /L)	[10 ; 100]
V (ML)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	1h.30min
pH	5.20

II.6.2.Adsorption-désorption :

L'adsorption/désorption. Ce processus est caractéristique deux méthode de la nature chimique dépend beaucoup de l'état de la surface. (La porosité).

Dans notre essais sur ce processus nous avons préparé une solution de l'acide salicylique de 10 ml avec une concentration de 40mg/l et de 5mg des billes macroporeuses comme adsorbant en utilisant un secoueur pendant 90min (la technique d'adsorption).avec un pH de 6et dans une températures ambiante.

Après 90 min nous doit filtrez l'adsorbant (les billes macroporeuses) pour mettre dans une solution de acide nitrique de 0.2M dans le but de désorption (2eme technique) de l'acide salicylique qui déjà adsorbé dans la 1^{er} technique

A l'aide de l'UV visible on mesure l'absorbance après chaque technique afin de déterminer la concentration adsorbée et la quantité adsorbé dans l'adsorption et la désorption.

Une fois l'absorbance diminué ce processus va terminée

II.7. Modélisation de la cinétique

a- Le modèle de pseudo-premier-ordre

La vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de Lagergren(*Lagergren, 1898*) sous la forme

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots (II.5)$$

Où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption du premier ordre; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t ; t (min) est le temps de contact. Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$. L'équation devient:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (II.6)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots (II.7)$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés. En traçant

$\ln (q_e - q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation :

$$A = \log I/I_0 = -\log(T) = \epsilon l c$$

b- Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle est donné par l'expression suivante (*Ho et McKay, 1999*).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{Eq(II.8)}$$

Où

k_2 (g/mg.mn) est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre; q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ; q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre; t (mn) est le temps de contact. Après intégration on obtient:

$$q_t = \left(\frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \dots \dots \dots \text{Eq(II.9)}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) * t \dots \dots \dots \text{Eq10}$$

La quantité adsorbée q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peut être trouvés. En traçant $t/q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale.

Le graphe de $t/q_t = f(t)$ devrait donner une droite où K_2 et q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement. À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2 * Q_e$ exprimée en mg/g.mn

II.8. Etude des isothermes d'adsorption

a- Modèle de Langmuir

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau Adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de Molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les Molécules adsorbées) (*Langmuir, 1918*). [41]

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots \text{Eq (III1)}$$

Où

q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); q_m représente la capacité Maximale d'adsorption (mg/g); C_e la concentration à l'équilibre (mg/L); K_L la constante D'équilibre ou de Langmuir, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption (L/mg

b- Modèle de Freundlich

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, Fonction de la chaleur d'adsorption. la densité des sites varie également exponentiellement. le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique (*freundlich, 1906*). [42] ce modèle est décrit par la formule empirique suivante:

$$q = K_F C^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq(II12)}$$

Où Q et C ont les mêmes définitions que ci-dessus; K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich en relation avec la température, le pH, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant; K_F est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant; $1/n$ indique l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption est favorable alors n est supérieur à 1.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 Préparation des adsorbants :

Pour cette étude, nous avons préparé des billes hybrides et macroporeuses à base de Cobalt ferrite, chitosane, et d'alginate. Les adsorbants synthétisés sont présentés sur la figure III.1

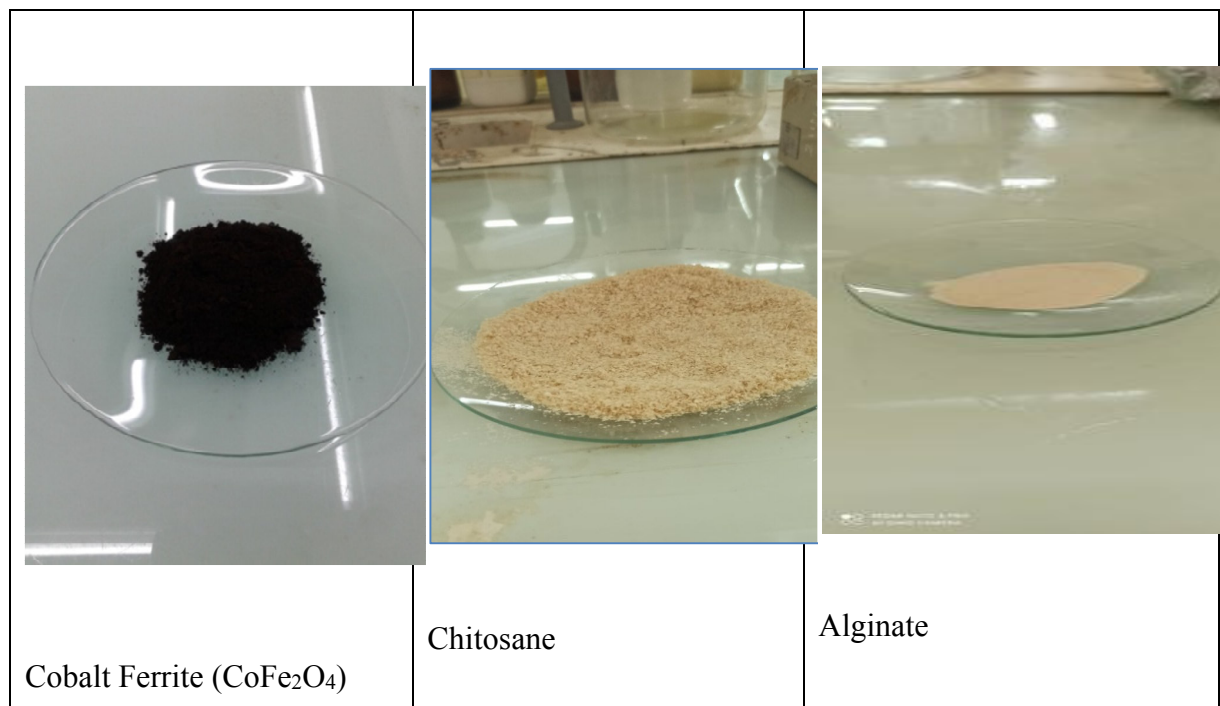


Figure III.1 : les adsorbants synthétisés.

Les billes préparées dans notre étude sont représentées sur la figure III.2.

