

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

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité Génie des procédés des polymères.

**ELABORATION D'UN BIOCOMPOSITE A BASE
D'ALGINATE**

Présenté par :

NemroudManelPr.Bensacia.N

LaguebAbirBenamirouch.W

Encadreur ;

Juillet 2023

REMERCIEMENT

En premier lieu, nous tenons à remercier ALLAH le tout Puissant qui a guidé nos pas vers le savoir et qui nous a donné la force et la volonté pour finaliser ce travail.

*Nous adressons également nos plus sincères remerciements à notre promotrice, **Pr. Bensacia. N.** Vous nous avez fait le grand honneur de nous confier ce travail et d'accepter de le diriger; merci pour tous vos judicieux conseils, au delà de l'apprentissage, nous vous remercions aussi pour Votre exigence intellectuelle, vos encouragements et surtout votre patience et disponibilité ont été un réel atout dans notre avancement. Veuillez trouver ici Professeur un témoignage de notre gratitude et de notre profond respect.*

*Nos vifs et sincères remerciements vont aussi à la doctorante **Benamirouch. W** pour sa patience, son aide très précieuse, son soutien, sans oublier ses conseils tout au long de notre travail*

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

Un grand merci à nos familles et nos parents.

Enfin, nous remercions, tous nos amis et nos collègues, et toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir faire et qui m'ont appris à ne jamais baissé les bras

A mes chers parents, pour leur affection, leur effort qu'ils ont déployé durant toutes ces années, j'espère que ce travail soit l'expression de ma pleine gratitude et de mon profond respect.

Je dédie ce travail également

A mes très chers frères " MOHAMMED, HOUSSEM, et ABD EL MOUMEN"

A ma binôme "LAGUEB ABIR" ainsi que sa famille

A toute ma famille "NEMROUD " mes grands parant, toutes mes tantes, tous mes oncles, mes cousins et cousines

A mes toutes chères amies qui m'ont encouragé dans ce travail, chacune son nom, et Pour leur présence et le soutien de tous les instants qu'ils m'ont apportés, avec toute mon affection et ma reconnaissance

A mes enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire

A tous mes collègues de la promotion 2022/2023 génie des polymères

Manel

Dédicace

Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec

Les êtres qu'on aime

J'ai le grand plaisir de dédire ce modeste travail :

A mon cher père et à ma très chère mère, pour tous leurs sacrifices, leur amour,

Leur tendresse, leur confiance et leur soutien. Je prie pour que vous soyez

Toujours fiers de moi et que vous gardez toujours la tête haute.

A mes belles sœurs : FARIDA, SAMIA, KHADIDJA, Amel, et mes

Frère ABDENOUR. SIDALI, SOHAIB, qui n'ont pas cessés de me conseiller,
encourager et soutenir tout au long de mes études.

A ma petite famille qui est mon pilier dans cette vie, qu'Allah vous protège et

Garde toujours pour moi.

A mes très chères copines AMIRA, RANIA, MERIEM, RFAIDA pour son
encouragement, notre amitié compte énormément pour moi

A mon binôme, ma copine MANEL pour son soutien, sa patience et sa
Compréhension tout au long de cette mémoire, on en gardera que de très beaux

Souvenirs.

A toute personne qui occupe une place dans mon cœur

Merci d'être toujours là pour moi.

Abir

ملخص

تمت دراسة امتصاص ديكلوفيناك البوتاسيوم على أشكال مختلفة مصنوعة من الألبينات و الباز العربي. تم تشخيص هذه الأخيرة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ، فوريبه" لتحويل طيف الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية. عدة مؤشرات تم تحديدها: وقت التلامس، درجة الحموضة، الكتلة والتركيز الأولي للمحلول و هذا بالنسبة لكل من الألبينات، الباز العربي و المركب (الباز العربي مغلف بالألبينات) كل على حدة. أظهرت النتائج التجريبية أن كتلة 0.5 (غ)، وقت التوازن و الذي يتمثل في 30 دقيقة، درجة حموضة تساوي 2 و تركيز 10 (مغ/ل) من الديكلوفيناك تعطي أفضل مردود امتصاص بالنسبة لكل من الألبينات و الباز العربي اما بالنسبة للمركب فالمؤشرات المثالية المتحصل عليها كانت كالتالي: كتلة المركب تساوي 0.5غ، وقت التوازن=60 دقيقة، درجة الحموضة=2 و التركيز الاولي للديكلوفيناك يساوي 10 (مغ/ل)

الكلمات المفتاحية: امتصاص ؛ الملوثات الناشئة بان زيتوني؛ الجينات ،

Résumé

Une étude de sorption du diclofénac de potassium sur différents supports à base d'alginate et de moringa a été faite. Une caractérisation de ces derniers a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et diffraction des rayons X DRX. Plusieurs paramètres ont été envisagés à savoir : le temps de contact, pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de la solution et cela pour l'alginate seule, le Moringa Oleifera et le composite (moringa encapsulée dans l'alginate). Les résultats expérimentaux ont montré qu'une masse de 0.5g, un temps d'équilibre de 30 min, un pH égal à 2 et une concentration de 10 mg/L de diclofénac donnent les meilleurs rendements d'élimination pour l'alginate seule et le moringa. Cependant, les conditions optimales pour le composite ont été trouvés comme suit : une masse de 0.5g, un temps de 60min, un pH égal à 2 et une concentration initiale de diclofénac de 10 mg/L.

Mots clés : Biosorption ; Polluant émergent ; Moringaoleifera ; Alginate, Diclofenac de potassium.

Abstract:

A sorption study of potassium diclofenac on different alginate and moringa-based supports was carried out. The latter were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Several parameters were considered: contact time, pH, adsorbent mass and initial solution concentration for alginate alone, Moringa Oleifera and the composite (moringa encapsulated in alginate). Experimental results showed that a mass of 0.5g, an equilibration time of 30 min, a pH equal to 2 and a diclofenac concentration of 10 mg/L gave the best removal efficiencies for alginate alone and moringa. However, the optimum conditions for the composite were found to be: a mass of 0.5g, a time of 60min, a pH equal to 2 and an initial diclofenac concentration of 10 mg/L.

Key words: biosorption; emerging pollutant; moringaoleifera; alginate, potassium diclofenac.

Liste des abréviations

MO : moringaolifira

PP : Polypropylène

PE : Polyéthylène

PVC : poly chlorure de vinyle

PLA : poly lacticacid

PHB : Poly- β -hydroxybutyrate

PVA : polyvinylalcohol.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier Transformed Infra Redspectroscopy.

UV: ultraviolet

pH : Potentiel hydrogène

Pzc : Point de charge nulle.

AINS : anti inflammatoire non stéroïdiens

Q s : Charge de surface (mol.g⁻¹).

Q : Quantité adsorbée.

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

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 :Classification systématique de la plante MoringaOleifera 10

Tableau I.2 :Classification des techniques d'encapsulation selon la nature des procédés 15

Tableau I.3 :Liste des substances émergentes du projet NORMAN..... 18

Chapitre II

Tableau II.1 :Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac..... 40

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 :Classe des biopolymères.....	4
Figure I.2 :Macrocystispyrifera(a) Laminariahyperborea (b) et Laminariadigitata (c)...	5
Figure I.3 :Présentation d'une structure d'alginate.....	6
Figure I.4 :Structure de gélification d'alginate de calcium.....	7
Figure I.5 :Arbre de Moringaoleifera.....	10
Figure I.6 :Feuilles de Moringaoleifera.....	11
Figure I.7 :Fleurs de Moringaoleifera.....	11
Figure I.8 :Gousses mûres et graines de Moringaoleifera.....	12
Figure I.9 :Utilisations des différents organes de Moringa.....	12
Figure I.10 :Principede gélification ionotropique.....	16
Figure I.11 :Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement.....	19

Chapitre II

Figure II. 1 :Protocole opératoire pour préparation des billes d'alginate par Gélification inotropique.....	25
Figure II. 2 :Montage expérimental du composite avant l'encapsulation.....	26
Figure II. 3 :Structure chimique du diclofénac.....	27

Chapitre III

Figure III.1 : Biosorbant à base de moringa.....	31
Figure III.2 :La gélification complète des billes d'alginate.....	32
Figure III.3 :Composite après l'encapsulation.....	32
Figure III.4 :Spectre FTIR des écorces de MO.....	33
Figure III.5 :Spectre FTIR des billes d'alginate.....	34
Figure III.6 :Spectre FTIR du composite.....	35
Figure III.7 :Diffractogramme des rayons X de l'alginate.....	36
Figure III.8 :Diffractogramme des rayons X du Moringaoleifera.....	37
Figure III.9 :Diffractogramme des rayons X du composite.....	37
Figure III.10 :Courbe d'étalonnage du diclofénac.....	38
Figure III.11 :Rendement de diclofénac en fonction de temps pour les Biosorbants étudiés(pH= 6, C=10mg/L, m= 0.5g)	39
Figure III.12 :Détermination de point de charge nulle (pHpzc) de l'adsorbant (MO)	40

Figure III.13 :Influence de pH sur le rendement d'adsorption de diclofénac par les biosorbants étudiés (C=10mg/L).....	41
Figure III.14 :Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de masse des Biosorbants étudiés (C=10mg /L).....	42
Figure III.15 :Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la concentration des biosorbants étudiés (C=10mg /L).....	43

SOMMAIRE

Remerciement	
Résumés	
Liste des Abréviations	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 Les biopolymères.....	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2 classe des biopolymères.....	4
I.1.3 polysaccharides.....	4
I.1.4 l'alginate de sodium.....	5
I.1.4.1 Structure générale de l'alginate.....	6
I.1.4.2 Propriétés des alginates.....	6
I.1.4.3 procédés de fabrication.....	8
I.1.4.4 Production des l'alginate.....	8
I.1.5 Moringaolifera.....	9
I.1.5.1 Description botanique de la plante	9
I.1.5.2 Description botanique	10
I.1.5.2 Utilisation du moringa	12
I.2 Encapsulation.....	13
I.2.1 Historique de l'encapsulation.....	13
I.2.2 Définition.....	13
I.2.3 Intérêt de l'encapsulation.....	13
I.2.4 Propriété de l'encapsulation.....	14
I.2.5 Procèdes de gélification.....	15
I.3 Polluants émergents.....	17
I.3.1 Définition des polluants émergents.....	17
I.3.2 Classes des polluants émergents.....	17
I.3.3 Contamination des milieux aqueux par les substances pharmaceutiques.....	19
I.3.4 Impact des substances pharmaceutiques sur l'environnement	20
I.3.5 Quelque travaux sur les polluants émergents.....	20

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1	Produit chimique utilisés.....	23
II.2	Préparation des adsorbants.....	23
II.2.1	Moringaolifera.....	23
II.2.2	Préparation des billes d'alginate seul.....	24
II.2.3	Préparation du composite (écorces de MO / poudre d'alginate).....	25
II.3	Caractérisation des biosorbants	26
II.3.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	26
II.3.2	La diffraction des rayons X (drx)	26
II.4	Polluants émergentes testes.....	26
II.4.1	Diclofénac.....	27
II.5	Protocole expérimental de biosorptiondes polluants émergents.....	28
II.5.1	Préparation des solutions.....	28
II.5.2	Tests des biosorption.....	28
II.5.2.1	Procédure expérimentale	28
II.5.2.2	Rendement de biosorption.....	28
II.6	Biosorption –Désorption.....	29
II.6.1	Mode opératoire de désorption	20

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Préparation des biosorbants	31
III.1.1	Poudre à base des écorces MoringaOleifera	31
III.1.2	Billes à base de poudre d'alginate	32
III.1.3	Un composite à base des écorces de MO / poudre d'alginate	32
III.2	Caractérisation des biosorbants	32
III.2.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	33
III.2.2	Difraction des rayons X DRX.....	35
III.3	Etude de biosorption du Diclofénac sur les biosorbants	37
III.4	Détermination des conditions optimales	38
III.4.1	Effet du temps de contact	38
III.4.2	Effet du pH	39
III.4.3	Effet de masse de sorbant	41
III.4.4	Effet de concentration initiale.....	42
III.5	Biosorption-Désorption	43

Conclusion générale 45

Référence

Introduction générale

Les biopolymères sont des polymères d'origine végétale, animale, microbienne ou synthétique qui présentent des propriétés fonctionnelles d'épaississement ou de gélification des systèmes aqueux. Ces molécules ont des propriétés qui dépendent de leur structure et peuvent être amorphes ou même insolubles dans l'eau [1].

L'alginate qui est un polysaccharide naturel relativement abondant, constitue le composant structurel des algues brunes marines, il est utilisé dans les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires comme épaississant ou stabilisant et même dans l'encapsulation des médicaments ainsi que dans la réalisation des moulages en dentisterie [2]. Le moringaoleifera appelée arbre de vie est très connue aussi par ses propriétés médicinales, nutritionnelles et cosmétiques utilisées dans différents domaines même en traitement des eaux [3].

Vu que l'eau est devenue une ressource de plus en plus rare et polluée, l'optimisation des ressources en eau non conventionnelles est devenue une alternative inévitable, qui doit être explorée [4]. Le phénomène de la pollution des ressources en eau par des substances connues ou suspectées avoir des effets néfastes sur la santé et l'écosystème, est devenu courant par rapport aux rejets générés par l'industrialisation principalement et les différentes activités de l'homme [5].

Les polluants émergents font partie des substances polluantes regroupant les contaminants chimiques ou biologiques sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires [6,7].

L'adsorption est un procédé de traitement de surface très recommandé par les recherches actuelles vu son efficacité d'élimination, reposant sur la capacité et la nature de support utilisé comme adsorbant [8].

Dans le cadre du développement durable et la protection de l'environnement du risque de ces polluants émergents, nous nous sommes intéressés à la valorisation des déchets de la plante de moringa et d'alginate pour l'élaboration d'un bio-composite à base de moringa et

d'alginate capable d'adsorber le diclofénac en différentes concentrations en utilisant la méthode d'encapsulation.

Le présent travail est réparti en trois chapitres d'où le premier représente une synthèse bibliographique sur les biopolymères utilisés, des généralités sur le moringa en essayant de reporter ses propriétés sorbantes vis-à-vis les différents polluants. La fin du chapitre est dédiée au rappel théorique sur l'encapsulation et ses différents procédés ainsi les polluants émergents et leurs différents impacts sur l'environnement en général.

Le deuxième chapitre, englobe les protocoles d'élaboration des biosorbants, l'encapsulation, les différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que les différents protocoles étudiés pour trouver les conditions optimales pour l'élimination du diclofénac à partir des solutions contaminées en utilisant les différents bio-composites élaborés au cours de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de tous les résultats trouvés et à leur interprétation.

Et enfin, on finit par une conclusion regroupant les résultats importants trouvés et les perspectives envisagées pour la présente étude.

CHAPITRE I
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-Les biopolymers

I.1.1 Définition

Les biopolymères sont des polymères entièrement issus d'organismes vivants ou synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères ont connu un véritable boom ces dernières années du fait de leur origine biologique. Actuellement, leur utilisation à la place ou même en combinaison avec d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offre des applications intéressantes. En effet, les biopolymères gagnent du terrain dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent progressivement plus de place grâce à leurs propriétés de biodégradation [9].

