

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ BOUIRA



Faculté des Sciences et Sciences Appliquées

Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

Benmira Chahrazed

En vue l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de L'environnement

Thème :

**Co-élimination d'Ibuprofène par une argile algérienne en présence
d'un biopolymère**

Soutenu le : 12/06/2024

Devant le jury composé de :

Hakim LOUNICI	Professeur	Université Bouira	Président
Amrane BOUDA	MAA	Université Bouira	Examineur
Mourad FERHAT	MCB	Université Bouira	Encadreur

Année Universitaire : 2023/2024

REMERCEMENT

Tout d'abord, «nous remercions Allah » qui nous a donné foi, volonté de Continuer, et réaliser ce travail dans de bonnes conditions.

Je remercie profondément mon encadreur Monsieur Ferhat Mourad pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations, remarques pointues et suivi tout au long de ce travail. J'ai aussi beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité et ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Hakim Lounici , professeure à l'Université de bouira qu'il a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance, en dépit de ses nombreuses occupations.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Bouda Amrane, qui me fait l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir voulu examiner ce travail.

L'ensemble des enseignants et le personnel administratif.

Tous les techniciens de laboratoire ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Merci

Je dédie ce travail à :

Pour mes chers parents que dieu les protège

Je ne saurai exprimer suffisamment toute ma gratitude pour
les sacrifices qu'ils ont fait pour que je termine mes études ;

Mes soeurs(illissia, illina, farah, amina)

Mes frères(abd malek, abd moumen)

Ma très chère grande mère(jida)

Ma 2ème famille

Ainsi qu'à toutes mes amies(sonia , wassila , amina , manel , houda , nour houda , amira , fatima)

SOMMAIRE

- ✚ Liste des figures
- ✚ Liste des tableau
- ✚ Liste de symbole
- ✚ Liste des abréviation
- ✚ Liste des équations

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

I.Ibuprofène

I .1.Apersu sur les polluants émergents	2
I.2.Ibuprofène.....	2
I.2.1.Identification de l'ibuprofène	2
I.2.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'Ibuprofène	3
I.2.3. Effets indésirables et intoxication d'ibuprofène	5
I.3. Voies de rejet des médicaments pharmaceutique dans l'environnement.....	5

II.Les argiles

II.1. Structure et types des minéraux argileux.....	6
II.1.1. Structure des minéraux argileux	6
II.1.2. Différents types de minéraux argileux	8
II.2. La phénomène d'adsorption.....	9
II.2.1. Définition.....	9
II.2.2.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	12

III.Chitosine

III.1.Définition.....	14
III.2.caractéristique de chitosane.....	15

III.2.1.Degré de Désacétylation (DD).....	15
III.2.2.Cristallinité.....	15
III.3.Production de chitosane.....	16
III.4. Principales applications du Chitosane.....	17

Partie expérimentale

Chapitre II:Matériels et méthodes

II.1.Matériel.....	18
II.1.1.Solutions et produits utilisés.....	18
II.1.2.Petit matériel.....	18
II.1.3.Appareillage.....	18
II.2.Méthodes.....	19
II.2.1.Préparation et caractérisation des matériaux	19
II.2.1.1.Protocole d'obtention de la bentonite sodique.....	19
a)Lavage à l'acide chlorhydrique.....	19
b) Saturation par NaCL.....	19
II.2.1.2.Caractérisation de bentonite préparée.....	20
1)Cractérisation par IRTF.....	20
2)pH de point charge nulle.....	20
II.2.3.Le protocole expérimental.....	21
II.2.3.1.Dosage du ibuprofène par spectroscopie UV-Visible	21
a)Détermination de la longueur d'onde maximale	21
II.2.4.Optimisation de l'adsorption du ibuprofène sur la bentonite.....	21
II.2.4.1.Suivi de la cinétique d'adsorption.....	21
II.2.4.2.Effet de pH sur adsorption	21
II.2.4.3.Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....	22
II.2.5. Elimination d'Ibuprofène par la bentonite en présence du chitosane	22
II.2.5.1. Optémisation des paramètre de traitement	22
a) Préparation de la solution de chitosane	22