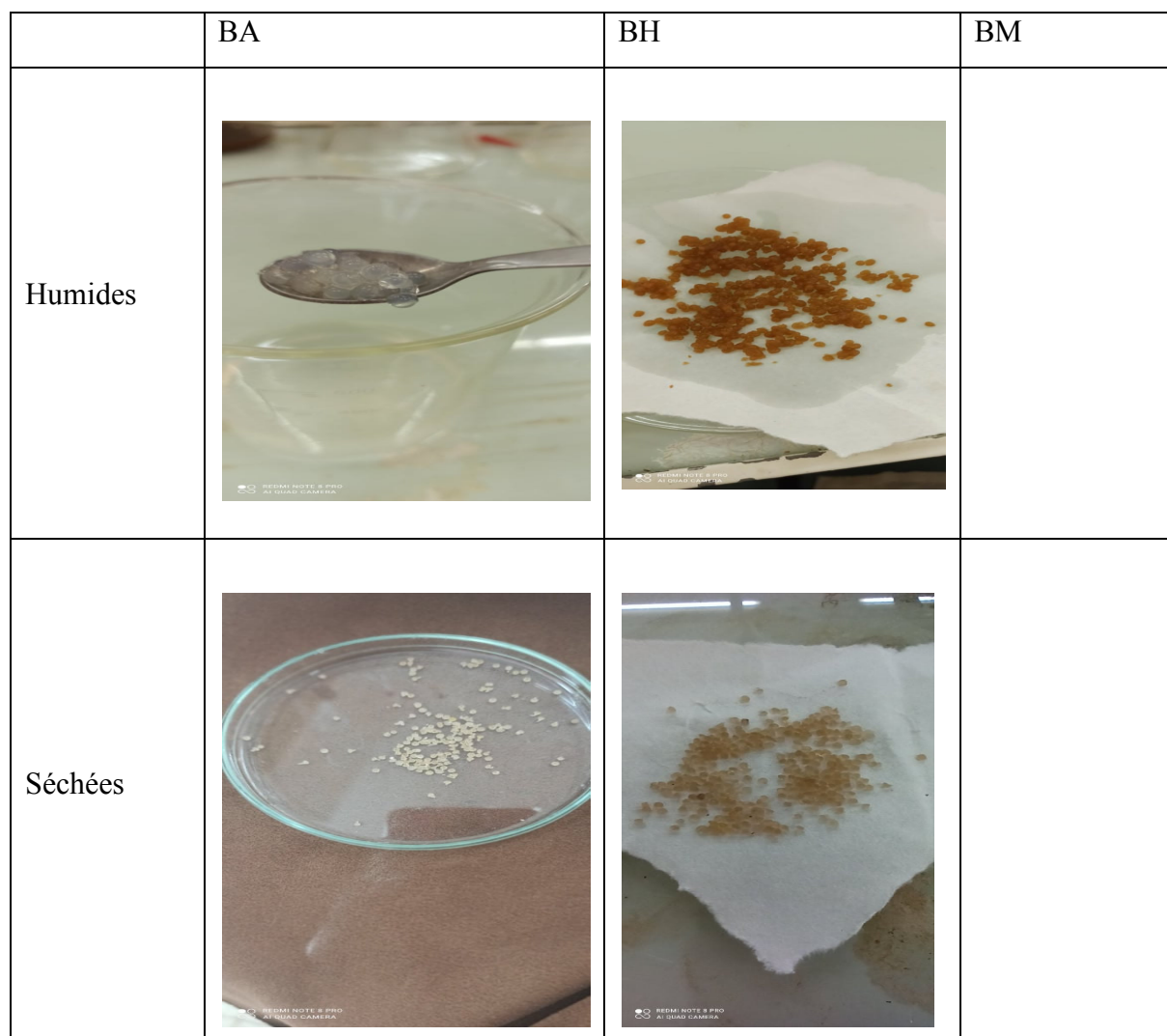


Figure III.2 : Billes synthétisées

Le rendement massique du chitosane extrait dans notre étude est de 14.12%.

III-2 Caractérisation des billes

III-2-1 Calcul du diamètre : le diamètre des billes séchées est calculé avec un papier millimétré, les résultats sont placés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : diamètre des billes.

	BA	BH	BM
Diamètre moyen des billes séchées (mm)	1	0.9	0.8

Dans ce cas le diamètre des billes dépend de l'état physique des billes

III-2-2 calcul du pourcentage d'eau

Les résultats du pourcentage d'eau des différentes billes préparées sont représentés sur le tableau III.2 ci-dessous :

Tableau III.2 : pourcentage d'eau des billes

Les billes	BH	BM
Masse des billes humides (g)	0.06	0.04
Masse des billes séchées (g)	0.009	0.005
Pourcentage d'eau (%)	85.0	88.0

III-2-3. pH isoélectrique pH_{pzc}

Le point de charge nulle pH_{pzc} c'est le paramètre qui correspond au changement du pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Les figures III.3 et III.4 présentent la variation du potentiel Zeta en fonction de différents pH étudié pour les billes macroporeuses et les billes hybrides.

a- Les billes macroporeuses

-Le pH_{pzc} pour les billes macroporeuses (alginate/chitosane/ $CoFe_2O_4$) a été trouvé dans un intervalle [7.37 à 9.86].

- Pour des valeurs de $pH < 7.37$ la surface de l'adsorbant est chargée positivement.

-Pour des valeurs de $\text{pH} > 9.86$ la surface de l'adsorbant est chargée négativement.

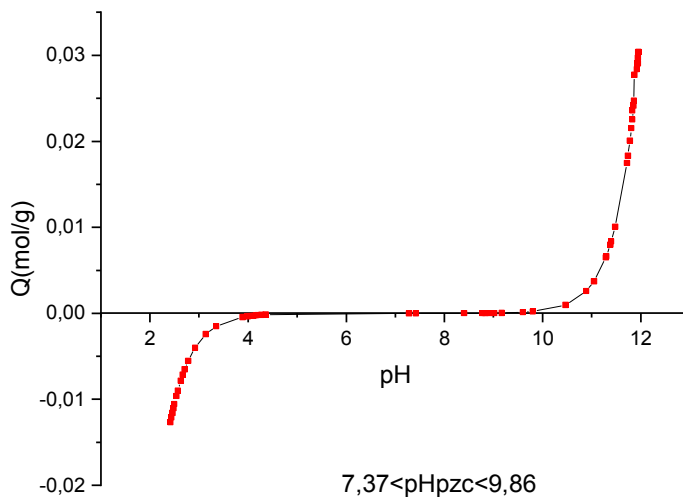


Figure III.3. Détermination du point de charge nulle des billes macroporeuses.

b -Les billes hybrides

-Le pH isoélectrique pour l'adsorbant les billes hybrides a été trouvées dans l'intervalle [3.74 à 9.90].

- Pour des valeurs de $\text{pH} < 3.74$ la surface de l'adsorbant est chargée négativement.

-Pour des valeurs de $\text{pH} > 9.90$ la surface de l'adsorbant est chargée positivement.