I.1.2 Classes des biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en deux grandes familles. La figure suivante englobe les différentes classes des biopolymères.

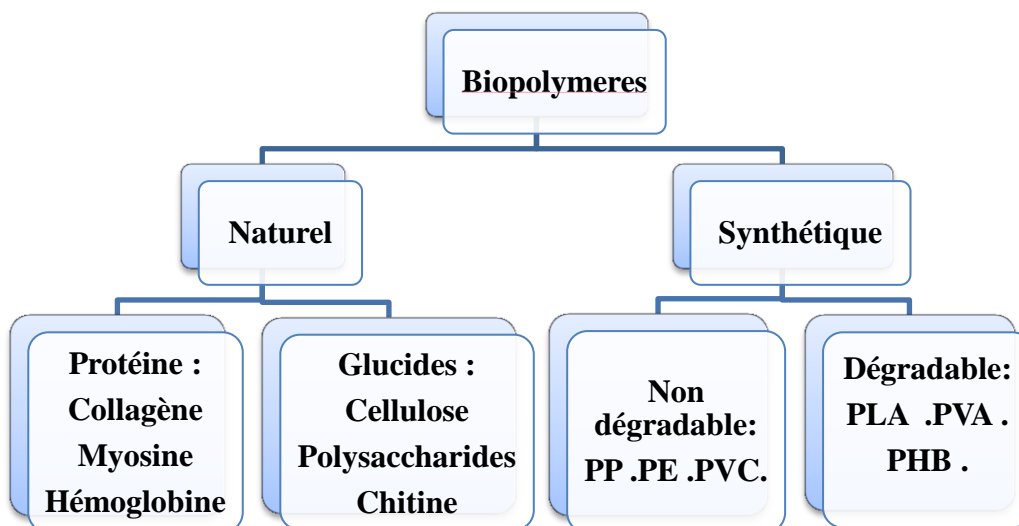


Figure I.1 : classe des biopolymères [10].

I.1.3. Polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères d'unités monosaccharidiques, leur nombre et leur degré de polymérisation varient selon la source.

Plusieurs facteurs affectent la structure des polysaccharides : les propriétés des unités de base (monosaccharides), des liaisons glycosidiques, des groupes fonctionnels (carboxyle, sulfate, etc.) et du poids moléculaire affectent directement les propriétés des polysaccharides.

Les polysaccharides sont présents dans les algues, les plantes et synthétisés par des micro-organismes qui produisent respectivement de l'alginate, de l'amidon et du glycogène.

Les B-glucanes sont une famille de polysaccharides présents dans de nombreuses sources différentes (plantes, champignons, levures, etc.) et ont été largement étudiés. Ces derniers partagent tous la même caractéristique structurelle d'être principalement composés de 3-D-glucose, mais diffèrent grandement par le type de liaison glycosidique et le poids moléculaire [11].

I.1.4. L'alginate de sodium

L'alginate de sodium est un polysaccharide de structure linéaire, biopolymère anionique, extrait des algues brunes et il peut être produit par voie bactérienne [12]. Au niveau industriel, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes: *Macrocystis pyrifera* récoltée aux Etats-Unis, *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea* ou encore *Ascophyllum nodosum* récoltée en Europe.

L'alginate est le polysaccharide le plus abondant de ces organismes, constituant plus de 40% de leur poids sec, couramment utilisé dans des applications biologiques notamment dans le domaine de l'encapsulation cellulaire et de la délivrance contrôlée de molécules à effet thérapeutique. Ce succès est dû notamment à son mode de gélification et à sa biocompatibilité largement démontrée dans la littérature [13]. La figure ci-dessous illustre les différentes algues à savoir : *Macrocystis pyrifera* (a) *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c)



Figure I.2: *Macrocystis pyrifera* (a) *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c) [13]

I.1.4.1. Structure générale de l'alginate

L'alginate ou l'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constituée de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-gulonique. Il s'agit donc d'un polyuronide.

Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide gulonique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre.

L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelées bloc MG ou GM [14]. La figure ci-dessous représente la structure d'alginate

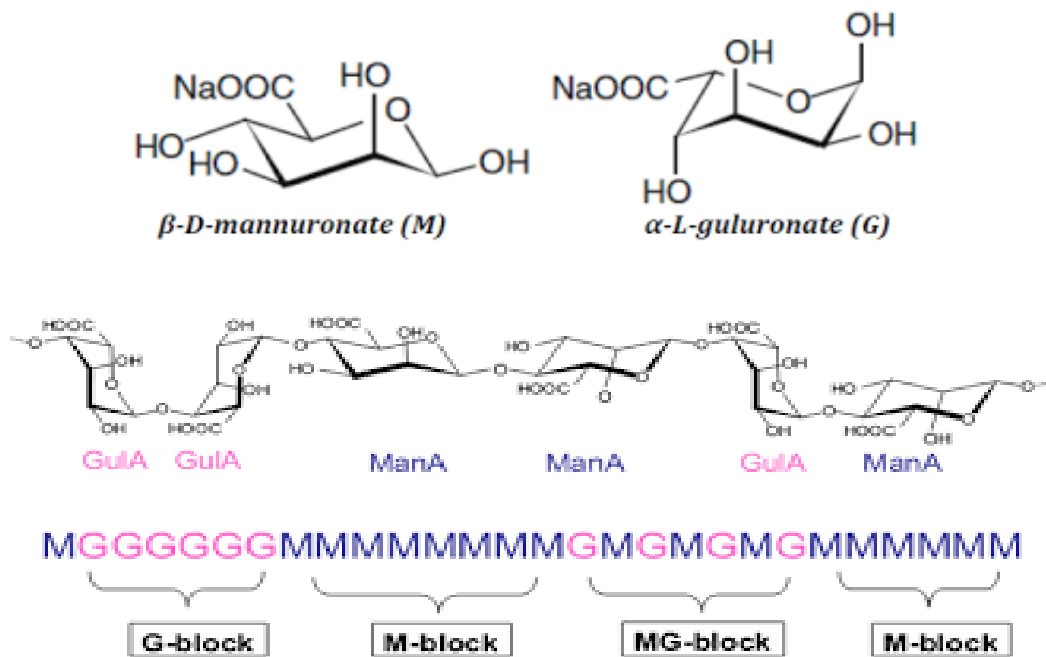


Figure I.3 : Structure d'alginate[14]

I.1.4.2. Propriétés des alginates

- Solubilité/viscosité

La solubilité dans l'eau des alginates dépend du cation associé aux groupements carboxyliques des acides descomposant. L'acide alginique est insoluble dans l'eau. Les alginates de sodium, potassium, magnésium, obtenus par l'incorporation de différents sels dans une solution d'acide alginique, sont solubles dans l'eau froide et forment des solutions visqueuses. Tandis que les alginates de calcium sont seulement solubles en milieu basique.

Les alginates ont un comportement pseudo plastique : la viscosité chute au cours du traitement thermique. Au refroidissement, elle augmente mais elle est inférieure à celle de départ (alginate dépolymérisé à la chaleur)[15].

- **Propriétés Gélifiantes**

Pour obtenir un gel, il faut des réactifs capables de neutraliser les charges répulsives des carboxylates de manière à permettre le rapprochement des chaînes. L'addition d'ions calcium remplit cette fonction. Les segments guluroniques des chaînes d'alginates forment des rubans déformés en solution. En présence de calcium, ces segments s'associent pour former des agrégats similaires à des boîtes à œufs.

Cette structure forme un gel fort à froid qui peut être irréversible thermiquement si les liens calcium sont forts et nombreux.

La gélification peut être contrôlée en utilisant des séquestrants de calcium (famille des phosphates), sels de calcium convenables et acides minéraux (permet le relargage du calcium)[15].

Outre ces propriétés gélifiantes, les alginates ont également des propriétés visqueuses: ils augmentent la viscosité des liquides sans modifier la structure interne des liquides. La viscosité est constante à pH 5 à 10.

Les alginates, inodores, insipides et incolores ne coagulent pas en ébullition et restent onctueuses lors de la congélation [16]. La figure ci-dessous représente la structure de gélification d'alginate de calcium

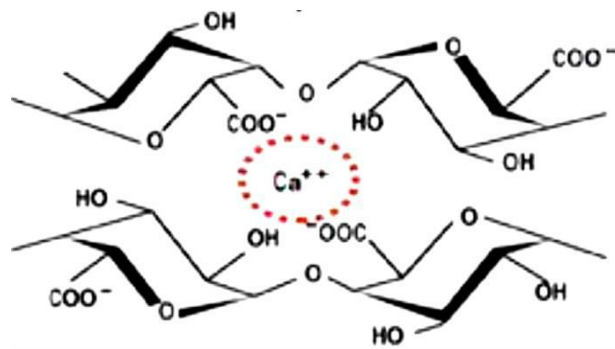


Figure I. 4: Structure de gélification d'alginate de calcium[15].

I.1.4.3. Procédés de fabrication des alginates

Les algues sont coupées et lavées après la récolte. Ensuite, trempées dans des acides minéraux dilués afin de les déminéraliser. L'alginate contenu dans les algues est donc converti en acide alginique, tandis que certains composants indésirables sont éliminés.

Les algues déminéralisées sont broyées en présence d'alcalis ou de sels alcalins pour neutraliser l'acide alginique et le dissoudre sous forme de sel correspondant.

L'alginate est extrait et traité. Il est pressé, lavé et essoré, puis neutralisé, séché et moulu à la granulométrie souhaitée. Ensuite, nous obtenons différents sels aux propriétés spécifiques : l'alginate de métaux alcalins (sodium, potassium, magnésium, etc.) sont facilement solubles dans l'eau, tandis que l'acide alginique et ses dérivés calciques (calcium, aluminium, fer, etc.) y sont pratiquement insolubles.

Les sels solubles se dissolvent à basse température et forment des solutions visqueuses et des gels résistants à la chaleur [17].

I.1.4.4. Production des alginates

La production mondiale d'alginate est d'environ 30 000 tonnes, soit l'équivalent de 800 000 tonnes d'algues (poids frais) récoltées. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, la Chine et la Norvège (6 000 à 8 000 tonnes), suivis de la France, du Royaume-Uni et du Japon (environ 3 000 tonnes). Les principaux domaines industriels utilisant l'alginate sont l'industrie alimentaire (30 %) et l'industrie textile (50 %). Les industries du papier, du fil à souder et de la biotechnologie utilisent le reste du produit.

Dans l'industrie alimentaire, les alginates sont utilisés comme agents de texture, en solution, les alginates n'altèrent pas les propriétés organoleptiques des produits de l'industrie alimentaire, puisqu'ils n'ont ni goût, ni odeur, ni couleur. Ils sont utilisés comme additifs à des concentrations relativement faibles (0,5 à 2 %). Ce sont des épaississants pour sauces, soupes, crèmes dessert.

Dans les produits laitiers où ils sont introduits, ils provoquent une gélification à froid due à la présence de calcium dans le lait. Ces gels sont thermostables (non thermoréversibles).

En raison de ces capacités de gélification en présence de cations, ils sont largement utilisés pour reconstituer des produits, qu'il s'agisse de viande (steak haché), de poisson, de fruits ou de légumes. Ainsi, des pommes ou des oignons sont broyées en présence d'alginate de sodium et de sels de calcium pour obtenir une pâte gélatineuse.

Dans l'industrie textile, les alginates sont utilisés dans l'impression de tissus et ajoutés aux colorants liquides. Ils augmentent la viscosité, empêchant ainsi le capillaire de dépasser la limite du motif.

Après impression avec un colorant épais à l'alginate de sodium, le tissu est trempé dans une solution ammoniacale d'alginate de calcium. Lorsque l'ammoniac s'évapore, un film mince et brillant d'alginate de calcium reste dans et autour des fibres, protégeant le tissu de la lumière du soleil, préservant ainsi la couleur et empêchant les taches profondes de pénétrer [18].

En pharmacie, l'alginate d'*Ascophyllum nodosum* peut être utilisé comme épaississant, gélifiant et dispersant pour les comprimés, alors qu'en médecine, il existe en France une quarantaine de médicaments contenant de l'alginate, qui est un anti-inflammatoire de l'œsophage, mais il agit aussi comme coupe-faim dans la lutte contre les surpoids, par exemple avec des pansements pour arrêter les saignements et comme détergent radioactif au strontium [19].

I.1.5. *Moringa oleifera*

Moringa oleifera est originaire des régions d'Agra et de Oudh, au nord-est de l'Inde, au sud de la chaîne de montagne de l'Himalaya. Il a été introduit d'abord en Afrique de l'Est au début du 20^e siècle probablement à la suite de l'importance du commerce et des échanges maritimes durant cette période.

L'arbre est cultivé aujourd'hui sur trois continents et dans plus de cinquante pays tropicaux et subtropicaux (Afrique, Arabie, Sud-est asiatique, Îles du Pacifique, Amérique du Sud). Depuis son introduction dans ces pays, cette espèce s'est intégrée dans les traditions des populations (médecine traditionnelle, alimentation, etc.) [20].

Cet arbre est cultivé même en Algérie où des études de plusieurs auteurs [20] sont menées sur cette plante dans différents domaines.

I.1.5.1. Description botanique de la plante

Moringa oleifera appartient à une famille d'arbres et d'arbustes : Moringaceae, cette famille est dite monogénérique car elle ne possède qu'un seul genre : le *Moringa* avec 13 variétés. Dans l'ordre des Capparidales, on note la présence de certaines familles voisines dont les Brassicaceae, les Tovariaceae [20]. La classification systématique de la plante *Moringa oleifera* est donnée par le tableau ci-dessous :

Tableau 1.1 :Classification systématique de la plante MoringaOleifera[20]

Embranchement	Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiosperme
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Dillenidae
Ordre	Capparidales
Famille	Moringaceae
Genre	Moringa
Espèce	M. oleifera Lamarck

I.1.5.2. Description botanique

Moringaoleifera ou « arbre miracle » est une plante à croissance rapide qui en fin de croissance peut atteindre jusqu'à 10 à 15 m de hauteur et son diamètre jusqu'à 3 mètres, c'est une espèce qui demande très peu d'eau et elle peut tolérer jusqu'à 6 mois de sécheresse [21]. Le tronc est de couleur gris violacé, il est généralement droit, mais peut se ramifier et atteindre parfois 3 mètres. Les branches poussent de manière désorganisée et la canopée est en forme de parasol[20].La figure ci-dessous représentel'arbre de MoringaOleifera.



Figure I.5: Arbre de MoringaOleifera[21].

- **Les feuilles** sont alternes, tripennées à la base et bipennées au Sommet, se développent principalement dans la partie terminale des branches, 3 à 6 cm long avec 2 à 6 paires de pinnules. Chacune de spinules de 3 à 5 feuillettes elliptiques qui sont de 1 à 2 cm de long et de 0.3 à 0.6 cm de large. Le feuillet terminal est ovale et souvent légèrement plus grand [22]. La figure ci-dessous représente les feuilles de MoringaOleifera.