b) optimisation de la coagulation floculation.....	23
--	----

Chapitre III:Résultats et discussions

III.1. Obtention et caractérisation des matériaux utilisés.....	24
III.1.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	24
III.1.2. pH de point de charge nulle (pH _{PCN}) de la bentonite.....	25
III.1.3. Caractérisation du chitosane par spectroscopie infrarouge.....	27
III.1.3.1. Caractéristiques du chitosane utilisé	27
III. 2. Rétention d'Ibuprofène sur la bentonite.....	29
III. 2. 1. Étude de la cinétique de sorption.....	29
III. 2. 1. 1. Rétention d'Ibuprofène par la bentonite	29
III. 2.1.2.Evaluation du pH de la solution d'ibuprofène au cours de processus de sorption	30
III. 2. 1. 3. Effet du pH de milieu sur la capacité de sorption d'Ibuprofène sur l'argile.....	31
III. 2. 1. 4. Effet de la charge initiale d'Ibuprofène.....	32
III. 3. Elimination d'ibuprofène en présence du chitosane.....	34
III. 3. 1. Préparation de la solution du chitosane.....	34
III. 3. 2. Optimisation des paramètres de traitement en présence du chitosane par le procédé de coagulation-floculation.....	34
III. 3. 3. Effet de la dose du Chitosane.....	35
III- 3. 4. Etude de l'effet du pH	36
Conclusion générale	38
Références bibliographique	41
Annexe	44

LISTE DES FIGURES

• Figure I.1 : Structure de l'ibuprofène.....	3
• Figure II.1 : Représentation schématique de la couche tétraédrique et octaédrique.....	6
• Figure II.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 :1 (cas d'une smectite).....	7
• Figure II.3 : Représentation de la différence entre les couches dioctaédriques en b (image du haut) et les couches trioctaédriques en c.....	8
• Figure II.4 : Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3).....	9
• Figure II.5 : Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption.....	10
• Figure II.6 : Les types d'adsorption.....	11
• Figure III.1 : structure chimique de la chitine et du Chitosane. R=H ouCOCH ₃	14
• Figure III.2 : Sources de ChitosaneCOCH ₃	15
• FigureIII.3 : étape de prouduction de chitosane.....	16
• Figure III.1: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.....	24
• Figure III.2 : Détermination du pH _{PCN} pour la bentonite.....	26
• Figure III.3 : spectre IRTF du chitosane utilisé.....	27
• Figure III.4 : Cinétique d'adsorption d'Ibuprofène sur la bentonite.....	29
• Figure III.5: Évolution de pH de la solution au cours du processus de sorption d'Ibuprofène sur la bentonite.....	30
• Figure III.6 : Evaluation de la capacité de fixation d'Ibuprofène sur l'argile à différents pH.....	31
• Figure III.7 : variation de pH final en fonction de pH initial lors de la sorption d'Ibuprofène sur l'argile.....	32
• Figure III. 8 : évaluation de la capacité de fixation d'Ibuprofène sur l'argile en fonction de la charge initiale d'Ibuprofène.....	33
• Figure III. 9 : évaluation de rendement d'élimination d'Ibuprofène par l'argile.....	33
• Figure III.10: taux d'élimination d'ibuprofène à différentes dose du chitosane.....	35
• Figure III.11: Turbidité résiduelle des solutions argileuses à différentes dose du chitosane.....	36
• Figure III.12: taux d'élimination d'ibuprofène avec et sans la présence du chitosane à différents pH.....	37

LISTE DES TABLEAUX

• Tableau I.1 :Les propriétés physicochimiques de l'ibuprofène.....	4
• Tableau II.1 :Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	11
• Tableau II.5 :Principales application du Chitosane en agroalimentaire.....	17
• Tableau III.1 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique utilisée.....	25
• Tableau III.2 : Principales bandes des spectres IRTF du chitosane utilisé.....	28
• Tableau III.3 : DDA et pKa du chitosane.....	28

Liste de symboles

Symbole	Désignation
C_0 :	concentration initiale(mg/L ou mmol/L)
C_e :	concentration résiduelle(mg/L ou mmol/L)
E :	Taux d'élimination du métal de la solution(%)
M :	Molarité (mo/L)
m :	Masse d'adsorbant introduite en solution (g)
N :	Normalité (N)
pH_i :	pH initial
pH_f :	pH final
PH_{PCN} :	pH de point de charge nulle
V :	Volume de la solution ou de la suspension (L)
v_1 :	Vitesse de l'agitation rapide lors de la coagulation-floculation(tpm)
v_2 :	Vitesse de l'agitation lente lors de la coagulation-floculation (tpm)
q_e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté/g d'adsorbant ou mmol/g)

Liste des abréviation

IBF, PA :Ibuprofène

DD : Degré de Désacétylation.

ΔH : Variation d'enthalpie.

AINS : Anti-inflammatoire non stéroïdien.

$\lambda_{\max}$: Longueur d'onde maximale.

Bt-Na :Bentonite soudique.

IRTF :Infra rouge à transformée de fourier.

pH :Potentiel Hydrogène.

ppm :Parties par million

tpm :Rotation par minute.

μm : Micromètre.