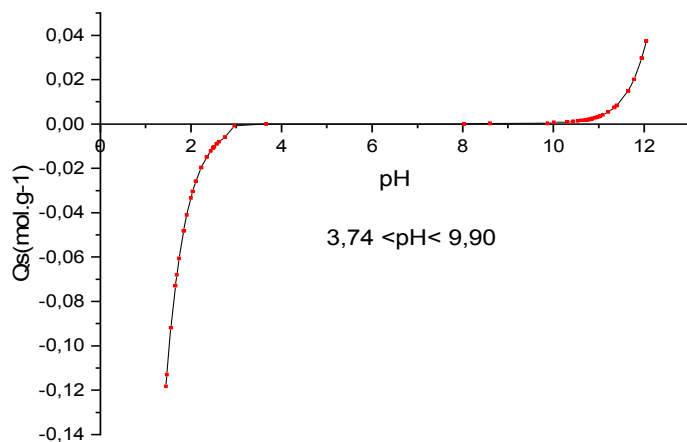


Figure III.4.Détermination du point de charge nulle des billes hybrides.

III-2-4-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

▪ Spectre FTIR du chitosane :

La figure III.5 représente le spectre FTIR du chitosane. Les bandes caractéristiques sont les suivantes :

- 3415.70 cm^{-1} et $3269.\text{ cm}^{-1}$: bande d'intensité moyenne caractéristique des groupementsNH et OH respectivement.
- 2916.17 et 2881.45 cm^{-1} : bandes caractéristiques d'élongation des groupements CH_3 .
- $1563.\text{ cm}^{-1}$: bande moyenne caractéristique des liaisons NH_2 .
- 1382.87 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-H.
- 1070.6 cm^{-1} : bande caractéristique des groupementsC-O-C.
- $1029.\text{ cm}^{-1}$: bande caractéristique des vibrationsC-N.
- 692.40 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration de déformation de la liaison N-H.

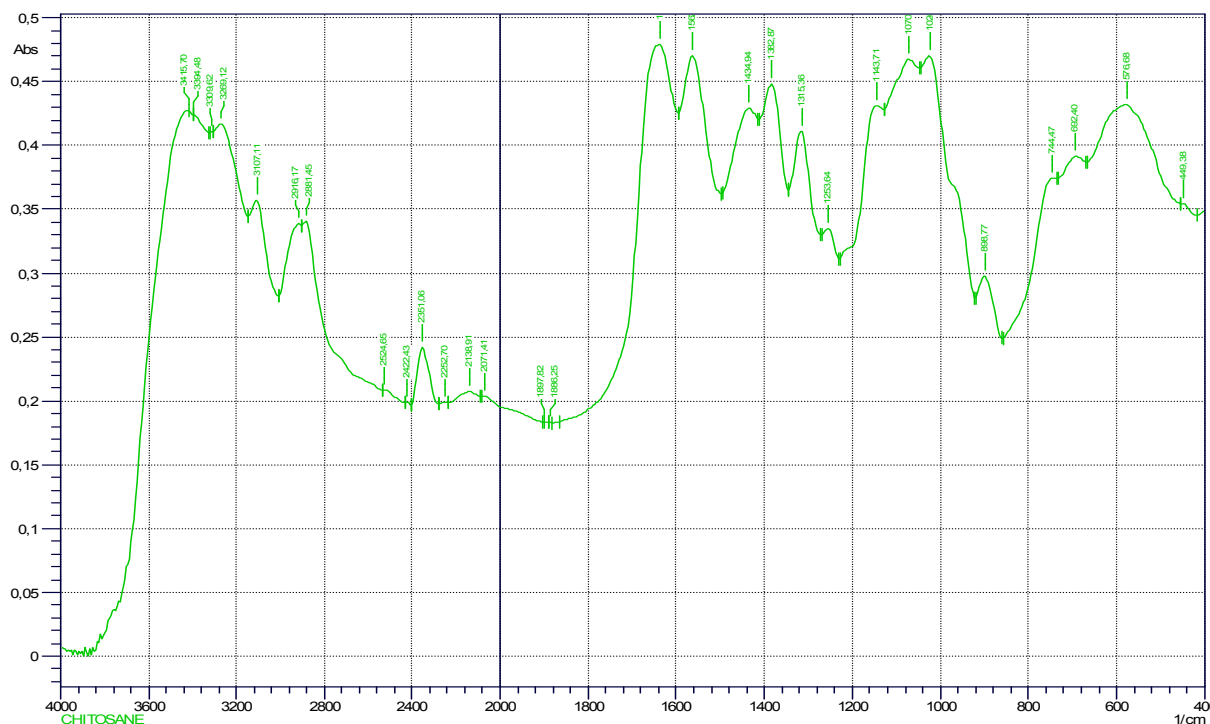


Figure III.5: Spectre infrarouge du chitosane.

▪ Spectre FTIR de l'alginate de sodium:

Le spectre infrarouge d'alginate est présenté sur la figure III.6, les bandes caractéristiques sont :

- 3417.63 cm^{-1} : une large bande caractéristique des groupements O-H
- 2931.60 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements carboxylique C=O asymétrique.
- 1417.58 cm^{-1} : Combinaison des vibrations de d'élongation symétrique O-C-O et des vibrations de déformation C-OH .
- 1319.22 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-C-H et O-C-H
- 1128.26 cm^{-1} : bande caractéristique de vibrations d'élongations des groupements C-O.
- 1027.99 cm^{-1} : bande caractéristique de vibrations d'élongations des liaisons C-O et C-C.
- 945.05 cm^{-1} et 813.90 cm^{-1} sont des vibrations typiques des acides uroniques[42]

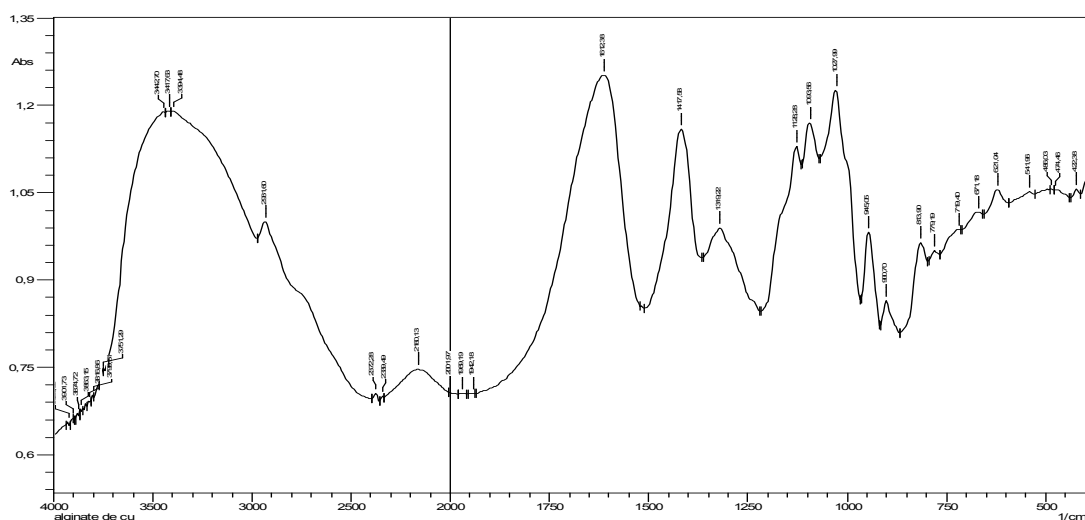


Figure III.6: Spectre infrarouge d'alginate.