Figure I.6 : Feuilles de Moringaoleifera[22].

- **Fleurs :**Après 8 à 12 mois, l'arbre commence à fleurir sur une base continue tout au long de l'année.

Ses fleurs de 2,5 cm de large se développent en panicules axillaires et tombantes de 10 à 25 cm, elles sont odorantes, de couleur blanche ou crèmeuse, avec des points jaunes à la base, ces dernières se composent de 5 sépales sont symétriques et lancéolés, 5 pétales inégaux, sont minces et spatulés, symétriques à l'exception du pétale inférieure, et entourent, 5 étamines et 5 staminodes[23].La figure ci-dessous représenteles fleur de MoringaOleifera.



FigureI.7:Fleurs de Moringaoleifera[23].

- **Fruits et grains :** Les fruits de Moringaoleiferasont en forme de gousses allongées à trois lobes, mesurant 20 à 60 cm de long et de 2 cm de diamètre, ils sont initialement vert clair, minces et tendresdevenant finalement marron et ferme à maturité et contenant de nombreuses graines.

Lorsque les fruits sont secs, ils s'ouvrent en trois parties, en libérant 12 à 35 graines de forme ronde, à trois angles, elles ont un diamètre de 10 à 12 mm, avec une coque semi-perméable et brunâtre. La coque présente trois ailes blanches qui s'étendent de la base au sommet à 120 degrés d'intervalle [20, 22]. La figure ci-dessous représente les gousses et graines de *Moringa Oleifera*.



Figure I.8 : Gousses et graines de *Moringaoleifera* mûres [20].

I.1.5.3. Utilisation du moringa

Les principales utilisations des différents organes de la plante sont montrées par les schémas suivant représenté par la figure ci-dessous :

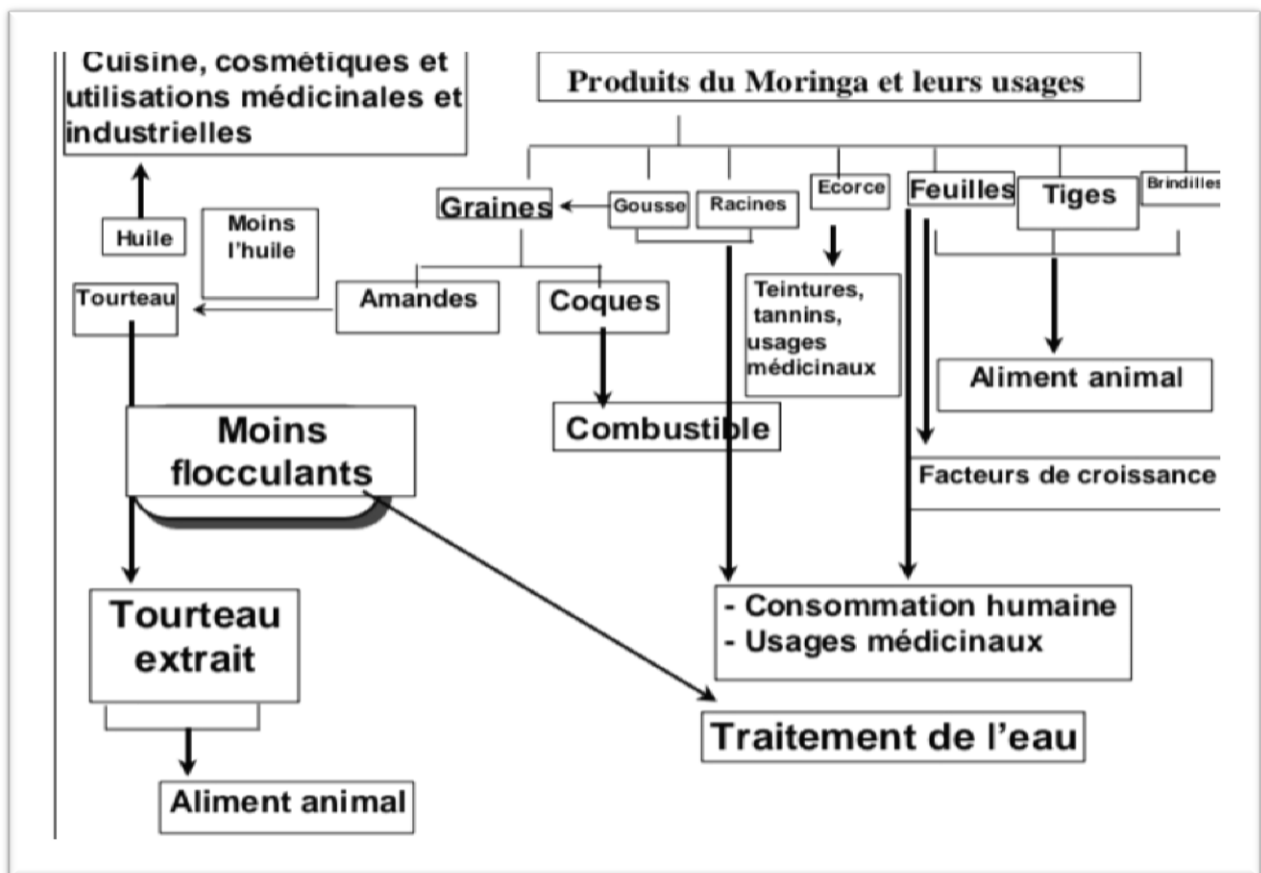


Figure I.9 : Utilisations des différents organes de *Moringa* [20].

I.2.Encapsulation

I.2.1.Historique de l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimiste (bungenburg de jong et kaas) découvrant la coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux ceux-ci ont permis d'effectuer des premiers essais d'encapsulation. Le développement de cette technique de l'échelle de laboratoire à celle industrielle aura duré une vingtaine d'année, durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée,modifiée et adaptée au cours de son fait,l'encapsulation devint alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine[25].

I.2.2.Définition

L'encapsulation définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation [26].L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides[27].

I.2.3. Intérêt de l'encapsulation

- **Immobilisation**

Cet objectif résulte souvent du désir de vouloir limiter le contact entre certaines parties d'un système, l'immobilisation est souvent utilisée pour des cellules microbiennes.

En effet, leur confinement dans une membrane semi-perméable permet d'obtenir une activité optimale par une isolation physique du milieu extérieur tout en maintenant un environnement interne adapté pour leur croissance et leur métabolisme [28].

Ce principe a été utilisé pour la commercialisation du complément alimentaire animal. En effet, ce produit contient des bactéries encapsulées par des polymères naturels afin d'améliorer la survie bactérienne au cours de l'élaboration de l'aliment et pendant la période de conservation [29].

En outre, l'isolation apportée par l'encapsulation est très souvent utilisée pour des catalyseurs et l'utilisation de composés incompatibles [29].

- **Protection**

Garantir une bonne protection de la substance encapsulée : La micro encapsulation est un procédé de fabrication de particules fermées dans lesquelles le contenu est enveloppé à l'intérieur d'un film. Elle permet non seulement d'éviter la pollution secondaire du contenu

encapsulé [30] mais aussi d'assurer la protection des ingrédients sensibles contre l'oxydation et les effets de l'environnement externe tels que la chaleur, l'humidité ou le pH en vue de maintenir le contenu stable pour une durée de vie plus longue[31].

- **Contrôle de la libération**

La micro encapsulation permet le transfert de masse entre l'intérieur et l'extérieur d'une capsule via le contrôle des propriétés physiques et chimiques de la membrane [30]. Une libération du contenu encapsulé est donc réalisée. Elle peut être soit prolongée par une diffusion à travers la membrane, soit déclenchée par éclatement de la membrane.

En cas de diffusion, le contrôle de l'épaisseur de la membrane, de sa porosité et du gradient de concentration des molécules spécifiques, permet de moduler la délivrance continue des principes encapsulés. En revanche, s'il y'a éclatement, tout le contenu se déverse au même moment [30]. C'est le phénomène du « dose dumping ».

- **Faciliter l'utilisation des produits liquides**

La micro encapsulation permet de conditionner des produits liquides sous forme solide. Cela facilite le transport de produits d'origine liquide [30] et diminue la déperdition des matières actives volatiles [32].

- **Protection et stabilisation**

Assurer la protection, la stabilisation d'une matière active dans une formulation [33] et éviter l'incompatibilité entre les médicaments [34], exemple de l'astaxanthine, un principal céto-caroténoïde encapsulé par l'alginate afin d'améliorer sa stabilité [35].

Réduire la toxicité ainsi que la sensibilité des personnes vis à vis des matières et produits toxiques [34].

I.2.4. Procédés d'encapsulation

Les microparticules peuvent être obtenues de plusieurs façons, suivant la taille désirée ainsi que les propriétés voulues. On distingue trois grandes familles résumées dans le tableau ci-dessous :

Procédés physico-chimiques basés sur la maîtrise des changements d'état (fusion, solidification) des polymères en fonction de plusieurs paramètres, procédés chimiques basés sur la formation in situ du matériau enrobant par polycondensation, polymérisation radicale ou polymérisation anionique d'unité monomère[34].

Bien que, le procédé mécanique met en œuvre des techniques de pulvérisation, de formation de gouttes ou de gouttelettes et d'extrusion [36].

Tableau I.2 : Classification des techniques d'encapsulation selon la nature des procédés [37, 38]

type procédé	Mode d'encapsulation	Taille des microcapsules	Type de particule obtenue
Procédés physico-chimiques	- Coacervation	2 – 1200 µm	Microcapsules /Microsphères
	- Expansion rapide de fluides supercritiques	0,5 – 100µm	Microsphères
	- Evaporation– extraction desolvant	0,5 – 200 µm	Microsphères
	- Gélification thermique		Microsphères
Procédés chimique	-Polycondensation Interfaciale	2 – 2000 µm	Microcapsules
	-Polymérisation en milieu dispersé par voie		
Procédés mécanique	-Nébulisation/séchage (spraydrying)	1 – 200 µm	Microsphères
	-Congélation de gouttes		
	-Enrobage en lit fluidisé (spray-coating)	200 – 800 µm 35 – 5000 µm	Microsphères Microcapsules

I.2.5. Procédés de gélification

Les procédés de gélification sont basés sur la mise en cage de la matière active dans un réseau polymérique synthétique ou naturel par des liaisons covalentes ou non covalentes. La mise en cage de la matière active peut être réalisée par l'une des stratégies suivantes : Il existe différentes méthodes de piégeage des enzymes comme :

- Gel de polymère (organiques, inorganiques ou hybrides) où la technique est appelée inclusion dans un gel.
- Compartiments membranaires (microcapsule ou fibre) où elle est appelée micro encapsulation.

Deux techniques peuvent être utilisées pour la formation des billes de gel qui sont : l'extrusion (l'extrusion de gouttelettes dans un bain de durcissement) ou l'émulsion (système à deux phases)[39].

- **Gélification ionotropique**

Plusieurs matières (polysaccharides, protéines, polymères synthétiques, lipides) en solution peuvent former des gels par contact avec certains ions chélateurs [32]. Le procédé consiste à extruder à travers d'une aiguille de seringue ou d'une buse, une solution aqueuse de polymère dans laquelle la matière active est dissoute, dispersée ou émulsionnée. Les gouttelettes formées sont réceptionnées dans une phase liquide dispersante pour se transformer en particules de gel sphériques récupérées par filtration et séchées. C'est le cas de la gélation de l'alginate en présence du chlorure de calcium ou du chitosane dans une solution réceptrice alcaline [40, 34]. Cette technique est la plus simple et largement utilisée dans la fabrication de microparticules [41].

Cette technique présente les avantages suivants [32] :

- Possibilité d'obtenir une distribution granulométrique des particules très étroite ;
- Elle peut être réalisée à des températures égales ou inférieures à la température ambiante, ce qui est intéressant lorsque la matière à encapsuler est particulièrement fragile ou volatile[32].

- **Principe**

Cette méthode consiste à la formation d'un gel d'alginate avec les ions multivalents (Ca^{+2}) présents dans la solution de durcissement.

Afin de former des microparticules, la dispersion est ajoutée goutte à goutte dans la solution de durcissement[42]. La figure ci-dessous représente le principe de gélification ionotropique (Cas d'alginate de Na)

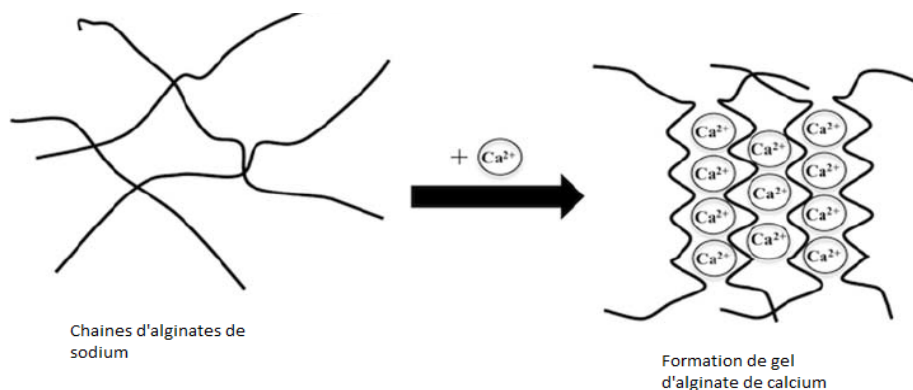


Figure I.10 : Principe de gélification ionotropique (Cas d'alginate de Na) [43].

La taille de cette sphère dépend de la taille des gouttelettes et de la viscosité de la dispersion ainsi que le diamètre de la buse d'où la goutte sort en prenant en considération les paramètres de formulation, de la concentration des solutions et du traitement des sphères, notamment la vitesse d'agitation de la solution de durcissement ainsi que la distance entre la surface de cette dernière et l'aiguille à travers laquelle la goutte or influence la forme de la goutte.

Une fois les sphères formées leur séchage également joue un rôle important dans leurs formes [42].

I.3. Polluants émergents

I.3.1. Définition des polluants émergents

Les polluants émergents sont une nouvelle classe de polluants qui connaît un intérêt croissant depuis cette dernière décennie. Ce sont très souvent des composés qui se trouvent dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques. En effet, grâce aux avancées technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour 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 [44].

« Les polluants émergents » sont des molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires [45].

I.3.2. Classes des polluants émergents

On peut regrouper les polluants émergents dans 3 classes :

- Des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire.
- Des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...).
- Des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules) [46].

Dans le cadre du projet NORMAN, une liste classée en catégories et sous-catégories a été dressée, telle que présentée dans le tableau I3[47].