Liste des équations

- $q_e = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} \right) \frac{V}{m}$: la formule de capacité d'adsorption du matériau adsorbant.....(eq 1)
- $E(\%) = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} \right) \cdot 100$: la formule de taux d'élimination du métal.....(eq 2)

Introduction générale

Enjeux environnementaux liés à la contamination des ressources en eau par des polluants émergents, comme les médicaments, ont suscité un intérêt croissant ces dernières décennies. Parmi ces polluants, l'ibuprofène, un anti-inflammatoire non stéroïdien couramment utilisé, a été fréquemment détecté dans les milieux aquatiques. Son maintien et ses conséquences éventuelles sur la faune aquatique et, par conséquent, sur la santé humaine, soulèvent des questions critiques concernant la gestion et le traitement des eaux usées (Fent, Weston, & Caminada, 2006).

L'argile, une ressource abondante en Algérie, offre des propriétés adsorbantes remarquables grâce à sa structure microporeuse et sa grande surface spécifique. Utilisée depuis longtemps dans divers processus de purification, l'argile se révèle prometteuse pour l'élimination des contaminants organiques. En particulier, la bentonite, qui possède des capacités d'adsorption supérieures pouvant être exploitées pour traiter les eaux contaminées par des produits pharmaceutiques comme l'ibuprofène (Vengris, Binkien, & Sveikauskait, 2001).

Le chitosane, un biopolymère dérivé de la chitine présent dans les carapaces des crustacés. Il est utilisé généralement comme agent floculant et adsorbant en traitement de l'eau (Rinaudo, 2006). Sa biodégradabilité, sa non-toxicité et ses propriétés uniques de liaison le rendent idéal pour une utilisation en combinaison avec d'autres matériaux adsorbants (G. J. P. i. p. s. Crini, 2005).

Cette étude se concentre sur la co-élimination d'ibuprofène à l'aide de l'argile algérienne, en présence du chitosane. La synergie entre ces deux matériaux pourrait potentiellement améliorer l'efficacité d'élimination d'ibuprofène, en combinant les forces d'adsorption de la bentonite et les propriétés floculantes du chitosane (Kumar & Wyman, 2009). La sélection de ces matériaux est influencée non seulement par leur potentiel d'efficacité, mais également par leur disponibilité et leur prix abordable, ce qui rend leur application réalisable et durable (Li et al., 2010).

Ce travail comprend deux parties principales:

La première partie se concentre sur la revue de la littérature sur l'ibuprofène, les propriétés générales des argiles (notamment la bentonite) et les propriétés du chitosane.

La partie suivante rassemble les diverses approches utilisées, ainsi que les résultats obtenus et leur interprétation. Finalement, une conclusion globale.

CHAPITRE I

I.1. Apersu sur les polluants émergents

Au cours des années 1950, les sciences, notamment la médecine, ont connu des avancées considérables. De grands laboratoires ont développé et produit une grande variété de médicaments en quantité et en qualité importantes. Cependant, il est devenu évident que ces produits pharmaceutiques peuvent également comporter certains risques.

Au fil des décennies passées, un intérêt croissant s'est porté sur les "polluants émergents", une catégorie de substances de préoccupation environnementale. Il a été observé que ces micropolluants se trouvent dans différents milieux aquatiques, Surtout les eaux usées des hôpitaux, des ménages et les fuites industrielles et médicales. Les stations d'épuration conventionnelles ont souvent du mal à traiter efficacement ces produits en raison de leur persistance, ce qui entraîne leur accumulation croissante dans les systèmes aquatiques. Cette accumulation présente un risque pour les organismes aquatiques, pouvant également avoir des répercussions sur la santé humaine (TERMOUL, ZERHOUNI, BELHOUARI, MAROUF, & HALLOUI)

I.2. Ibuprofène

L'ibuprofène, un composé aromatique, est fabriqué dans le domaine pharmaceutique afin d'être utilisé dans le domaine médical. Il a été découvert à Nottingham, en Angleterre. Ce médicament s'applique particulièrement à différentes douleurs comme celles associées aux menstruations, aux maux de tête, les maladies inflammatoires telles que la polyarthrite rhumatoïde et les maladies courantes telles que le rhume (Subramanya, 2007).

I.2.1. Identification de l'ibuprofène

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien de l'acide 2-arylpropionique, présent sous deux formes énantiomères, R et S. Cependant, en médecine, seule la forme racémique est employée. L'ibuprofène est une molécule chimique assez simple, Connu sous le nom d'acide (2 RS) -2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propionique, il se compose d'un seul groupe fonctionnel (-COOH) et d'un fragment hydrocarbure inerte (hydrophobe). [-CH₃ C₆ H₄ CH₂ CH₃ CH₃] (Mbarki, 2021).



Figure I.1. Structure de l'ibuprofène(Mbarki 2021).