▪ **Spectre FTIR du Cobalt ferrite :**

La figure III.7 présente le spectre infrarouge du cobalt ferrite. Le pic localisé à $669,25 \text{ cm}^{-1}$ correspond au mode vibrationnel de Fe-O. Ce résultat a été aussi prouvé par les travaux de [43, 44].

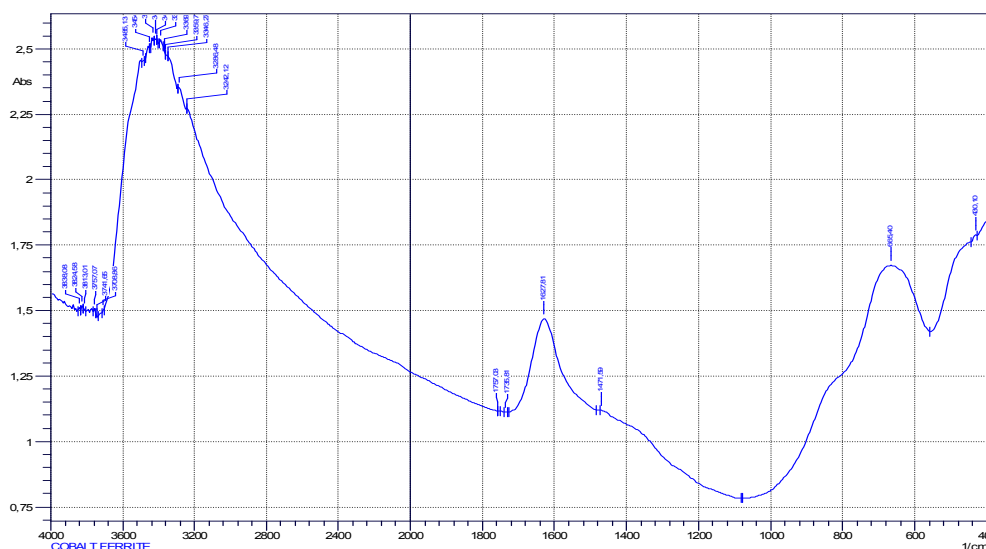


Figure III.7: Spectre infrarouge du Cobalt ferrite.

▪ **Spectre FTIR des billes hybrides et macroporeuses (alginate/chitosane/CoFe₂O₄)**
 ❖ **Billes Hybrides**

La figure III.8 présente le spectre infrarouge de billes hybrides. Les bandes caractéristiques sont:

- 3398.43cm⁻¹ : bande caractéristique d'une vibration d'élongation –OH des groupements hydroxyles et de vibration des groupements N-H.
- 2921.96 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements C-H.
- 2354.57cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements nitrile CN.
- 1600.81cm⁻¹ : bande caractéristique de la liaison N-H.
- 1421.44cm⁻¹ : bande caractéristique des liaisons hydrogène des groupements amine –NH₂ du chitosane[45].
- 1087.78cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements C-O.
- 619.11 cm⁻¹ : mode vibrationnel de Fe–O.

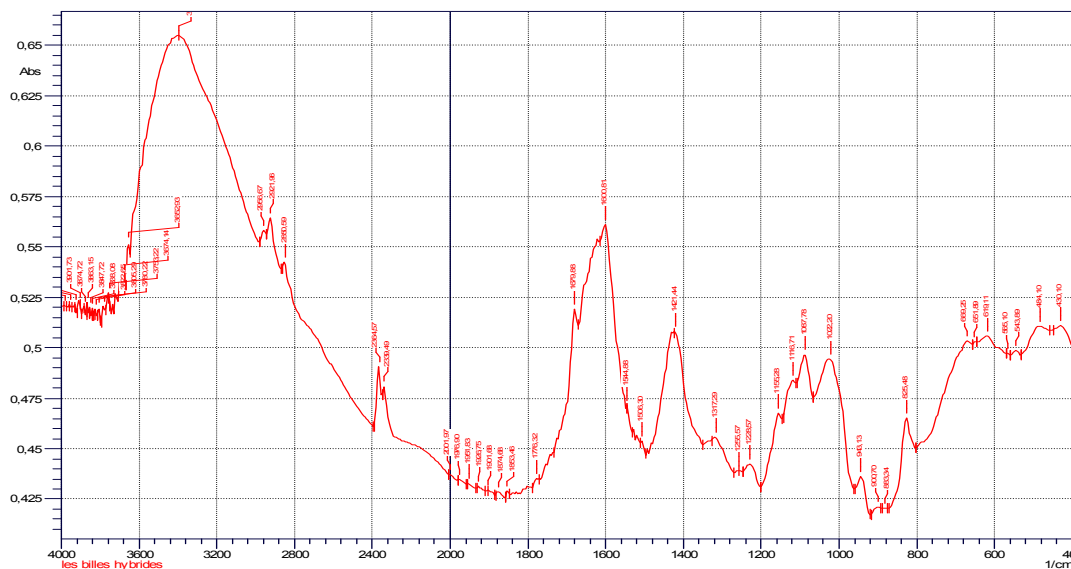


Figure III.8: Spectre infrarouge des Billes Hybrides.

❖ Billes Macroporeuses :

La figure III.9 représente le spectre infrarouge de billes macroporeuses. Les bandes caractéristiques sont :

- 3363.62 cm^{-1} : bande caractéristique d'une vibration d'élongation -OH des groupements hydroxyles et de vibration des groupements N-H.
- 1730.03 cm^{-1} : faible épaulement C-O et vibration d'élongation C-N
- 2921.96 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-H.
- 1612.38 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C=O.
- 1600.81 cm^{-1} : bande caractéristique de la liaison N-H.
- 1413.72 cm^{-1} : bande caractéristique des liaisons hydrogène des groupements amine -NH_2 du chitosane [46].
- 1029.92 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O.
- 596.04 cm^{-1} : mode vibrationnel de Fe-O.