Tableau I.3 :Liste des substances émergentes du projet NORMAN [47]

Catégorie	Sous-catégorie	Nombre de substance individuelle
Toxines algales	Cyanotoxines	3
Anticorrosifs	-	8
Agents anti-mousse	-	1
Agents antifouling	Organo étains ou organostannane	6
Antioxydants		5
Biocides	Biocides Agents antimicrobiens	4
Agents complexant		4
Détergents	Sulfonates aromatiques Linear, Alkyl benzene sulfonates (LAS) Ethoxylates/Carboxylates of octyl/nonyl Phenols et autres	10
Sous-produits de désinfection de l'eau potable		67
Drogues		5
Retardateurs de flamme	Composé bromés PolybromoDiphénylEther (PBDEs) Organophosphates Paraffine chlorée	18
Additifs alimentaires		3
Fragrances	Muscs nitrés Muscs polycycliques	30
Additifs pour le pétrole	Ether dialkylique	1
Produits chimiques industriels		31

I.3.3. Contamination des milieux aqueux par les substances pharmaceutiques

La pollution de l'environnement se manifeste selon différentes façons à savoir :

La contamination par les substances pharmaceutiques à usage humain représente la première source de contamination des milieux ; le médicament administré est rejeté dans les eaux usées. A ce niveau, le résidu qui n'a été dégradé en une partie est rejeté par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface. Alors qu'une partie du résidu peut s'absorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci.

Une autre source de contamination se caractérise par les effluents hospitaliers qui peuvent présenter une manière spécifique de contamination à cause des substances pharmaceutiques antibiotiques, anti-infectieuses, produits de contraste iodés et anticancéreux. Ces dernières se retrouvent dans les eaux usées des agglomérations et peuvent présenter la contamination des eaux de surface.

La contamination par les médicaments vétérinaires est différente car ceux-ci peuvent être dispersés soit directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ), soit indirectement par épandage de lisier contaminé par exemple.

Notamment, les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement peuvent entraîner une contamination des eaux par les substances pharmaceutiques. La figure ci-dessous montre les différentes voies de contamination.

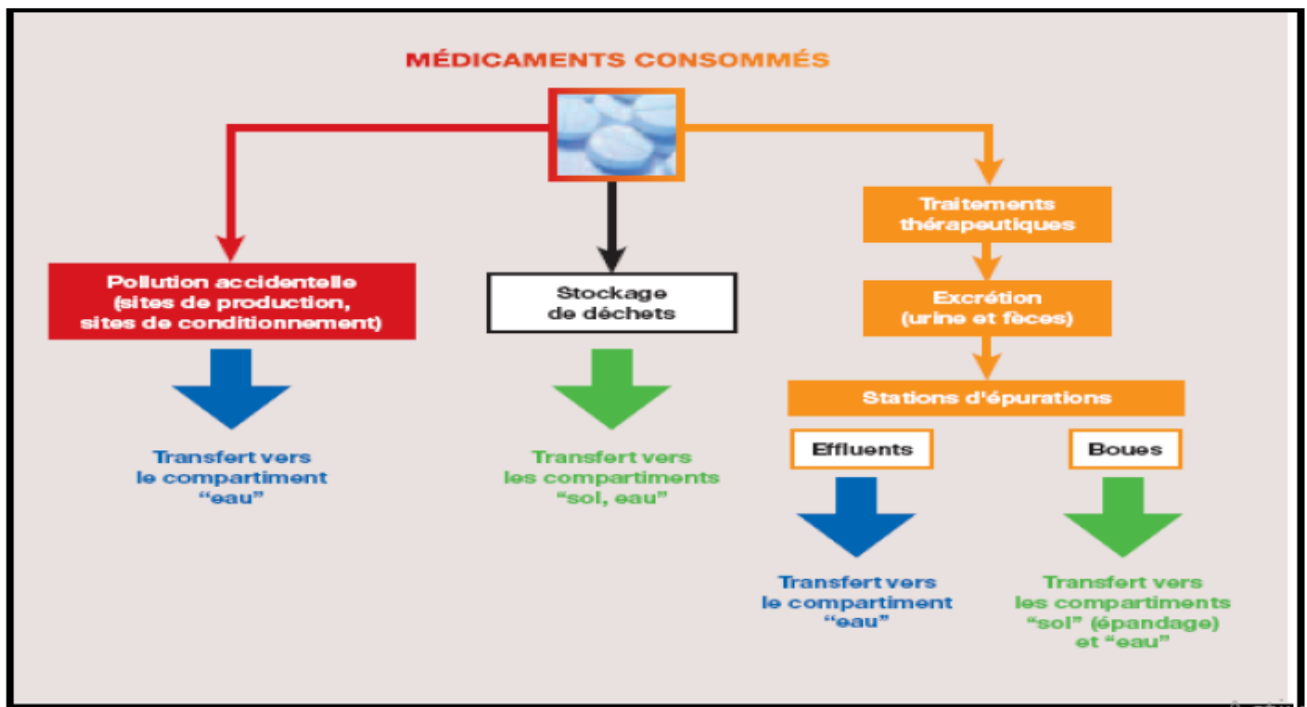


Figure I.11: Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement [44]

I.3.4. Impact des substances pharmaceutiques sur l'environnement

Une grande quantité de médicaments est jetée dans les toilettes et les éviers et finit dans l'environnement. Des médicaments très liposolubles peuvent s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et introduire aussi dans la chaîne alimentaire.

Ces produits peuvent être dégradés en étant digérés et métabolisés par des organismes vivants ou par une combinaison de processus physiques et chimiques dans l'eau et le sol. Après traitement des eaux usées, certains produits dégradés peuvent subsister et causer plusieurs problèmes.

Toutes les préparations pharmaceutiques ne sont pas dangereuses, car elles ne sont pas très toxiques et ne restent pas longtemps dans l'environnement. Cependant, au fil du temps, des études ont prouvé que certains médicaments tels que les parasitocides, les antimycotiques, les antibiotiques et les (xéno) œstrogènes ont des effets néfastes sur l'environnement [48].

I.3.5. Quelques travaux sur les polluants émergents

Afin de bien mener cette étude, une synthèse bibliographique sur des travaux qui ont été entamés dans le volet des polluants émergents pharmaceutiques.

En 2014, Y. Patino et ses collaborateurs [49] ont été intéressés par l'adsorption de trois polluants émergents représentatifs sur différents types d'adsorbants carbonés qui ont été étudiés. Les adsorbats ont été l'acide nalidixique, le 1,8-dichloroéthane et le méthyl-phénoxy-éthanol. Les charbons actifs, les nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone et les graphites ont été testés en tant qu'adsorbants. Les isothermes d'adsorption, réalisés dans un système discontinu, ont été ajustés en utilisant à la fois un modèle de Langmuir et un modèle de Freundlich. Il a été montré que la capacité d'adsorption suit l'ordre suivant : Dichloroéthane << Nalidixic acide << Methyl phenoxy éthanol

En 2016 G. Xiao et ses collaborateurs [50] ont synthétisé polydivinylbenzène / polyméthylacrylate éthylène diamine IPN (PDVB / PMAEM IPN). Les effets de l'hydrophobicité de ce matériau vis-à-vis de l'acide salicylique et de l'acide 5-sulfosalicylique. Une plus grande capacité d'adsorption de l'acide salicylique que celle de l'acide 5-sulfosalicylique a été constatée. Les valeurs absolues de AH , ΔG et ΔS de l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN étaient supérieures à celles de l'acide 5-sulfosalicylique, indiquant que l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN a été favorisée. Ce mécanisme d'adsorption a été attribué à la forte hydrophobicité de l'acide salicylique.

En 2017, S. Alvarez et ses collaborateurs [51] 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 les polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g, 264mg/g pour le carbonazepie et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 °C et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

CHAPITRE II
METHODES ET MATERIELS

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

La démarche expérimentale adoptée à la préparation des supports est orientée pour l'obtention des biosorbants à base d'alginate et moringa selon différentes formes à savoir : des billes ou poudres. 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 de biosorption en batch pour l'étude de l'élimination de diclofénac qui fait partie des rejets pharmaceutiques sur les matériaux étudiés selon ses différentes formes.

II.1. Produits chimiques utilisés

Au cours de cette étude les produits chimiques utilisèrent :

- Hydroxyde de sodium (NaOH 98%) a été fourni par Aldrich.
- Acide hydrochlorique (HCL) fourni par SIGMA-ALDRICH.
- Chlorure de sodium (CaCl_2) fourni par Flukachemika.
- Diclofenac de potassium fourni par SAIDAL.
- Moringa achetée en épicerie.
- Alginate de sodium fourni par BIOCHEM.

II.2. Préparation des biosorbants

II.2.1.MoringaOleifera

Afin de valoriser la plante *Moringa oleifera*, le déchet du fruit de cette plante (écorces) a été utilisé comme biosorbant pour traiter les eaux contaminées par le polluant émergent pharmaceutique diclofénac. La poudre de moringa est obtenue après décorticage du fruit de la plante suivi par quatre étapes principales : séchage, broyage, lavage et tamisage.

➤ Séchage

Après avoir lavé les écorces à l'eau distillée, ces derniers sont séchés à l'air libre jusqu'à durcissement.

Le séchage des écorces a été réalisé à l'air libre en premier lieu, ensuite dans une étuve à 40 °C pour éviter toutes éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques du biosorbant [52].

➤ **Broyage**

Afin d'avoir un biosorbant sous forme de poudre pour les essais de biosorption, les écorces de MO ont été broyées dans le but d'obtenir un matériau homogène avec une capacité d'adsorption élevée. En effet, l'utilisation des biosorbants en poudre est préconisée par beaucoup de chercheurs [53].

➤ **Lavage**

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24h et filtrée par la suite.

Le matériau obtenu a été à nouveau séché à une température modérée entre 50° et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

➤ **Tamisage**

La poudre obtenue est tamisée en utilisant un seul tamis de diamètre 0,1mm, pour obtenir des fractions inférieures à 0.1mm pour une capacité adsorption meilleure [54].

II.2.2.Préparation des billes d'alginate

Les billes d'alginate de sodium sont préparées après plusieurs tests préliminaires pour le bon choix de la concentration d'alginate et de chlorure de calcium.

La préparation a été faite en mélangeant 5g de poudre d'alginate dissoute dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute. Cette dernière est versée goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration 0,3 M à l'aide d'une seringue. Les billes ainsi formées sont placées dans un bain de calcium pendant 15 minutes, ce qui est largement suffisant pour assurer une gélification complète de l'alginate [55]. La figure suivante représente le montage expérimental.

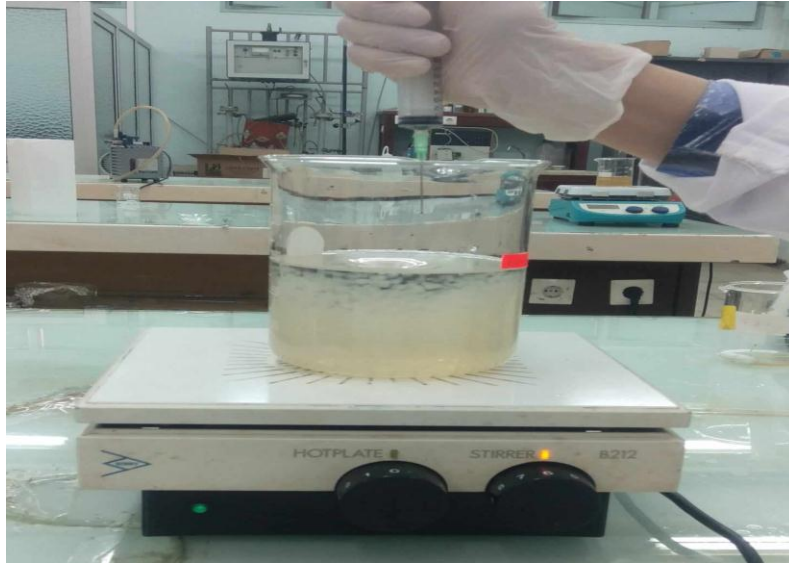


Figure II.1.: Protocole opératoire pour préparation des billes d'alginate par gélification inotropique.

II.2.3.Préparation du composite (écorces de MO / poudre d'alginate)

Après avoir choisi la concentration correspondante à la meilleure encapsulation des billes (Alginate /CaCl₂), on refait l'essai en ajoutant une masse de l'adsorbant qu'on veut encapsuler (Moringa) en deux manières :

- On mélange 0.05g de Moringa (écorces en poudre ($\varnothing < 0.1\text{mm}$) dans la solution d'alginate de 5% préparée en agitation magnétique continue, on verse par la suite le mélange dans la solution de CaCl₂(0.3M) en goutte à goutte à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille.

Après un temps de contact égal à 15 mn de gélification des billes, on les met à l'étuve à 45°C pendant 12h [56]. Le choix de la masse de moringa à encapsuler a été choisi après des essais d'encapsulation de différentes masses de la poudre de moringa (0.5g, 1g et 2g).

-Pour le deuxième cas on mélange 0.05g de moringa dans la solution de CaCl₂ à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution, on verse la solution d'alginate 5% par la suite goutte à goutte dans le bain du mélange (CaCl₂/Moringa).

Après 15 min de gélification dans le bain on met les billes à l'étuve à 45 C° pendant 12h. La figure ci-dessous représente le montage expérimental pour la préparation du composite à base d'alginate et de moringa.. La figure suivante représente le montage expérimental.

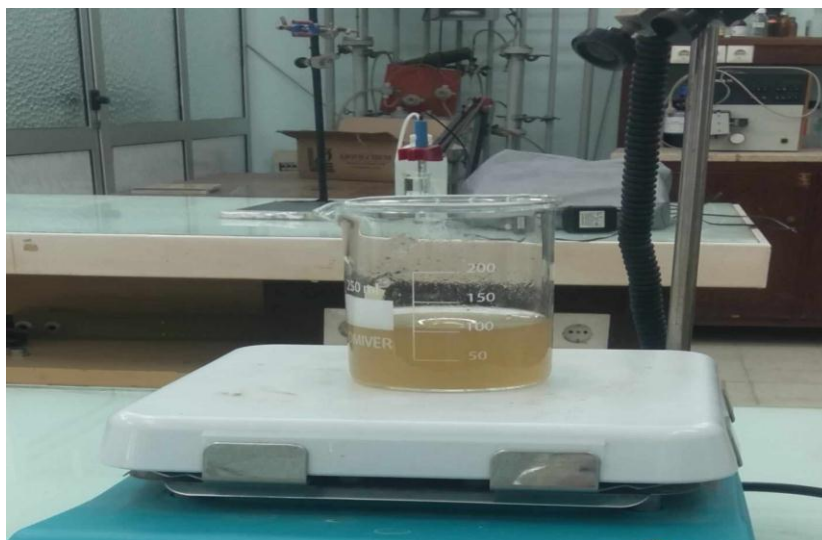


Figure II.2 : Montage expérimental du composite avant l'encapsulation.

II.3.Caractérisation des biosorbants

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre afin de caractériser les biosorbants étudiés.

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur les ondes infrarouges. Ces ondes vont de $12\ 800\text{ cm}^{-1}$ à 10 cm^{-1} et sont divisées en trois groupes: le proche infrarouge, le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. La FTIR utilise quant à elle le moyen infrarouge qui s'étend de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1} ($2,5\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$).

Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion ou en réflectance totale atténuée (ATR). Le FTIR en transmission exige une préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges: pastille de KBr, cellule de NaCl ou de CIF_2 , tandis que les autres modes ne nécessitent aucune préparation, si ce n'est, dans certains cas, le prélèvement d'une partie de l'échantillon[57].