I.2.2.Caractéristiques physico-chimiques de l'Ibuprofène

L'ibuprofène (IBF) se présente sous forme de poudre cristalline blanche, avec une texture cireuse légère et dégageant une faible odeur, ainsi qu'un goût caractéristique prononcé.

Ibuprofène Insoluble dans l'hexane, soluble dans les solvants tels que l'éthanol, l'octanol, le diméthylsulfoxyde et le chloroforme, comme indiqué dans le tableau I.1 ci-dessous. De plus, la solubilité d'ibuprofène est influencée par le pH du milieu. En effet, sa solubilité augmente significativement avec le pH, Cela implique que sa dissolution est plus efficace dans des milieux alcalins que dans des milieux acides où il peut être partiellement insoluble.(SOUMATIA AMINA, 2019).

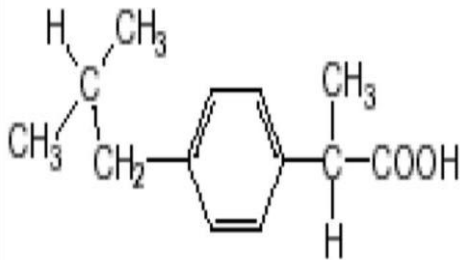
Poids mol.(g/mole)	206,28
Formule chimique	$C_{13}H_{18}O_2$
Structure chimique	
Solubilité (mg/l) (25°C)	21
Kd (l/kg)	453.79
logKoe	3.94
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
pKa (20°C)	4,91
Tension de vapeur (Pa)	$2,48 \times 10^2$
Constante de la loi de Henry (atm/m³/mole)	$1,5 \times 10^7$

Tableau I.1. Les propriétés physicochimiques de l'ibuprofène(SOUMATIA AMINA, 2019).

I.2.3. Effets indésirables et intoxication d'ibuprofène

Dans le sang, le taux d'ibuprofène est habituellement de 50 mg/dm³, mais à des concentrations proches de 250 mg/dm³, il devient dangereux. L'ibuprofène possède une activité toxique, bien établi, avec différents symptômes cliniques. Parmi les symptômes sont des hémorragies intestinales, une dépression du système nerveux central, et une hypoventilation et même mort (Holubek et al., 2007). En plus de ces effets, l'ibuprofène peut également entraîner d'autres effets secondaires plus ou moins graves, tels que des nausées, des vomissements, des diarrhées, des brûlures d'estomac, etc., ainsi que des manifestations d'anaphylaxie et de peau. (Rainsford, 2009).

I.3. Voies de rejet des médicaments pharmaceutique dans l'environnement :

Lorsqu'elles pénètrent dans le corps, les composés actifs présents dans les médicaments sont excrétés soit sous forme active inchangée, soit sous forme métabolisée. Les eaux d'égout municipales recueillent différents types de médicaments humains (et leurs produits de synthèse) utilisés dans les foyers, les établissements hospitaliers et les établissements de soins aux personnes âgées.

L'élimination incorrecte des médicaments non utilisés dans les éviers et les toilettes entraîne également leur élimination dans les eaux d'égout municipales. Les procédés classiques de traitement des eaux d'égout, tels que les boues activées, ne permettent pas d'éliminer entièrement les produits pharmaceutiques des eaux usées : les taux d'élimination varient entre moins de 20 % et plus de 80% pour certains produits pharmaceutiques. Les déchets sont donc jetés dans les cours d'eau, les lacs et les nappes souterraines d'eau. En outre, il a été prouvé que les usines pharmaceutiques évacuent des substances actives dans les cours d'eau environnants.

Les médicaments vétérinaires employés dans l'élevage des animaux sont déversés dans les sols où le fumier est utilisé comme engrais. Au fil du temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou se déversent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface ; ils peuvent également être absorbés par les plantes. Les médicaments vétérinaires employés dans le domaine de l'aquaculture sont directement absorbés par les eaux de surface (DJEBIHA, 2023, 47).

II. Les argiles

Chaque matériau qui agit comme adsorbant est caractérisé par sa structure microporeuse, ce qui lui confère une surface active considérable par unité de masse. Les adsorbants fréquemment employés peuvent être soit d'origine naturelle. (végétale ou animale), soit d'origine minérale. Ils sont utilisés dans leur état brut ou après un processus d'activation visant à accroître leur porosité (Oumelkheir & Fatma).

L'argile, une roche sédimentaire, se compose principalement de minéraux spécifiques les silicates d'aluminium, plus ou moins hydratés, sont souvent feuilletés (phyllosilicates) ou fibreux (sépiolite et polygorskite). Cela explique ses caractéristiques d'absorption et sa capacité à s'adapter. Souvent considérée comme un « héritage naturel », l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, avec des minéraux qui lui donnent sa couleur. Il s'agit de petites quantités d'oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium (Oumelkheir & Fatma).