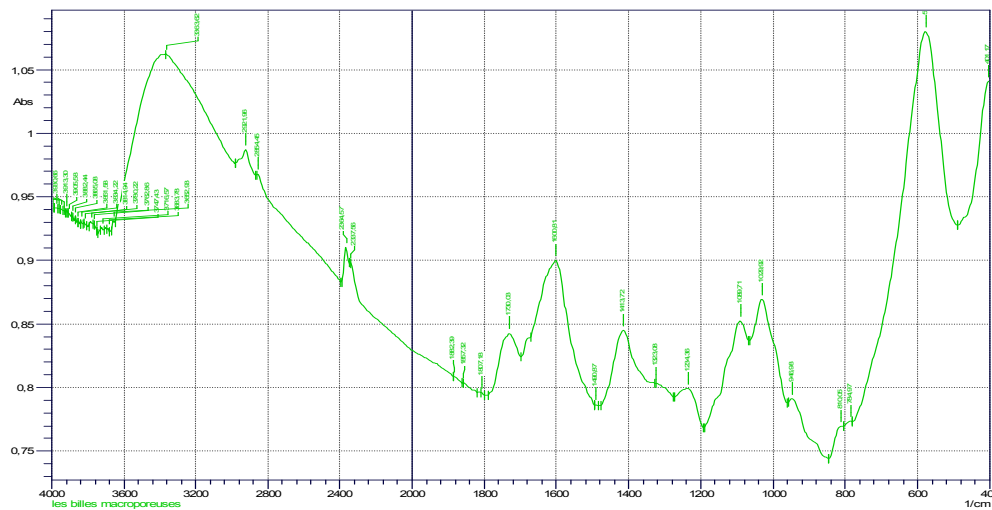


Figure III.9 : Spectre infrarouge des Billes Macroporeuses.

III.2.5. Diffractomètre Rayons X (DRX) :

La figure III.10 représente la diffractogramme de composite alginate/chitosane/cobalt ferrite, analysant ces figures, il a été remarqué que :

Les pics situés à 2 theta égale à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 sont attribués à des pics caractéristiques du cobalt ferrite. Tandis que d'autres pics de diffraction correspondent aux pics mentionnés sur le diffractogramme à savoir : le 7,6 des réflexions correspondent à des pic caractéristique d'alginate et le 9,10 des pics caractéristiques de chitosane.

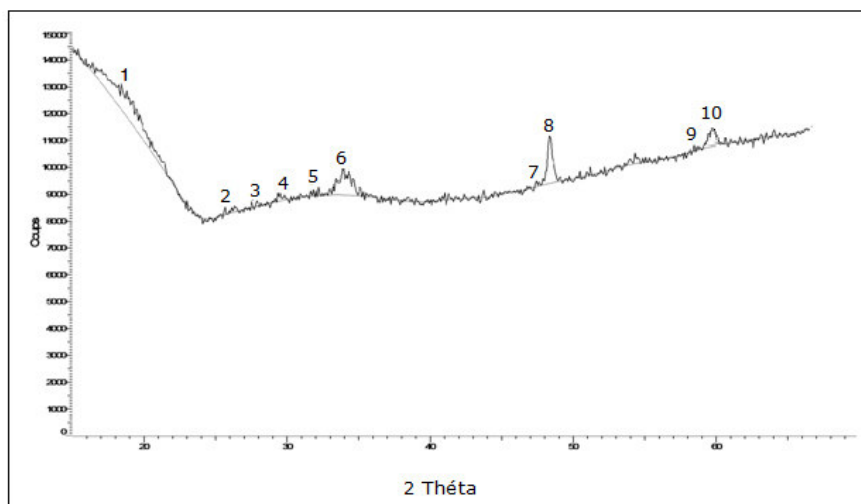


Figure III.10. Diffractogramme des rayons X d'adsorbant alginate/chitosane/cobalt ferrite

Le diffractogramme DRX du chitosane est présenté sur la figure III.11 est caractérisée par deux pics larges vers 11° et 19°.

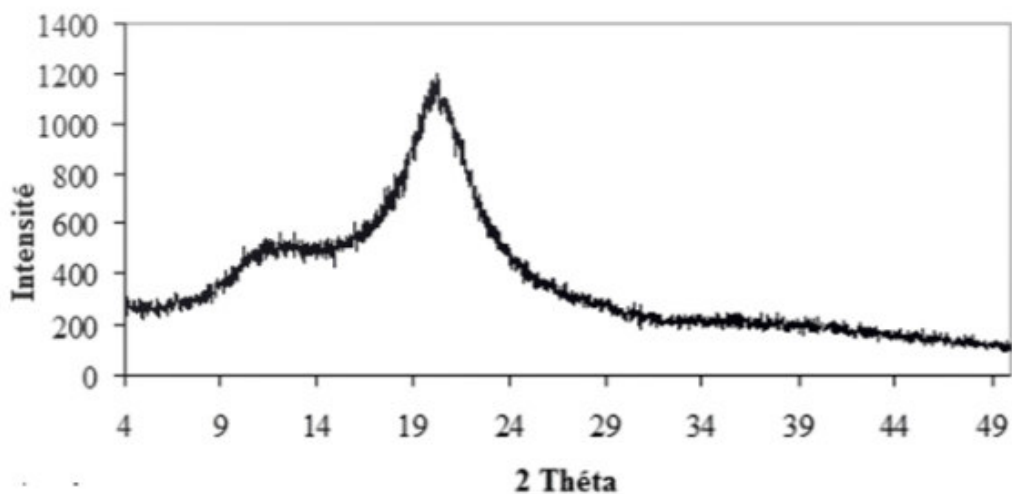


Figure III.11. **Diffractogramme des rayons X du chitosane.**

III-3-Etude de l'adsorption de l'acide salicylique sur les adsorbants synthétisés :

III-3-1. Courbe d'étalonnage

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

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 1000mg/L de l'acide salicylique, cette dernière possède un pH égal à 6. A partir de laquelle, nous avons préparé par dilution successive une série de solutions filles de concentration variée [0, 10, 15, 20, 25,30]. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde $\lambda=296$ nm. Par la suite nous avons établi des courbes d'étalonnages représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution et cela pour la détermination des différentes concentrations. La figure III.12 représente la courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.

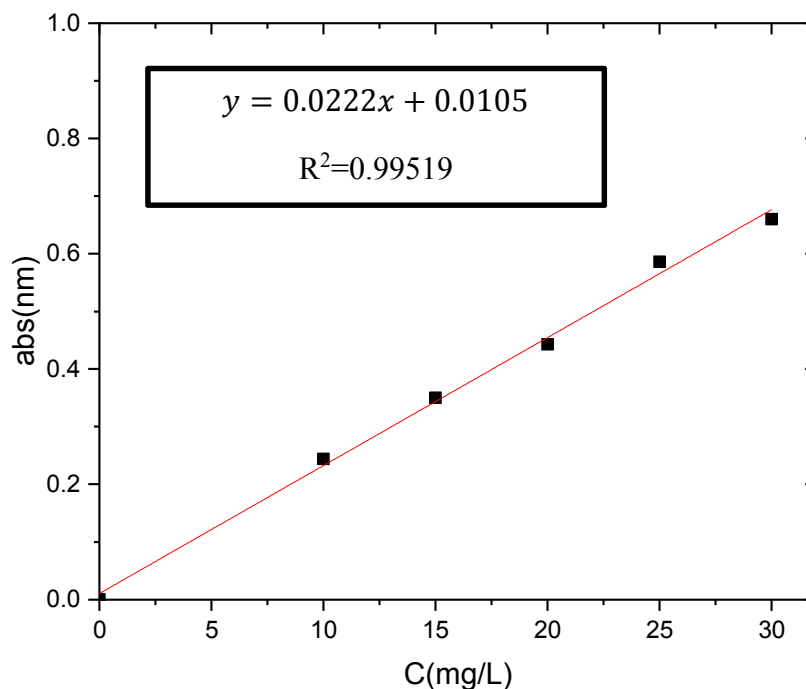


Figure III.12: Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique.