Dans notre cas les échantillons (poudre de moringa/billes d'alginate/billes de composite) ont été finement broyées (3mg) avec la poudre du KBr (20mg) et transférés dans des moules à pastilles soumises à une pression d'environ 07 à 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, conséquent sont facilement analysables par l'analyse FTIR de type (SHIMADZU)

II.3.2. La diffraction des 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 α , $\lambda = 0,154$ nm, 40kV, 100 mA). L'expérience a été effectuée directement sur l'échantillon étudié dans la gamme de 2θ qui varie de 5 jusqu'à 75

Il permet la diffraction des poudres, diffraction des couches minces, figure de pôle, contrainte résiduelle et expériences en conditions non ambiantes.

II.4. Polluants émergents testés

Au cours de cette étude, on s'est concentré à tester le polluant émergent pharmaceutique diclofénac dans des essais de biosorption sur des supports de moringa oleifera et d'alginate.

II.4.1. Diclofénac

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) de la classe de l'acide phénylacétique aux propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques. Contrairement à l'action de nombreux AINS traditionnels, le diclofénac inhibe l'enzyme cyclooxygénase (COX)-2 avec une plus grande puissance que la COX-1. Comme les autres AINS.

Le diclofénac est un puissant inhibiteur de la synthèse des prostaglandines et un agent antipyrétique et analgésique établi. Le diclofénac-potassium a été développé sous forme de comprimé à libération immédiate dans le but de fournir un début d'action rapide après administration orale. Cette formulation a été étudiée dans le traitement aigu de la migraine[58].

Ce médicament est utilisé même dans le domaine de la médecine vétérinaire chez plusieurs espèces. La figure ci-dessous représente la structure chimique du diclofénac

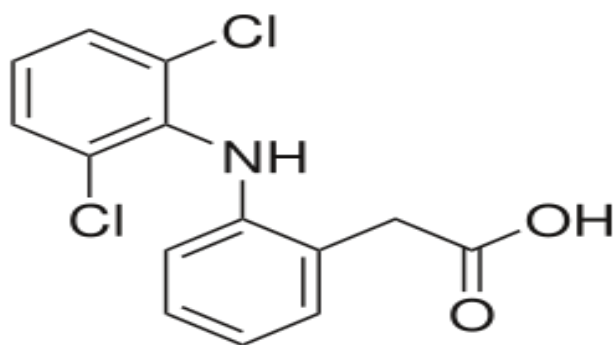


Figure II.3: Structure chimique du diclofénac.

Les caractéristiques physico-chimiques du diclofénac est donnée par le tableau ci-dessous :

Tableau II .1:Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac.

Formule brute	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Autre dénomination	acide 2-[2-(2,6 dichlorophenylaminophényl)]éthanoïque
Masse molaire	296,149 g/mol
Pka	4,15
T° fusion	283 à 285°C
Solubilité	2,37 mg/l (eau ,25°C)
Temps de demi-vie	1 à 2 heures

II.5. Protocol expérimental de biosorption du polluant émergent

L'étude de l'efficacité de la biosorption du polluant choisit repose sur des différents essais préliminaires d'adsorption réalisés en mode Batch.

II.5.1 Préparation des solutions

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

II.5.2 Tests de biosorption

II.5.2.1 Procédure expérimentale

En vue d'optimiser les conditions en faveur, améliorer l'efficacité de biosorption et de choisir le meilleur adsorbant capable d'éliminer le polluant en question, plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence de chaque paramètre sur l'adsorption à savoir : le temps de contact, le pH, la masse de biosorption et la concentration du polluant.

II.5.2.2 Rendement de biosorption

L'estimation du rendement a été faite en utilisant l'équation (1) :

$$R_t(\%) = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \dots\dots\dots(1)$$

Où :

C₀ (mg/L) la concentration de la solution à t = 0 min.

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

- **Effet de la cinétique**

La solution de diclofénac préparée à 10mg/l, où un volume de 50mL de cette solution a été mis dans plusieurs flacons en verre de 50 mL. Les flacons ont été ensuite placés dans des agitateurs à la température ambiante. Le temps d'équilibre a été trouvé en réalisant des expériences de biosorption jusqu'à 24h.

Après filtration, les solutions obtenues ont été analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée du diclofénac, ($\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$).

Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe, donnant le rendement d'élimination en fonction du temps afin de déterminer le temps de pseudo équilibre.

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

Le pH a été varié dans une large gamme allant de 2 jusqu'à 9. L'ajustement du pH a été effectué en ajoutant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,3N) ou d'hydroxyde de sodium (0.3N) en utilisant un pH mètre de marque HANNA instruments (HI 2210 pH Mètre).

- **Effet de la masse de biosorption**

Les masses 0.05, 0.1, 0.5, 0.8, 1, 1.5g ont été choisis pour étudier l'effet de la masse des biosorbants (billes d'alginate, poudre d'écorce de *Moringa Oleifera* et le composite), mélangées avec un volume $V=50\text{mL}$ d'une solution aqueuse contaminée en diclofénac de concentration égale à 10 mg/L, puis placées sous agitation pendant un temps de contact constant optimisé selon les essais de la cinétique précédents .

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

Dans des flacons de 50 ml, différentes concentrations de solutions contaminées en diclofénac comprises entre 8, 10, 15, 20, 40, 60 mg/L de volume de 50mL ont été placés sous agitation durant un temps de contact et de pH optimisés par les essais ci-dessus.

II.6 Biosorption - Désorption

La désorption met en jeu la rupture des liaisons entre ion ou molécule et surface biosorbante. L'ion ou la molécule sont ainsi désorbés et rejoignent la phase liquide.

La désorption est le processus par lequel des espèces atomiques ou moléculaires quittent la surface d'un solide et s'échappent dans l'environnement. Elle est l'inverse de la sorption[59].

II.6.1 Mode opératoire de désorption

Une masse de 0,5 g de biosorbant (composite) a été mise dans les conditions favorables testées précédemment : une solution de concentration 10mg/L de l'adsorbat (diclofénac) dans

un volume $V=50\text{mL}$ et $\text{pH}=2$, soumis en agitation pendant 1h (le temps d'équilibre de biosorption).

Le biosorbant a été filtré, un échantillon prélevé de la solution a été analysé par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 268nm, alors que les billes filtrées sont émergées dans une solution aqueuse de HCl (0.3N) et agité pendant 1h en utilisant un agitateur magnétique.

Après ce temps, un prélèvement de la solution filtrée a été effectué pour analyse UV-visible. Cette opération a été effectuée trois fois (biosorption - désorption) en utilisant le même biosorbant.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Préparation des biosorbants :

Pour cette étude, nous avons utilisé l'alginate, les écorces de moringa et un composite à base de ces deux derniers. Les biosorbants synthétisés selon les procédures mentionnées dans le chapitre II sont présentés par les images A et B dans la Figure III.1.

III.1.1. Poudre à base des écorces Moringa Oleifera :



A : écorces lavées



B : poudre de moringa

Figure III.1: Biosorbant à base de moringa.

III.1.2. Billes à base de poudre d'alginate :

Les billes d'alginate ont été préparées selon le mode opératoire mentionné dans le chapitre II.

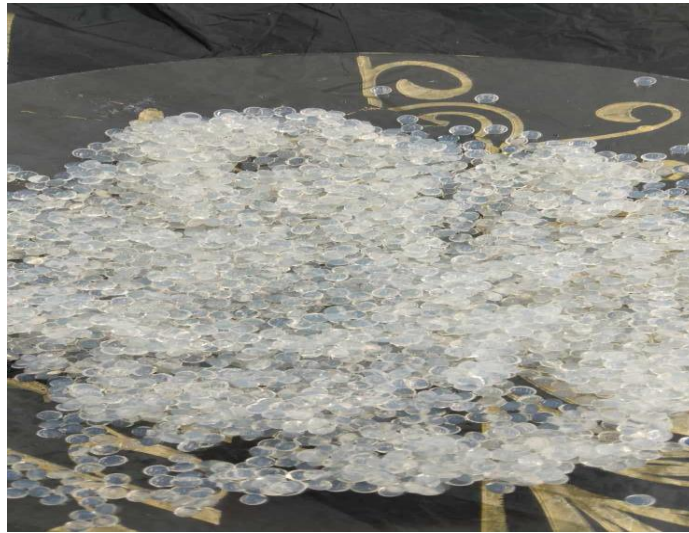


Figure III.2.: Des billes d'alginate après l'encapsulation

III.1.3. Un composite à base des écorces de MO / poudre d'alginate :

La figure ci-dessous représente les billes du composite après encapsulation à l'aide d'alginate.



Figure III.3 : Composite après l'encapsulation

III.2. Caractérisation des biosorbants :

Les différents biosorbants ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X DRX.

III.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

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

Le spectre FTIR des granulés des écorces de *Moringa Oleifera* est présenté par la figure III.5, les bandes caractéristiques relevées sont :

- 3741.65 cm⁻¹ : bande étroite caractéristique des groupements O-H
- 2923.88 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -C-H
- 2163.98 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -C≡N
- 1647.10cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -C-O
- 1512.09 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -NO₂
- 1461.94 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -CH₃ et -CH₂
- 1369.37 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -CH₃
- 1326.93 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -NO₂
- 1265.22 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -C-O
- 1157.21cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements -C-C
- 667.32 cm⁻¹ : bande caractéristique des groupements =C-H

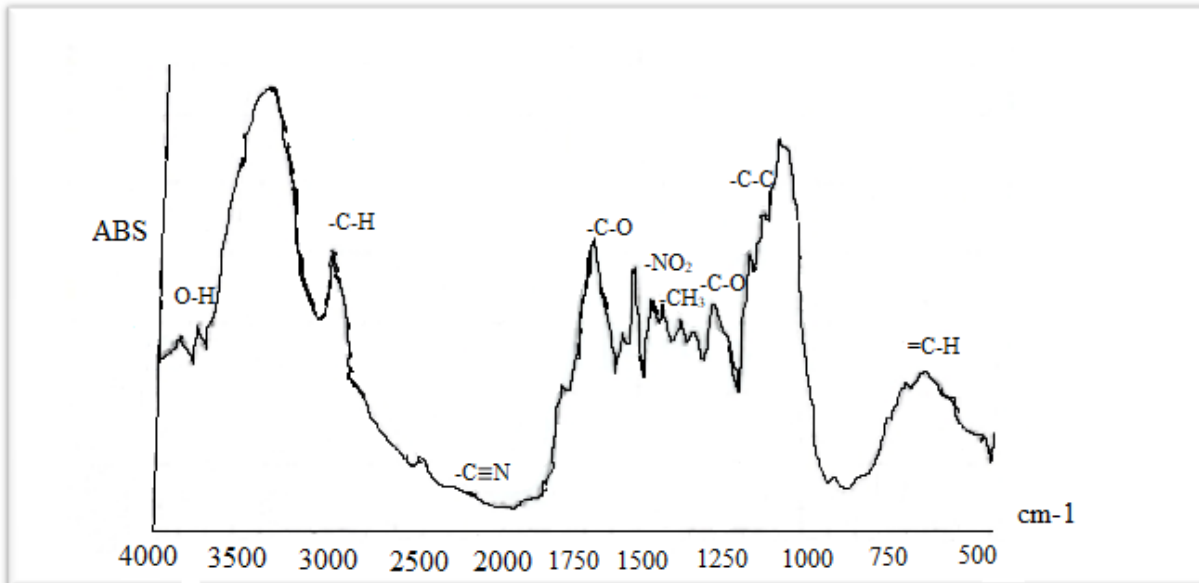


Figure III.4 : Spectre FTIR correspondant aux écorces de MO

Le spectre FTIR d'alginate est présenté par la figure III.6, les bandes caractéristiques relevées sont :

- 3741.65 cm-1 : bande étroite caractéristique des groupements O-H
- 3371.34. cm-1: bande caractéristique des groupements N-H
- 3255.62 cm-1 : bande caractéristique des groupements NH_3^+
- 2927.74 cm-1 : bande caractéristique des groupements- C-H
- 2163.98 cm-1 : bande caractéristique des groupements $\text{-C}\equiv\text{X}$
- 1265.22 cm-1 : bande caractéristique des groupements -C-O
- 1118.64 cm-1 : bande caractéristique des groupements -C-C

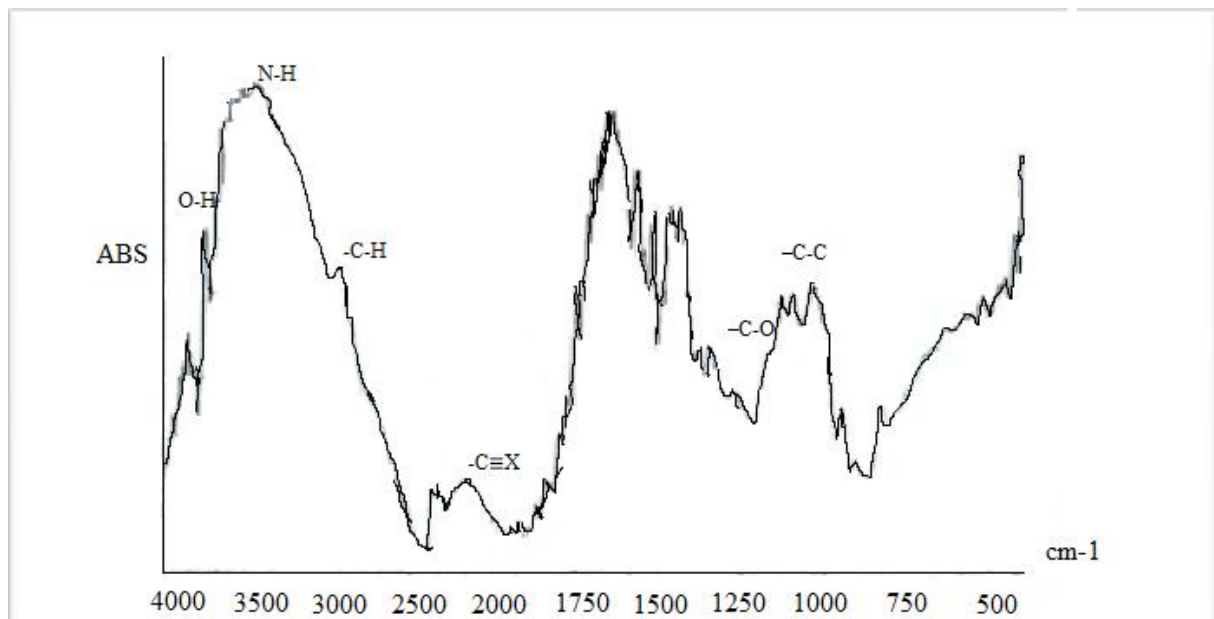


Figure III.5: Spectre FTIR correspondant aux billes d'alginate

Le spectre FTIR du composite est présenté par la figure III.7, les bandes caractéristiques relevées sont :