II.1. Structure et types des minéraux argileux

II.1.1. Structure des minéraux argileux

L'argile ne se limite pas à la terre, elle est plutôt une roche qui se décompose en une multitude de particules. Ces particules se présentent sous forme de lamelles extrêmement petites, mesurant environ un micron de longueur et quelques nanomètres d'épaisseur (Allègre, 2012).

Les minéraux argileux font partie de la classe des phyllosilicates. Leur structure est formée par l'empilement de couches octaédrique et tétraédrique, ce qui donne lieu à la formation d'un feuillet bidimensionnel (figure II.1) (DJEBIHA & MAHYADINE, 2023).

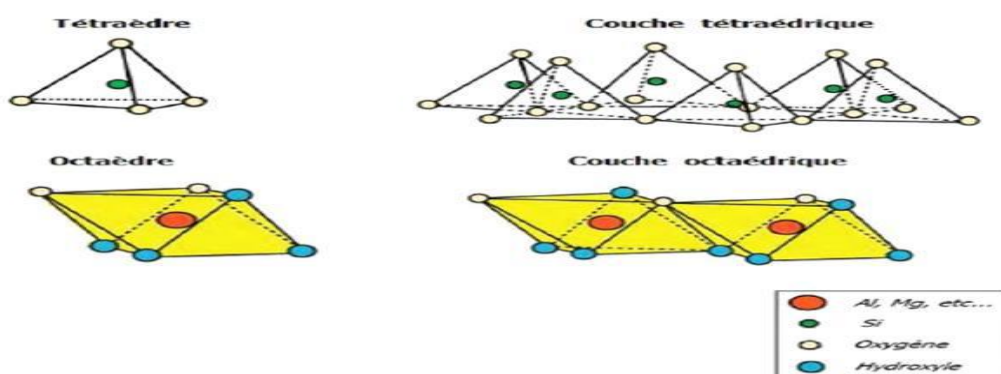


Figure II.1 . Représentation schématique de la couche tétraédrique et octaédrique (DJEBIHA & MAHYADINE, 2023)

Les phyllosilicates sont construits autour d'une armature d'ions O^{2-} et OH^- , ces anions occupant les sommets des assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Des cation de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) sont présents dans les cavités de ces unités élémentaires, avec une position tantôt tétraédrique, tantôt octaédrique. Leur disposition plane permet de créer des couches octaédriques et tétraédriques, dont le nombre définit l'épaisseur de la feuille. On désigne l'espace interfoliaire comme étant l'espace entre deux feuilles parallèles. (Jozja, 2003).

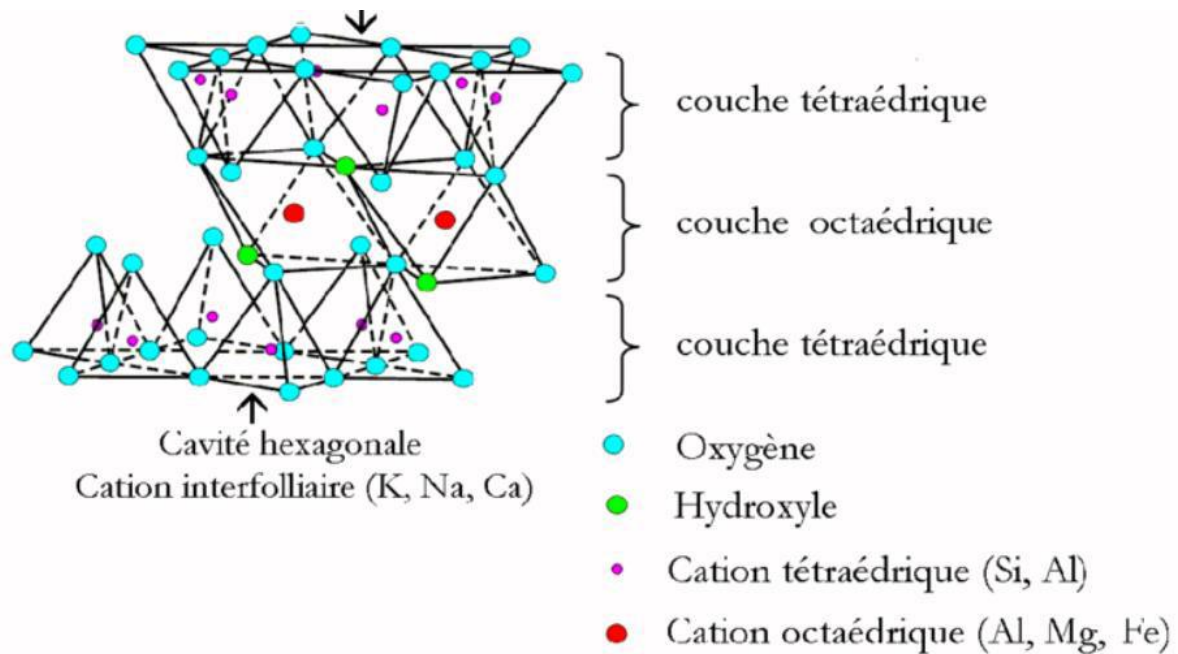


Figure II.2. Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 : 1 (cas d'une smectite)
(Jozja, 2003).