III.3. 2 Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

La détermination du temps à l'équilibre a été effectuée à, en utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 10ml. En faisant varier le temps de 5 min jusqu'à 24h, les échantillons prélevés ont été filtrés en utilisant un papier filtre de 45 μ m ainsi des mesures de l'absorbance en spectrophométrie UV-visible ont été effectuées. la figure III.13 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses (alginate /chitosane /cobalt ferrite) en fonction du temps.

D'après cette dernière, la courbe obtenue à l'issue de ces expériences a montré que la processus d'adsorption comporte deux parties bien distinctes. Durant la première partie (90min) la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 8.74mg/g et au cours de cette période une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée à partir de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente et suivie d'un palier horizontal qui

correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de (90min) avec une capacité d'adsorption de l'ordre 8.74 mg/g. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats trouvés par seffah et al [47]

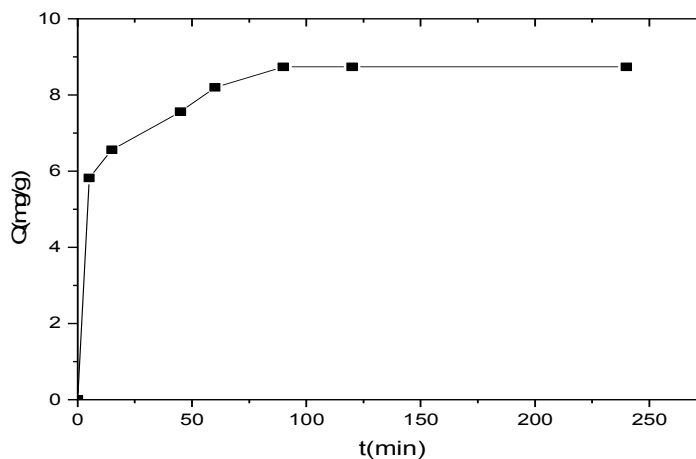


Figure III.13: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/chitosane/cobaltferrite en fonction de temps.

III.3.3. Effet de la masse

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur le l'alginate/chitosane/cobalt ferrite ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 5.20. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons de 10 mL. En prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 5 mg jusqu'à 100 mg.

La figure III.14 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant alginate/chitosane/cobalt ferrite. Analysent cette dernière, il a été constaté que la capacité d'adsorption est maximale à une valeur égale à 80 (mg/g) pour une masse de 5mg . Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente.

Ce phénomène est peut-être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption. [48]

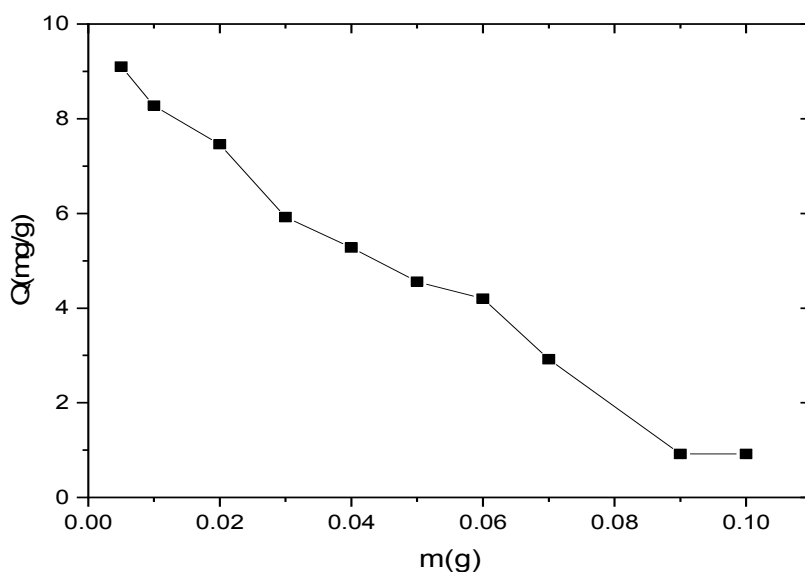


Figure III.14: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction de la masse d'adsorbant.

III.3.4 Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur l'alginate/chitosane/cobalt ferrite, ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 5.20. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 10 mL, avec une masse de 5 mg. En varient la concentration de 10 à 100mg/L.

D'après la figure III.15qui représente la variation de la capacité d'adsorption des billes macroporeuses d'alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction de l'augmentation de la concentration initiale, la figure indique que le processus d'adsorption comporte un palier bien distinct. La capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une valeur de concentration initiale de 40 mg/L et une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée de la solution à savoir 60mg/L . Ce phénomène a été observé [49]

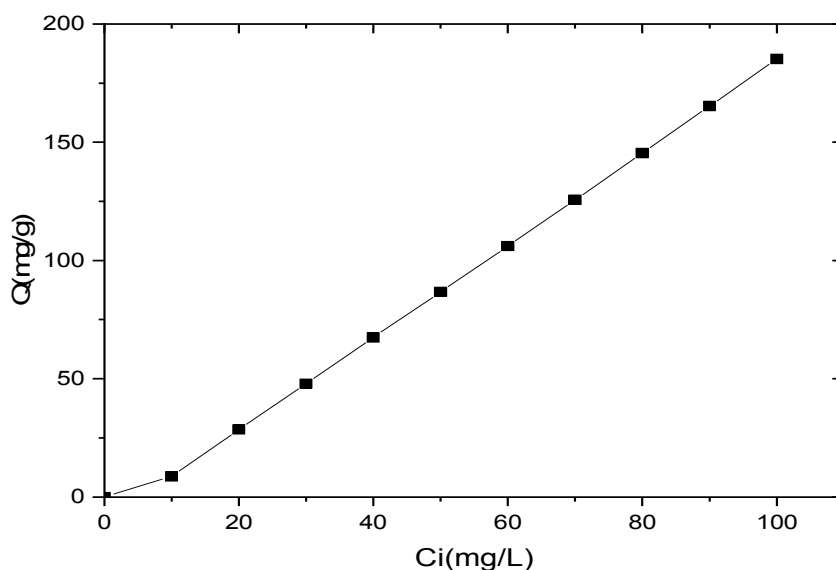


Figure III.15: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction de la concentration initiale.

III.3.5. L'effet du pH

Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses alginate/chitosane/cobalt ferrite ont été effectués à une température égale à $25C^0$, avec une masse de l'adsorbant de 5 mg. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 10 mL de capacité. En varient le pH de 2 à 12.