- 3444.63 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements N-H
- 2935.46 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements CH_3
- 2163.98 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{C}\equiv\text{X}$
- 1643.24 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{C}=\text{O}$
- 1566.09 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{NO}_2$
- 1427.23 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{OH}$
- 1265.22 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{NO}_2$
- 1118.64 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $-\text{C}-\text{C}$
- 821.62 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements $=\text{C}-\text{H}$

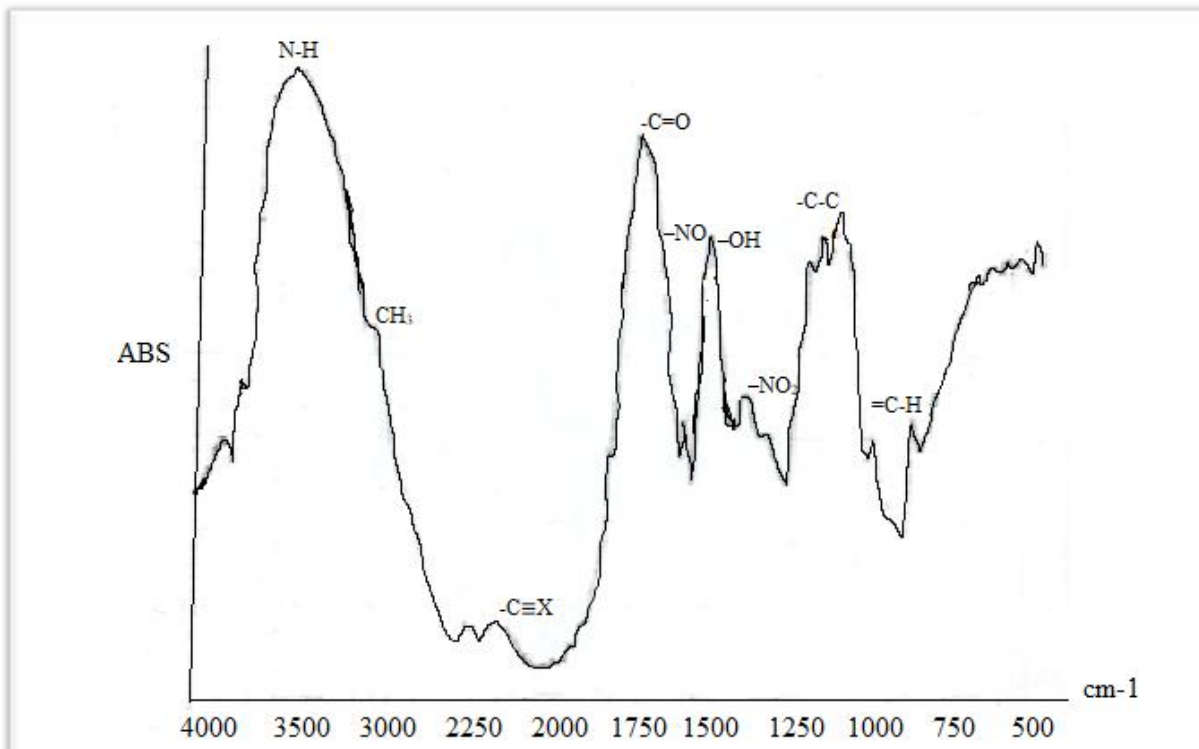


Figure III.6: Spectre FTIR du composite à base d'alginate et de moringua

Le spectre du composite représente une variété de pics indiquant la présence de plusieurs groupements fonctionnels, dont les bandes caractéristiques de CH_3 , $-\text{NO}_2$ et $=\text{C}-\text{H}$ apparaissent dans le spectre de moringa et d'autres comme $-\text{C}\equiv\text{X}$, $-\text{OH}$, apparaissent dans le spectre d'alginate bien que la bande caractéristique du $-\text{C}-\text{C}$ apparait dans les deux spectres. Cela indique la nature complexe de ce matériau et confirme la présence des deux composés dans le composite.

III.2.2 Diffraction des rayons X DRX

Le diffractomètre utilisé est un Smart Lab SE à rayons X polyvalent doté d'un guidage intelligent intégré, possédant un tube à rayons X scellé de 3 kW, détecteur à bande de silicium D/teX Ultra 250, géométrie verticale de type $\theta-\theta$ avec options de base : Détecteur HyPix-400 (2D HPAD).

Le détecteur 2D HyPix-400 permet de basculer en toute transparence entre les modes de détection 0D, 1D et 2D en fonction du type d'application.

Le détecteur 1D D/teX Ultra 250 accélère la diffraction des poudres d'un facteur 250 en termes de vitesse et offre une résolution énergétique réglable d'environ 20 % ou 4 % en fonction du type d'échantillon.

Le diffractogramme DRX des billes d'alginate séchées et broyées est présenté sur la figure III.8, Deux pics caractéristiques égale à 2θ égale à 32° et 46° .

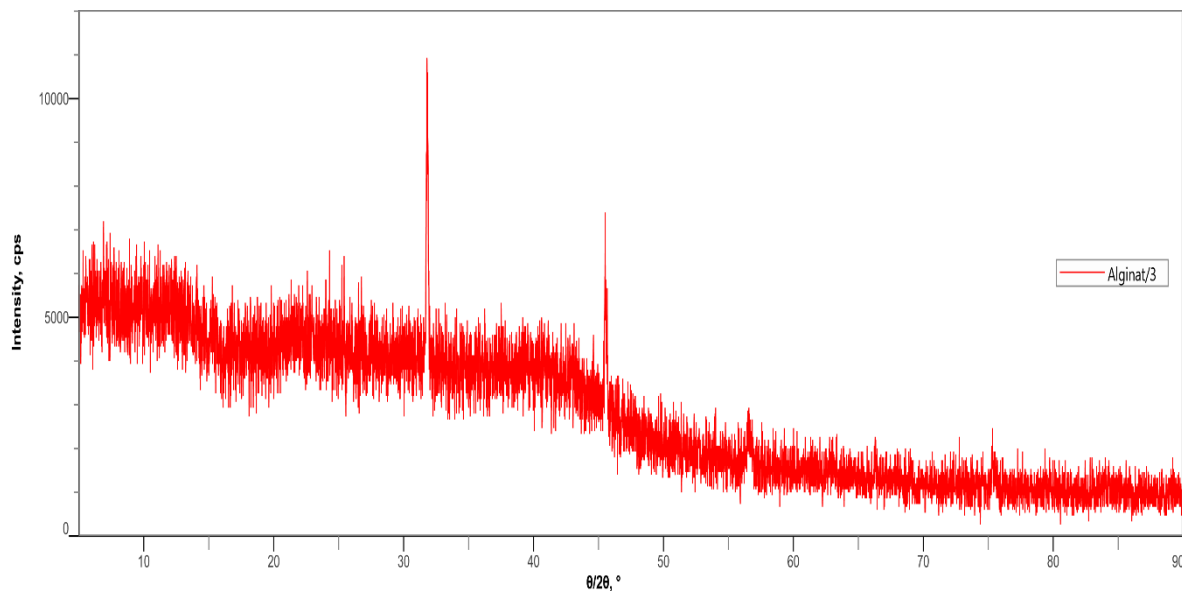


Figure III.7 : Diffractogramme des rayons X de l'alginate.

Le diffractogramme DRX de la poudre des écorces de MO est présenté sur la figure III.9, le moringa présente une structure amorphe contrairement à l'alginate qui possède une structure cristalline.

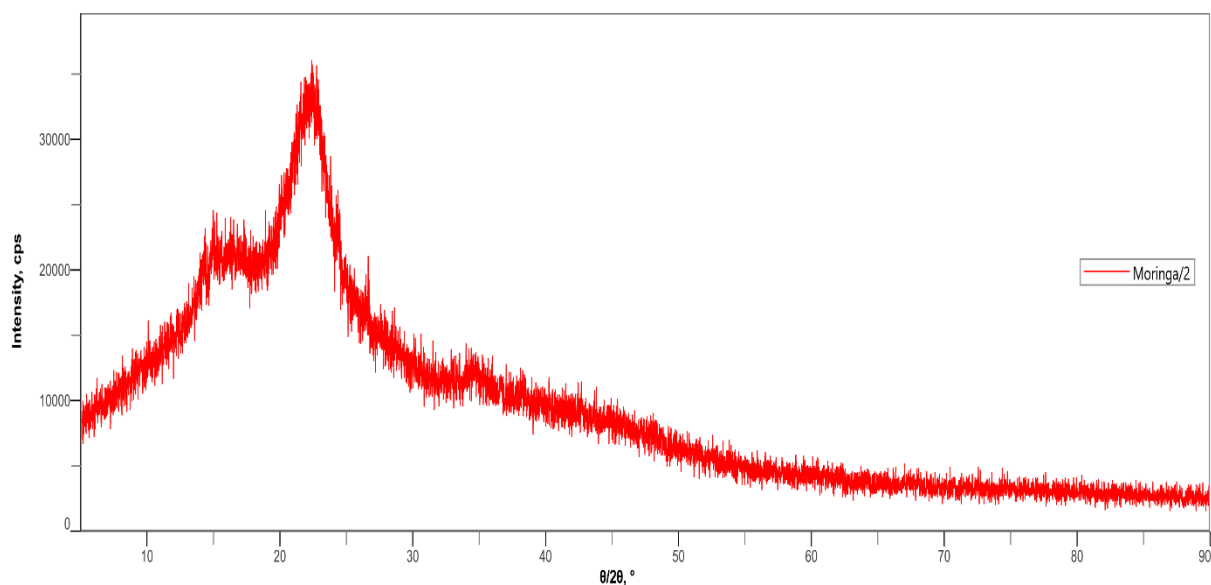


Figure III.8 : Diffractogramme des rayons X du Moringa oleifera.

La figure ci-dessous qui représente le diffractogramme du composite, montre l'apparition des pics mêmes caractéristiques de la structure cristalline de l'alginate à 2θ égale 32° et 46° .

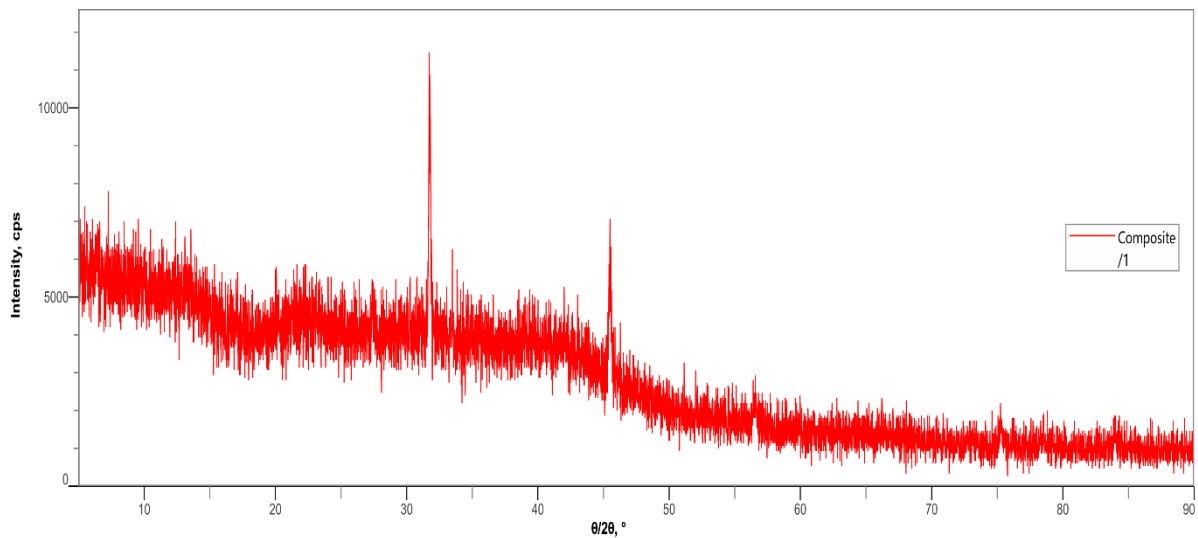


Figure III.9 : Diffractogramme des rayons X du composite.

III.3. Etude de biosorption du Diclofénac sur les biosorbants :

La quantification des quantités sorbées de diclofénac sur les différents biosorbants a été réalisée par un spectrophotomètre UV-VIS à des longueurs d'onde bien appropriées. La courbe d'étalonnage du diclofénac est présentée dans la figure ci-dessous.

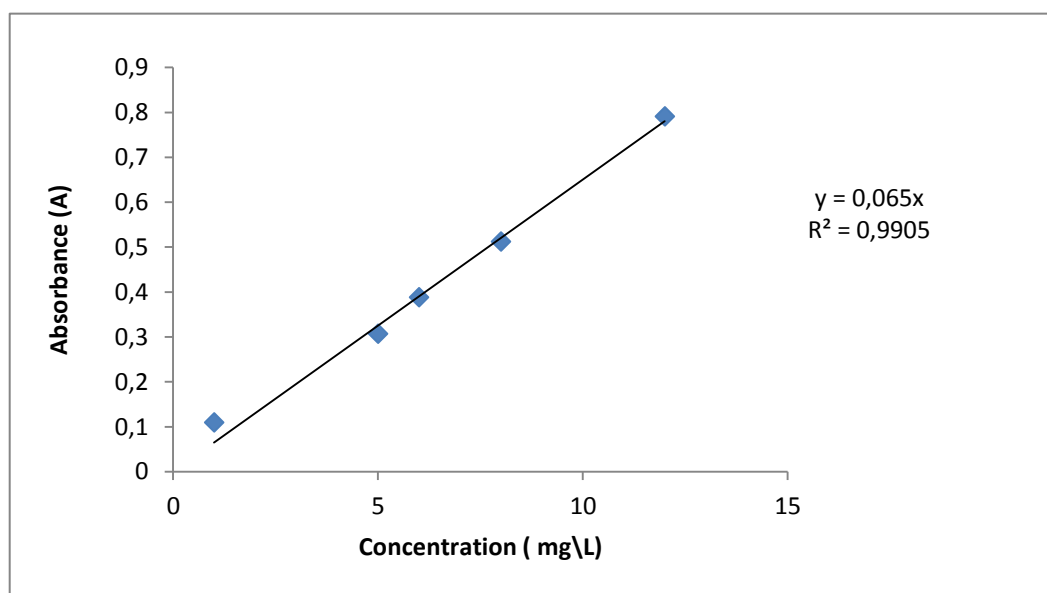


Figure III.10 : Courbe d'étalonnage du diclofénac.

III.4. Détermination des conditions optimales :

Afin de piéger le diclofénac de potassium en atteignant des taux d'élimination intéressants, plusieurs essais expérimentaux ont été effectués pour la détermination des paramètres optimums.

III.4.1. Effet du temps de contact :

Le temps de contact est un paramètre très important pour l'étude de biosorption du polluant, l'effet de temps a été étudié dans un intervalle de temps défini selon la figure ci-dessous.