Contrairement aux couches tétraédriques, les couches octaédriques des phyllosilicates peuvent être classées en deux catégories: dioctaédrique et trioctaédrique. (BOUGDAH, 2007). Lorsque les cation sont trivalents, comme Al^{3+} , dans les couches dioctaédriques (Figure II.3), deux octaédres sur trois sont occupés, et chaque anion est partagé entre deux octaédres voisins. En ce qui concerne les couches trioctaédriques (Figure II.3), en cas d'occupation des sites par des cation bivalents (par exemple Mg^{2+}), chaque anion est associé à trois cations.

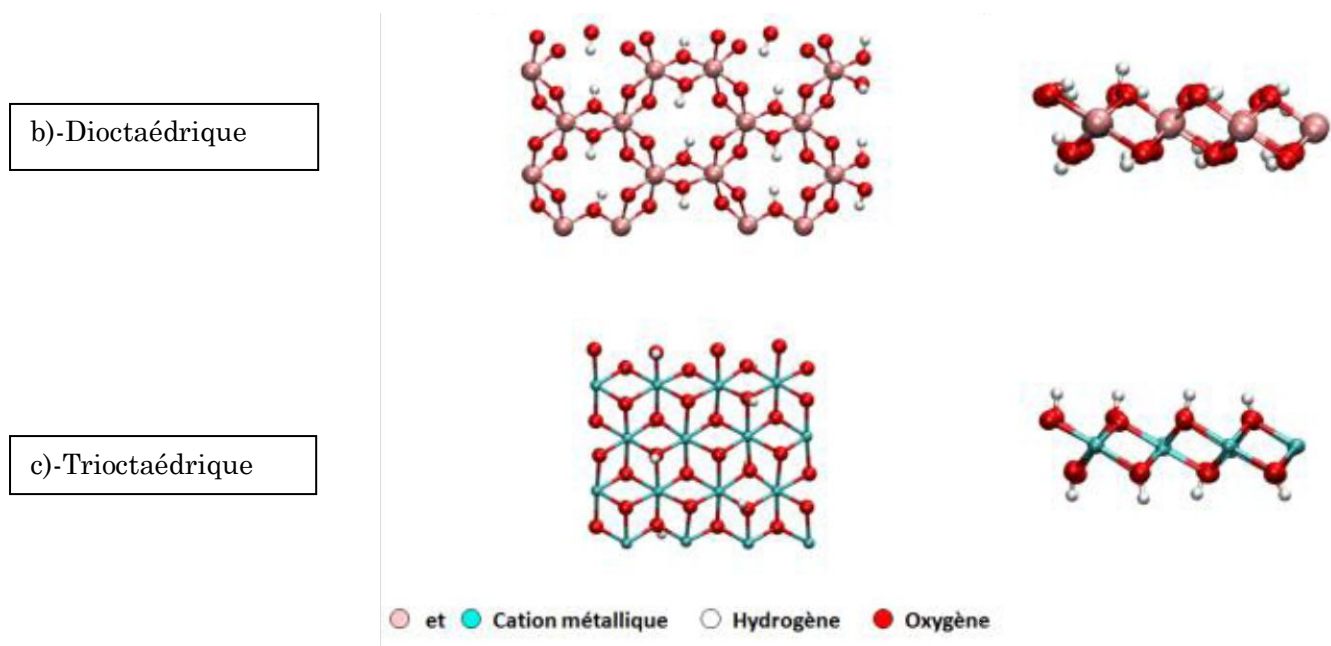


Figure II.3. Représentation de la différence entre les couches dioctaédrique en b (image du haut) et les couches trioctaédriques en c (ci-dessous) (DJEBIHA & MAHYADINE, 2023).

II.1.2. Différents types de minéraux argileux :

Les diverses catégories de minéraux argileux se caractérisent par la configuration des couches tétraédriques et octaédriques.