La figure III.16 montre la variation de la capacité d'adsorption les billes macroporeuses alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction du pH, analysant la figure, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption de l'acide salicylique lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 6 avec une capacité d'adsorption de 8,06 mg/g au-delà de cette valeur l'allure commence à voir un état d'équilibre. Cela a été remarqué aussi par les travaux de [50].

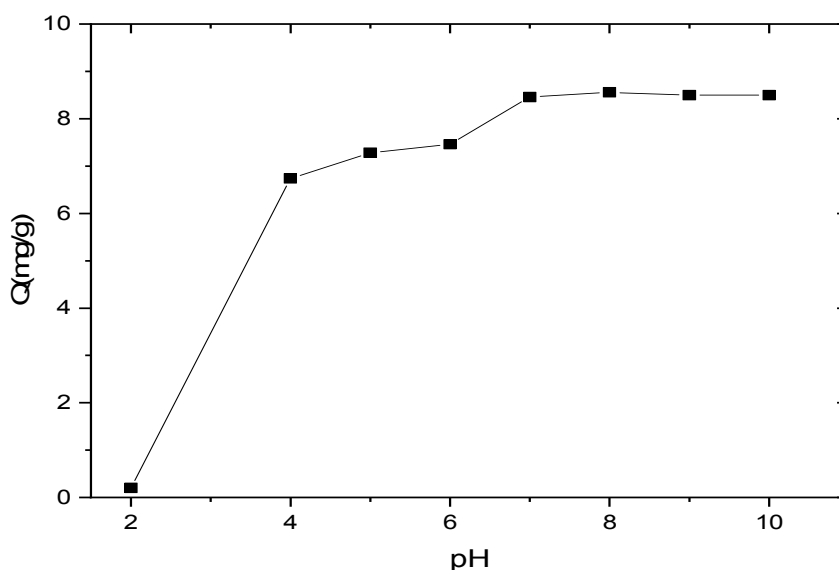


Figure III.16: Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les billes macroporeuses alginate/chitosane/cobalt ferrite en fonction du pH.

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 sur la figure III.13, 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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \dots \dots \dots (III.1)$$

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

q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g),

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

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

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par la figure III. 17

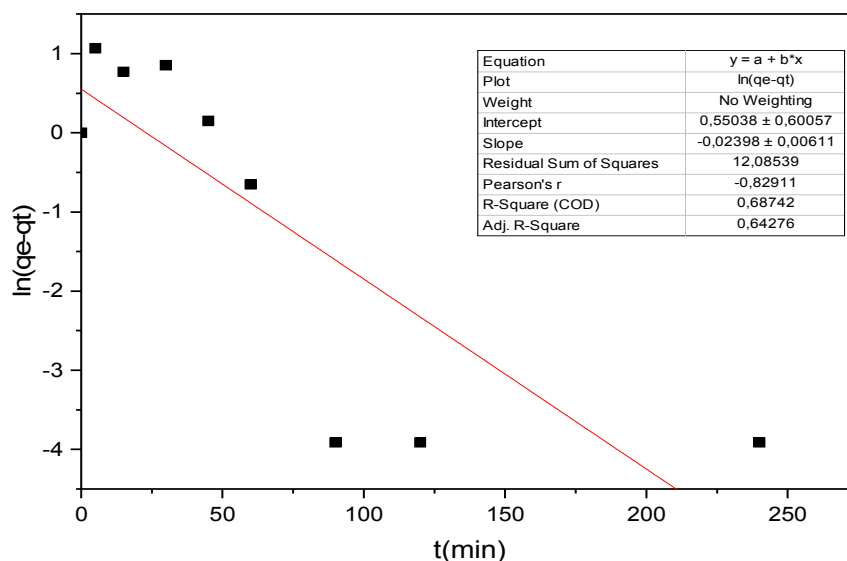


Figure III.17 :Modèle cinétique du pseudo-de premier ordre pour l’adsorption du l’acidesalicylique

III.4.2: Modèle cinétique du pseudo second ordre

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

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

Avec :

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

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

k₂: constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg¹.min⁻¹).

La figure(III.18) représente la variation de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t, si l’équation (III.2) est

vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et une ordonnée à l’origine

égale à $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$.

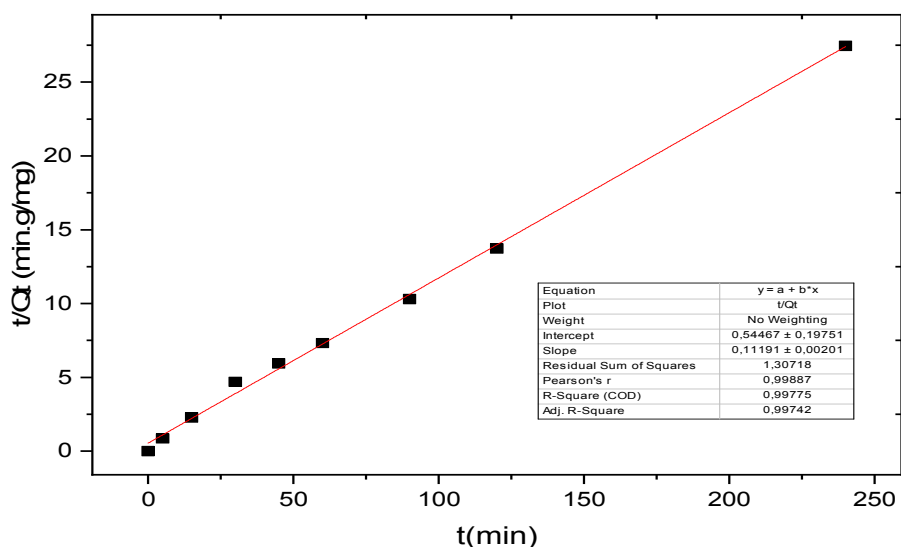


Figure III.18. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'acidesalicylique

Le tableau ci-dessous englobe les paramètres de corrélation de la régression linéaire de Pseudo premier ordre et Pseudo second ordre

Tableau III.3. Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles étudiés

Adsorbant	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	R ²	K ₁	Q _e théo (mg/g)	slope	R ²	K ₂	Q _e théo	Q _e ²
BM (Alginate/ Chitosane/ Cobaltferrite)	0,64	9,99	1,73	-0,02	0,9974	0,02	8,93	79,74

Ces modèles, nous ont permis de calculer la valeur théorique de la capacité d'adsorption Q_e dans chaque cas, la valeur calculée est très proche de la valeur expérimentale dans le cas de modèle de pseudo seconde ordre, de ce fait, nous constatons que l'adsorption de l'acide salicylique sur notre adsorbant suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique

III.4.3 : Isothermes d'adsorption :

Pour décrire l'adsorption de l'acide salicylique étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats sont effectués à une température de 25°C, un pH égal à 6.30 ; le temps de contact de l'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant étudié alginate/chitosane/cobalt ferrite est de 24h.