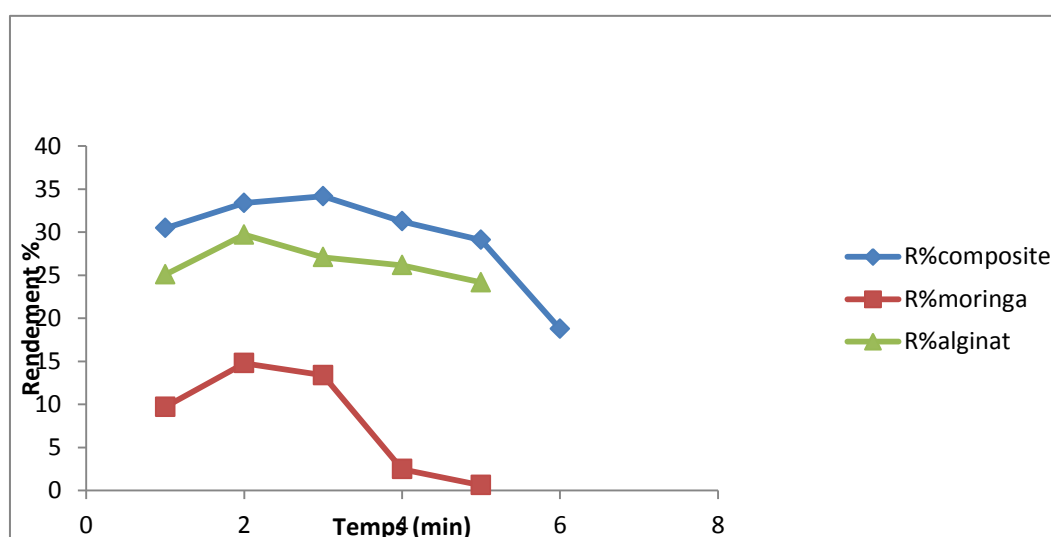


Figure III.11. Rendement de diclofénac en fonction de temps pour les biosorbants étudiés (pH= 6, C=10mg/L, m= 0.5g)

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre à $t = 30$ min pour le moringa et l'alginate et 60mn pour le composite.

Les courbes mettent en évidence deux parties distinctes : la première partie présente une sorption rapide, cette phase correspond à un transfert rapide de l'adsorbat de la phase liquide à la surface du matériau. Ceci peut être interprété par le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau sorbant au début d'adsorption contrairement au nombre des sites occupés après un certain temps ce qui rend le procédé plus long. Le meilleur rendement d'élimination à l'équilibre était celui du composite à 35%. Ces résultats sont en accord parfait avec ceux trouvés par Aroune Imene [7].

III.4.2. Effet du pH :

Malheureusement et par faute de temps, on n'a pas pu déterminer le pH_{pzc} pour nos biosorbants afin d'avoir une idée sur la charge de la surface de biosorbant. Ce paramètre, nous permet à interpréter les phénomènes d'adsorption mises en jeu à l'interface lorsque le pH du milieu varie. En se basant sur un travail ultérieur [60], élaboré par madame Bensacia et ses étudiantes où ils ont déterminé le pH_{pzc} du moringa.

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

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

La figure. III.13, représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour le moringa. Analysant la figure, le pH_{pzc} a été trouvé de l'ordre de 7.20. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupements fonctionnels de surface de biosorbant seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc la surface est chargée positivement. Cependant, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupements fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et par conséquent la surface est chargée négativement.

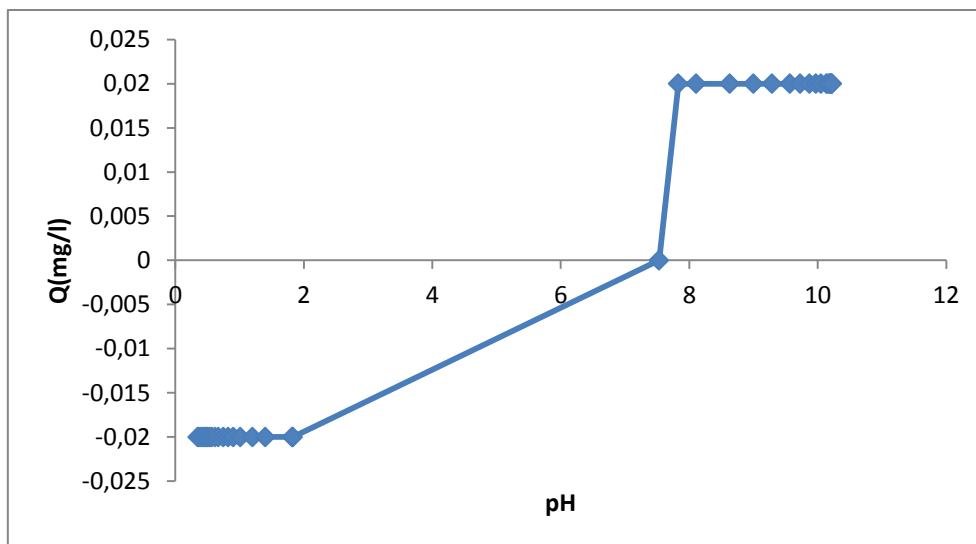


Figure.III.12 Détermination de point de charge nulle (pHpzc) de l'adsorbant (MO) [60]

Selon les résultats obtenus sur la courbe ci-dessous représenté par la figure III.14, on constate que le rendement d'élimination est maximum est atteint plus de 75% pour les trois biosorbants étudiés quand le pH est égal à 2.

A l'état acide, la charge dominante du biosorbant est positive ce qui implique une attraction électrostatique élevée entre les charges positives de la surface du matériau et les charges négatives de la solution, alors qu'en milieu basique, la charge dominante de la surface est négative et donc diminution de la biosorption de la solution contaminée portant les mêmes charges.

On constate donc que le pH du milieu conditionne le taux de la protonation des composés. La modification de la charge ionique de la surface du biosorbant est liée à la valeur du pH du milieu. Ces résultats sont similaires aux travaux de Abdellali el guidoumi et al [61] et Milan Cragovié et al [62].

Vue que les trois courbes possèdent la même allure que celle de moringa, probablement que l'alginate et le composite présentent le même comportement ionique comme celui de Moringa.

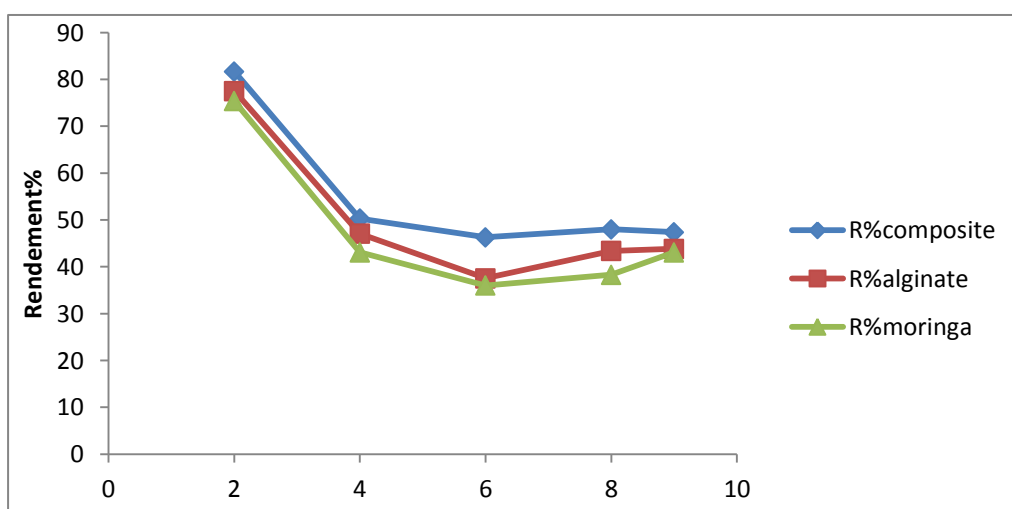


Figure III.13: Influence de pH sur le rendement de biosorption de diclofénac sur les biosorbants étudiés ($C=10\text{mg/L}$, $m=0.5$, $t_{\text{alginate}} = t_{\text{moringua}}=30 \text{ min}$, $t_{\text{composite}} = 60 \text{ min}$)

III.4.3 Effet de masse de sorbant :

L'observation de la figure III.15 indique que la courbe représentative de la biosorption du diclofénac connaît une montée rapide pour les masses inférieures à 0.5g, au-delà de cette masse on observe un ralentissement de la biosorption qui pourrait être dû à la saturation progressive des sites chélates.

Le palier est atteint avec la masse de 0.5g à 79.23% pour le cas du moringa et a dépassé 57% pour le composite et l'alginate. Ces résultats s'accordent partiellement avec ceux de N'Da Arsène KOUADIO et al [63].

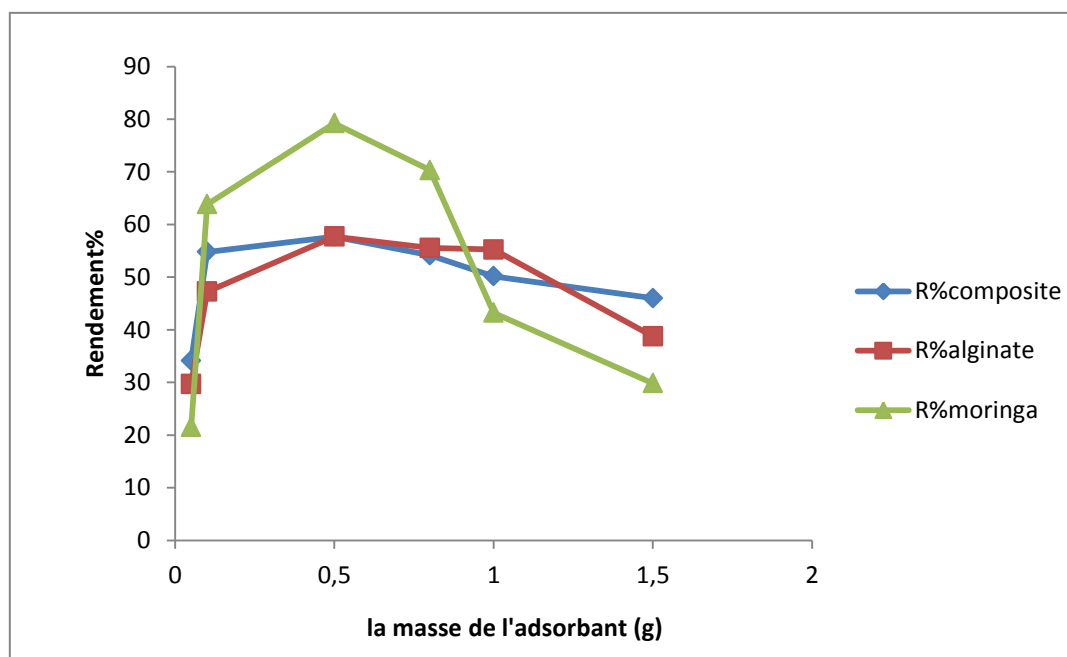


Figure III.14: Rendement d'élimination de diclofénac en fonction de masse des biosorbants étudiés ($C=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=2$, $t_{\text{alginate}} = t_{\text{moringua}}=30\text{ min}$, $t_{\text{composite}} = 60\text{ min}$).

III.4.4. Effet de concentration initiale :

Le processus de biosorption du diclofénac dépend grandement de la concentration initiale de ce dernier dans la solution. Cette partie vise à déterminer l'influence de la concentration initiale de diclofénac sur la capacité de sa biosorption.

La figure III.16 représente l'évolution du rendement de biosorption du diclofénac en fonction de la concentration pour les trois biosorbants alginate, MO et composite, il a été constaté que la quantité du polluant fixé sur le biosorbant s'accroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration optimale égale à 20mg/L qui correspond à un $R= 50\%$ pour le moringa, 15mg/L pour l'alginate qui correspond à un $R= 40\%$ et 10mg/L pour le composite qui correspond à un $R= 50\%$, on remarque par la suite une baisse dans la quantité sorbée après atteindre la concentration optimale.

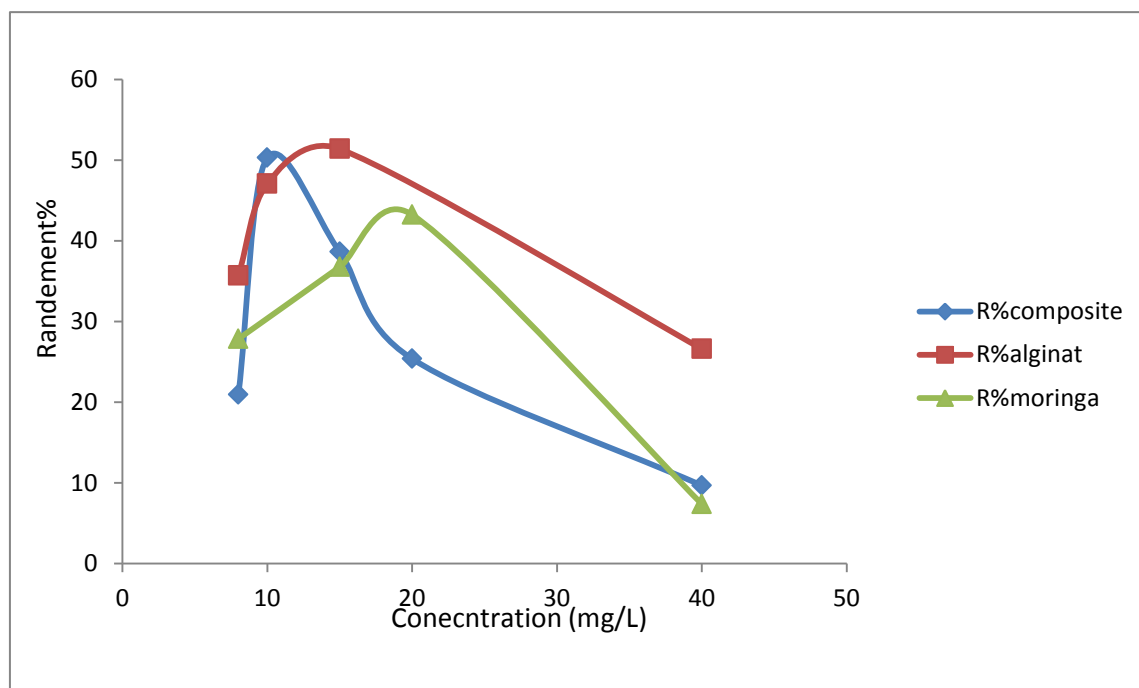


Figure III.15: Le rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la concentration initiale (pH=2 , m=0.5g, $t_{\text{alginate}} = t_{\text{moringua}}=30 \text{ min}$, $t_{\text{composite}} = 60 \text{ min}$).

Les essais expérimentaux ont été menés en utilisant une technique de biosorption en batch pour comparer les performances de l'effet d'adsorption avec des concentrations variés du polluant pharmaceutique diclofénac. Les résultats obtenus montrent qu'avec des basses concentrations, le rendement est très important. Le taux d'adsorption à l'équilibre varie de façon inverse avec la concentration initiale étudiée, ces résultats sont similaires à ceux de A.Melah et al [64]

III.5. Biosorption-Désorption :

Après avoir tester les paramètres optimums de sorption des trois biosorbants, on s'est intéressé au comportement de désorption du composite en déterminant le nombre de cycle (adsorption-désorption) possible en tenant compte de garder des rendements d'élimination supérieurs et préservant l'efficacité et la performance du composite.