Il existe 4 groupes(6)(Duc, 2020) :

a) Les minéraux avec $d = 7 \text{ \AA}$ (TO ou 1 :1) : Le feuillet est constitué d'une couche siliceuse tétraédrique (T) et d'une couche alumineuse ou magnésienne octaédrique (O). Les couches qui sont liées par des liaisons hydrogène ont une distance constante. La kaolinite est le minéral le plus remarquable de ce groupe, avec une formule structurale $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

b) Les minéraux (TOT ou 2 :1) : Le feuillet, qu'il soit lourd ou légèrement chargé, est composé de deux couches de silicium tétraédrique avec une structure isomorphe et d'une couche d'aluminium octaédrique qui peut également être substituée. La distance entre les feuillets peut être fixe ou variable, et des cations compensateurs de la charge sont présents dans l'espace inter-feuillets. Par exemple, K, Na, Ca.... Vermiculite, mica et smectite.

c) **Les minéraux avec $d=14 \text{ \AA}$ (TOTO ou 2 :1 :1) :** Le feuillet est constitué d'une coche octaédrique supplémentaire (O) dans l'espace inter-feuillets. Cette couche peut avoir une nature gibbsite $[\text{Al}(\text{OH})]$ ou brucitique $[\text{Mg}(\text{OH})]$. Contrairement aux couche tétraédrique des feuillets 2 :1 qui l'entourent, cette couche n'a pas de sommets partagés, mais elle neutralise les charge de feuillets. Un exemple de ce groupe est la chlorite (Duc, 2020)

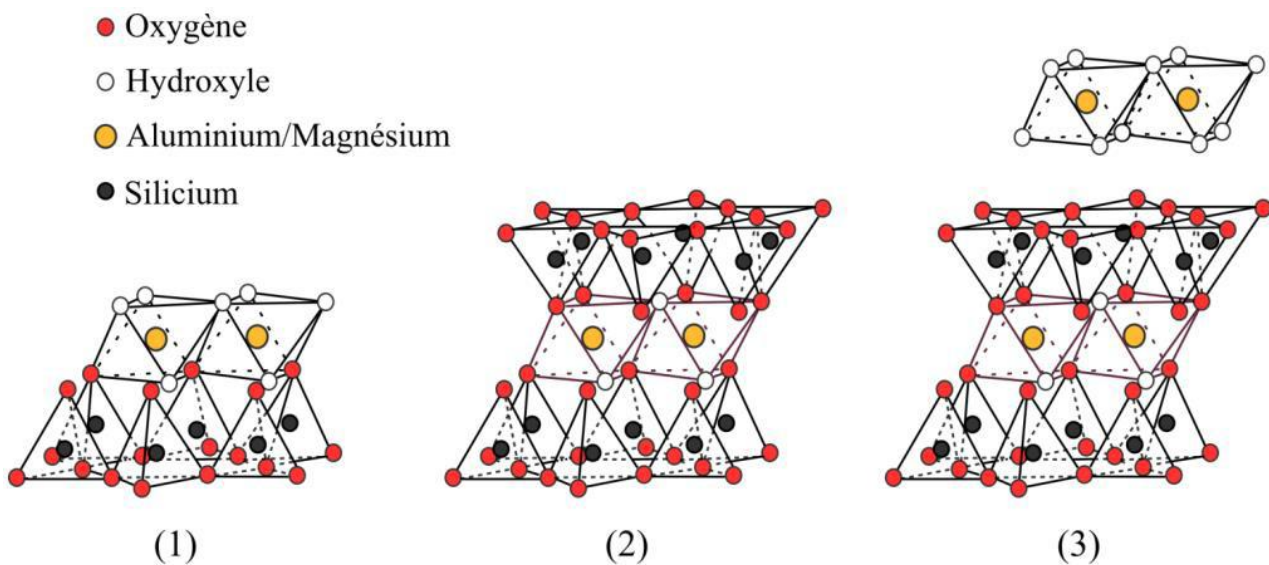


Figure II.4 . : Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3) (Duc, 2020).

II.2. La phénomène d'adsorption :

II.2.1. Définition :

Un processus physique ou chimique appelé adsorption à l'interface soluté/solide survient lorsque des molécules d'un liquide ou d'un gaz se fixent à la surface d'un matériau solide. Les caractéristiques de cette interface et les caractéristiques physico-chimiques de la substance à adsorber ont une influence sur celle-ci. La présence de forces non compensées à la surface du matériau solide entraîne ce processus spontané, qui peut être physique ou chimique (voir Figure (II.3))(Bongur, 2010).

Le terme "adsorbat" désigne généralement l'entité chimique qui se fixe lors du processus d'adsorption, alors que l'adsorbat se fixe sur un matériau solide, on parle d'adsorbant. On observe principalement une influence sur l'adsorption d'une substance à la surface d'un solide par les caractéristiques texturales et structurales du matériau, Le nombre et la structure des pores, ainsi que la nature des éléments chimiques présents en surface, sont particulièrement importants. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, où les molécules ou les atomes adsorbés sont désorbés (DJEIHA & MAHYADINE, 2023).