III.4.3.1: Modèle de linéaire :

- **L'équation de Freundlich linéaire** : exprimée par la relation suivante :

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e \dots \dots \dots \text{III.3}$$

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

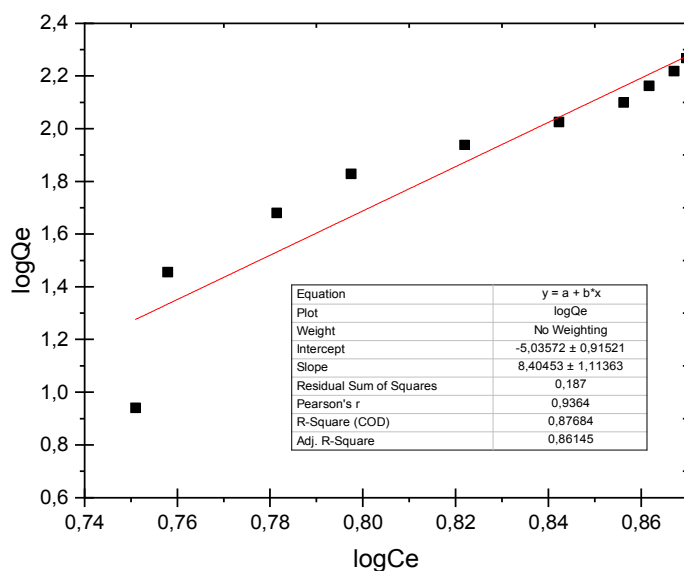


Figure III.19. . Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de l'acide salicylique.

- **Langmuir linéaire** : est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot K_l} \dots\dots\dots\text{III.4}$$

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

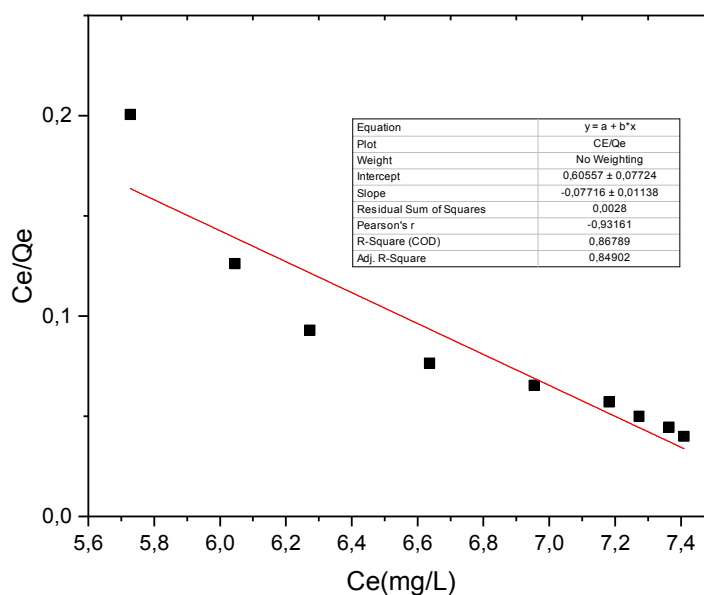


Figure III.20. Modélisation linéaire par modèle deLangmuir de l'isotherme de l'acide salicylique.

Le tableau ci-dessous englobe les paramètres de corrélation de la régression linéaire de Freundlich et Langmuir.

Tableau III.4. Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.

Adsorbant	Freundlich linéaire			Langmuir linéaire		
	R ²	K _F	1/n	Q _m	KI	R ²
BM(Alginate/chitosane/cobalt ferrite)	0,86	9,21 E-06	8,40	0,12	0,74	0,99

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. Dans le présent travail, deux modèles ont été étudiés à savoir Freundlich linéaire et Langmuir linéaire où les paramètres de la modélisation relatives aux isothermes d'adsorption étudiés pour le polluant émergent étudié sont regroupés dans le tableau(III.4) les résultats trouvés indique que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir linéaire qui indique une homogénéité de distribution des groupement fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés.

III.5.Adsorption-désorption :

Cette étude faite dans le cadre de détermination les nombres des fois de l'utilisation les billes macroporeuses comme un adsorbant pour l'acide salicylique. Nous avons fixé les paramètres d'influences pour l'adsorption (la masse=0.005g, le pH=6, C=40mg/l, t=90min). La désorption faite à l'aide de l'acide nitrique. Les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : les résultats de l'adsorption-désorption.

	C (mg/l)	Q (mg/g)
Adsorption	5.45	9.1
Désorption	0.92	
Adsorption	/	/

D'après le tableau III.5, on remarque que les billes synthétisées sont utilisées une seule fois au-delà de la première utilisation une dégradation de l'adsorbant est remarqué.

Conclusion

La décontamination de l'eau est devenue aujourd'hui une forte problématique à laquelle il est urgent de répondre écologiquement. Les propriétés d'adsorption des billes macroporeuses encapsulant différents matériaux (le chitosane, l'alginate et le cobalt ferrite) ont été étudiées. Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des matériaux sphériques préparés est constituée de biopolymères d'origines naturelles qui possèdent une importance croissante pour l'industrie et qui ont des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement.

Notre principal objectif est l'élimination des polluants émergents sur des billes hybrides et des billes macroporeuses préparées à base d'alginate/chitosane/cobalt ferrite. Ces derniers ont été caractérisés par différentes techniques. La caractérisation a montré que ces billes possèdent un diamètre sphérique relativement pour des tailles homogènes.

Les essais d'élimination du polluant (acide salicylique) par les billes macroporeuses et l'analyse cinétiques a nous permis de fixer les paramètres suivants :

- Le temps nécessaire est 90min, la masse d'adsorbant (les billes macroporeuses) égale à 5mg, le pH de la solution est de 6 et la concentration de polluants est de l'ordre de 40mg/l.

- la modélisation de la cinétique d'adsorption pseudo premier ordre et second ordre nous a permis de constater que l'adsorption du l'acide salicylique suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique.

- deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir le modèle de Freundlich et de Langmuir. Les résultats trouvés indiquent que le modèle de Langmuir indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés.

Les essais d'adsorption –désorption indique que les billes macroporeuses utiliser comme un adsorbant se dégrade après une seule utilisation.

En perspective de cette étude, il envisageable de :

- Faire appel à d'autre techniques pour la caractérisation de l'adsorbant synthétisé à savoir le microscope électronique à balayage (MEB) et la BET,
- analysant les résultats trouvés surtout pour l'effet de la concentration initiale, il est important de pour suivre l'étude pour atteindre un palier constant,

- tester cet adsorbant pour d'autres polluants émergents,
- la présente étude a fait l'objet d'une modélisation linéaire, il sera intéressant de faire la régression non linéaire.