Pour le premier cycle on a enregistré un rendement de 93%, en deuxième cycle le rendement a atteint 91% alors qu'après le troisième cycle le rendement d'élimination a diminué jusqu'à 50%.

Cela indique qu'après deux cycles de biosorption -désorption le matériau garde son efficacité ce qui est très intéressant pour l'étude de son application, régénération et commercialisation sur le marché.

Conclusion générale

L'accumulation dans l'environnement des polluants pharmaceutiques accroît fortement leur risque sur la santé humaine et affectant les différents écosystèmes.

Notre travail consiste à l'élimination d'un polluant émergent pharmaceutique couramment utilisé dans le domaine pharmaceutique et médicinal, en utilisant un procédé de biosorption.

La biosorption du polluant choisit (diclofénac de potassium) a été réalisée par élaboration d'un biocomposite à base de la plante *Moringa oleifera* et d'alginate par la méthode d'encapsulation.

L'étude qui s'inscrit dans le cadre de traitement des eaux et la protection de l'environnement en valorisant les écorces des fruits jetées de la plante de *Moringa oleifera*, a prouvé son efficacité après les tests de sorption réalisés sur l'alginate, le moringa et le composite (Alginate/Moringa) en tenant compte de certains paramètres étudiés tel que la cinétique d'adsorption, le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration de la solution.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR de l'alginate, le moringa et le composite a confirmé l'encapsulation de moringa dans l'alginate.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Le temps d'équilibre de biosorption des billes d'alginate et de moringa a été trouvé de l'ordre de 30 min pour chacun,
- L'efficacité d'élimination maximale du diclofénac a été atteinte lorsque la masse choisie était de l'ordre de 0,5 g pour les trois adsorbants,
- Le rendement maximum du diclofénac a été trouvé à pH égal à 2 pour les trois biosorbants comme suit : 77 % pour l'alginate ; 75 % pour le moringa et 81 % pour le composite.
- Les supports ont prouvé leur efficacité d'élimination même à la concentration de 60 mg/L de diclofénac, tandis que l'élimination maximale a été enregistrée à faible concentration $C=10\text{mg/L}$.

- L'étude de la biosorption du diclofénac dans les conditions optimales sur les trois supports a montré que le composite élaboré est le meilleur biosorbant avec un rendement de 93%.
- L'étude de biosorption- désorption de diclofénac sur le composite montre que le pourcentage d'élimination après deux cycles de biosorption atteint 91%, ce résultat intéressant montre qu'après deux cycles, le composite ne perd pas son efficacité ce qui prouve qu'il est régénérable et réutilisable pour le même intérêt.

En perspectives de cette étude, proposé pour poursuivre ce travail :

- Etudier l'influence de la taille des billes sur le rendement de biosorption,
- Optimiser la forme sphérique uniforme des billes élaborées,
- Tester la biosorption de ce composite sur des concentrations plus faibles et plus fortes de l'intervalle choisit,
- Etudier l'effet d'autres paramètres sur la biosorption des billes encapsulées : la température, l'humidité, le séchage des billes, l'agitation....
- Modéliser la cinétique d'adsorption obtenue et étudier les isothermes d'adsorption,
- Caractérisation du composite par d'autres techniques afin de déterminer le type d'encapsulation et la déposition de moringa dans le composite,
- Afin de bien mener cette étude, il est intéressant de tester l'efficacité de ces biosorbants vis-à-vis un rejet industriel contenant le diclorofénac en utilisant le système contenu.

- [1]: L. Ghannoum Obeid, « Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux ». Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, (2014).
- [2]: J. Govan, J. Fyfe, A. Jarman, A. T. (1981); « Short Communication Isolation Of Alginate Producing Mutants Of Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas Putida And Pseudomonas Mendocina », Journal of General Microbiology, Vol.4, 217–22, (1977).
- [3]: L.P Martin, "Le moringa", Echo note technique, (1985).
- [4]: H. Bouanani, A. Kettab, N. Bensacia, R. Riahi, L. Mandi, M. Nacer Chabaca, S. Benziada, M. Nakib, Y. Djillali, A. Lisaneddine "The Assessment and Optimization of Agricultural Reuse of Wastewater Treatment By- Products, Desal. Wat. Treat, Vol.203, 245–266, (2020),
- [5]: N. Taoualit, K. Boutemak, N. Bensacia, S. Chemlal, S. Irriri, D-E Hadj-Boussaad « Extraction and Transport of Methylene Blue Dye through a Plasticized Liquid Membrane containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier: Parametric Study », Chemical Engineering Transactions, Vol.82, 349-354, (2020),
- [6]: D. Imessaoudene, N. Bensacia, F. Chenoufi, "Removal of cobalt(II) from aqueous solution by spent green tea leaves", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.324: 1245–1253, (2020),
- [7]: I. Aroun, N. Bensacia, K. Seffah, S. benyahia, "Kinetic and Equilibrium Studies of Salicylic acid Adsorption from Contaminated Water by (Alginate/ Chitosan/ Cobalt ferrite) Nanocomposites". Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 5 (3) 1055-1061, (2019),
- [8]: K. Seffah, N. Bensacia, A. Skender, E. Flahaut, A. Hadj-ziane-zafour "Synthesis and characterization of nano-magnetic material based on (carbon nanotubes / nickel ferrite): Application for the removal of methyl orange dye from contaminated water", Algerian Journal of Environmental Science and Technology, Vol.3. No1. (2017),
- [9]: « Les biopolymères : différents familles, propriétés et applications ». Livre blanc, France (2020),
- [10]: Biopolymère et bioplastique. Fiche Technique Agro-Industrie.
- [11]: Rioux ; (2010). Caractérisation structurale et évaluation de l'activité biologique de polysaccharides extraits de saccharin longicuris Thèse de doctorat, l'Université Laval: 4-41.
- [12]: Mjahed, (2009). Caractérisation physico-chimique des films multicouches de polyélectrolytes à base de polysaccharides en vue d'applications dans le domaine des biomatériaux, thèse de doctorat, l'Université Louis Pasteur, France .

- [13]: Wang *et al.*, Évaluation de l'alginate de sodium pour l'ingénierie des tissus cellulaires osseux. *Biomatériaux* 24(20): 3475-3481, (2013),
- [14] : X Li, Y Li, and Z Ye. Preparation of macroporous adsorbent beads based on poly(vinylalcohol)/chitosan and their adsorption properties of heavy metals in aqueous solution. *Journal of Chemical Engineering*, 178: 60–68, (2011)
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.10.012>
- [15]: J. Claude Marot « Propriétés des algines ». (2016)
- [16] : <http://biosol.free.fr/liens/alg/Propri%E9t%E9s.htm>
- [17] : A. Nussinovitch, “Alginates. In: Hydrocolloid Applications”, published on the Springer Verlag website (2019).
- [18] : Les polysaccharides d’algues : Les algines : les algines extrait Savoir, consulté en Mai (2022)
- [19] : Algues les utilisations industrielles, extrait du site Agrofertil, <https://www.agrofertil.fr/industriels/les-utilisations-industrielles/>, consulté en Juin (2022).
- [20] : N Foidl., H.P.S Makkar. et K.Becker « Potentiel De Moringa Oleifera En Agriculture Et Dans L’industrie » Potentiel de développement des produits du Moringa. (2001)
- [21] : N.O Jordana de Assis, M. C S Lizandra. , N José Alistor de Sousa., M.M Nivia. , A Vanessa . « système de preconcentration pour la détermination du plomb dans les aliments pour poulets utilisant des coques de moringa oleifera comme biosorbant », *journal microchimique* ,(2017)
- [22] : Olson « corrélation anatomique des tiges et des racines avec la diversité des formes de vie, l’écologie et la systématique du moringa », *journal botanique de la linnean society* Vol.135, N°4., (2001),
- [23] : Carine C. Hédji, Diane N.S. Kpoguè Gangbazo, Marcel R. Houinato and Emile D. Fiogbé “Valorization of Azolla spp, Moringa oleifera, rice bran, and poultry and fishco-products in animal feed” *Journal of Applied Biosciences* 81: 7277 – 7289, (2014)
- [24] : B. Boh. « développement et application industrielle des microcapsule ». Edition Tec et Doc, Lavoisier, pp 9-22, (2007).
- [25] : S.Gouina. « micro encapsulation : industriel appraisal of existing technologie and trends ». *Trends in Food SCI. and technol.* 15, 330-347, (2007),
- [26] : D Poncelet, C Preffier , P Subra-paternault, Vandamme T. introduction aux techniques de micro encapsulation . Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris , pp3-7, (2007) ,
- [27]: Y Zhu. "Immobilized cell fermentation for production of chemicals and fuels. *Bioprocessing for value-added products from renewable resources*: p. 373-396, (2007),

- [28]: K Poe, McQuade. Mechanism and application of a microcapsule enabled multicatalyst reaction. *J Am Chem Soc* 129(29): p. 9216-21, (2007).
- [29] : M Zahaf. « Formulation de microcapsules à libération prolongée à base de principe actif très peu soluble ou insoluble et caractérisation biopharmaceutique », Mémoire de Master, Université de Blida, (2014).
- [30] : S Benyahia, A Abdallah Bouamrane. « Encapsulation de la doxycycline et de l'aspirine : étude de l'effet des paramètres physicochimiques de préparation sur la stabilité des microcapsules d'alginate», Mémoire de Master, Université de Khemis Miliana, (2017).
- [31] : E.Vincent. « Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie, application à la construction d'un biomatériau », Thèse de Doctorat, Université Nancy 1, (2010).
- [32] : K DIBENE, S FOURAR. « Effet du chitosane sur les propriétés des microparticules à base d'un anti-inflammatoire stéroïdien, la prednisone », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2016).
- [33] : H Guendouzen, M Bousnan. « Formulation et caractérisation des microparticules à base de biopolymères », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [34]: S.Lin, Y.C.Chen, R.N.Chen, C.ChenL, O.HoH., Y.H.Tsung, T SheuM., .Z LiuD, "Improving the stability of astaxanthin by microencapsulation in calcium alginate beads", *PloS one*, 11,e0153685 (2016)
- [35]: H Guendouzen, M Bousnan. « Formulation et caractérisation des microparticules à base de biopolymères », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [36]: H Guendouzen, M Bousnan. « Formulation et caractérisation des microparticules à base de biopolymères », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2017).
- [37]: C Arrouj, B Hanane. « Etude d'un procédé de microencapsulation par émulsification d'un principe actif anti-inflammatoire et caractérisation biopharmaceutique », Mémoire de Maste, Université de Bejaïa, (2016).
- [38] : F Amrouche. « Biodégradation du phénol par immobilisation des bactéries », Mémoire de magister, Ecole Nationale polytechnique d'Alger, (2008).
- [39] : A Merakchi., « Etude de la formulation d'un principe actif (la metformine) dans des polymères biodégradables », Mémoire de Master, Université de Bejaïa, (2012).
- [40]: U Nguyen ThiThanh, H Zuratul Ain Abdul, T Nguyen Xuan Thanh, A NurazreenaBinti. Fabrication of alginate microspheres for drug delivery. A review, *Journal Pre-proofs*, (2019).

- [41] : P Smrdel, M Bogataj, A Mrhar. "The Influence of Selected Parameters on the Size and Shape of Alginate Beads Prepared by Ionotropic Gelation", *Scientia Pharmaceutica*, (2008). 76(1) 77-90
- [42] : S. H. Ching, N. Bansal, B. Bhandari, "Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(6) 1133-1152(2014).
- [43] : V. Maroga Mboula, « Devenir des polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire » Thèse de doctorat, université de Nantes, (2012).
- [44] : « Les risques des effets sur l'environnement des produits pharmaceutiques et des médicaments », extrait de site internet Green Facts, consulté en juin (2020) <https://www.greenfacts.org/fr/produits-pharmaceutiques-environnement/index.htm>.
- [45] : 3 avenue Claude Guillemin à Orléans. Auditorium du BRGM (2016)
- [46] : M.-A. MARCOUX, M. MATIAS, F. OLIVIER – Ecogeos « substances émergents, polluants émergents dans les déchets : analyse et prospective », Rapport N° 10-0143/1A (2012).
- [47] : Mémoire Mme BERIBER Assia 016
- [48] : SHREYA et al. *Orient. J. Chem.*, Vol. 33(6), 3166-3172, (2017),
- [49] : Patiño, Y « MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO » *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 5, núm. 2, abril-junio, pp. 1-20, (2014),
- [50] : G. Xiao, R. Wen, D. Wei « Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid », *Fluid Phase Equilibria*, Vol 10, (2016)
- [51] S. Álvarez, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García « Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials », *Chemical Engineering Journal*, Vol 03, (2017).
- [52] : F. Medjdoub, "Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels," Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, (2018).
- [53] : M. Mohamed Mhidi, K. Kheireddine, « Etude des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta », Mémoire de Master en Chimie Inorganique et Environnement; Université de Saida, Algérie, (2017).
- [54] : Z. Saidani et H. Merhoum « Synthèse d'un bio adsorbant à base d'alginate et de *Moringa Oleifera*. Application à l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques », mémoire de master, université de Blida1, (2022)

- [55]: L Zhao. et al., macro porous alginate ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors, journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers (2017).
- [56]: B. Anindya «Design and Characterization of Ibuprofen Loaded Alginate Microspheres Prepared by Ionic Gelation Method», article (2018)
- [57]: site internet l'association des archéologues du Québec <https://www.archeologie.qc.ca/>
- [58]: <https://link.springer.com/article/10.2165/00003495-199957060-00016>
- [59]: <https://www.aquaportail.com/definition-5031-desorption.html>
- [60]: M. Guittafi, R. Sadouk « Adsorption des polluants émergents pharmaceutiques sur les écorces de moringa oleifera », Mémoire de master, Université de Blida 1, (2021).
- [61]: A El Gaidouni « Adsorption of phenol in aqueous medium by a raw and treated Moroccan pyrophyllite », Journal of Materials and Environmental Science, (2015)
- [62]: K Milan., S Marina., P Jelena., L Jorge., P Snezana., N Andrijana., R Ivica. « l'influence de l'encapsulation d'alginate sur le point de charge nulle (pHpzc) et propriétés thermodynamiques de la zéolite naturelle et Fe(III)-modifiée » article, science directe (2019), (32), 02.216
- [63]: N'Da Arsène KOUADIO¹, Grah Patrick atheba^{2*}, Drissa Ouattara kra² et Albert troukprey² « influence de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et de la concentration initiale de la solution métallique au cours de l'adsorption des ions Cu²⁺ et Mn²⁺ sur les charbons actifs d'acacia auriculaeformis et d'acacia mangium », Rev. Ivoir. Sci. Technol., 29, 44 – 54, (2017),
- [64]: A. Mellah « Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400 », Journal of Materials and Environmental Science, (2014).