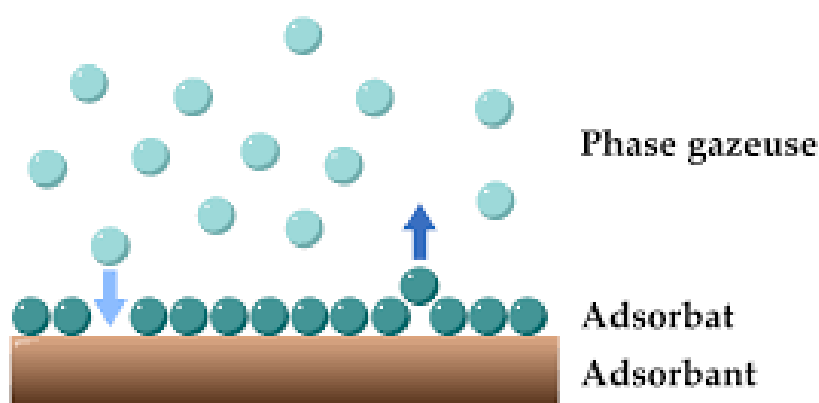


Figure II.5. Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption (DJEIHA & MAHYADINE, 2023).

Il est possible de distinguer deux formes d'adsorption : la physisorption, qui est de nature physique, et la chimisorption, qui est de nature chimique (voir Tableau II.1 et Figure (II.6))

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	du processus Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	physique : Wan der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lent, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorptions	Facile	Difficile
Couche formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (DJEIHA & MAHYADINE, 2023).

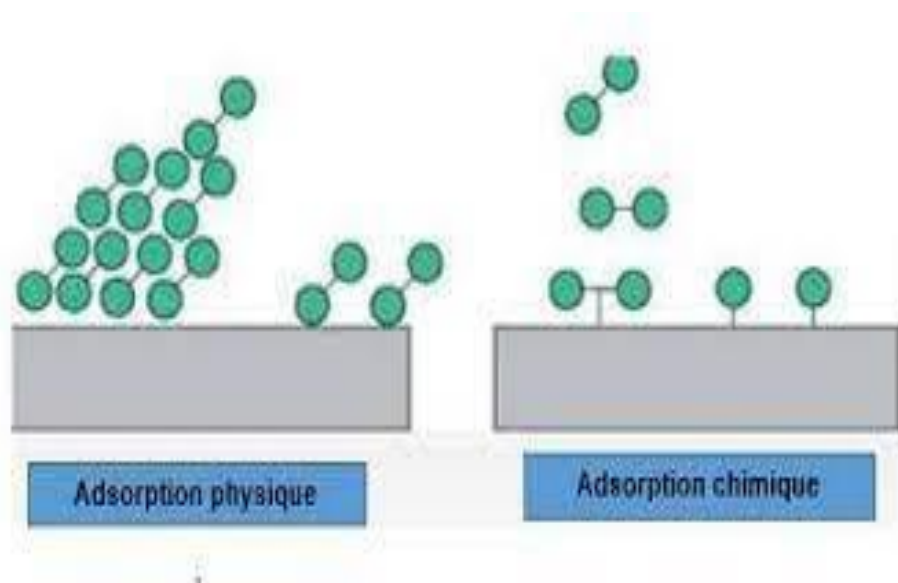


Figure II.6: Les types d'adsorption(DJEIHA & MAHYADINE, 2023)

II.2.2.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

De nombreux paramètres et caractéristiques, tant du support que du substrat, il est possible que ces facteurs influent sur le processus d'adsorption, la capacité et la vitesse de rétention d'une substance sur un support. Les différents paramètres sont les suivants : (Medjdoul & Kadjite, 2018)

➤ **Structure des adsorbants**

La composition et la configuration des adsorbants sont cruciales pour capturer les différents éléments organiques et inorganiques de l'eau. L'affinité d'un adsorbant envers le soluté est principalement influencée par les dimensions des particules, la surface spécifique et la porosité.

➤ **Influence de l'adsorbat**

L'adsorbat possède des propriétés physico-chimiques essentielles qui jouent un rôle essentiel dans son processus d'adsorption sur la surface solide de l'adsorbant. La composition moléculaire joue un rôle essentiel dans l'influence de la rétention des adsorbats ; la structure moléculaire devient de plus en plus volumineuse, ce qui rend sa rétention sur certaines phases solides plus complexe. En outre, la composition de la solution a un impact sur l'adsorption des solutés, En raison de la concurrence entre plusieurs espèces en même temps pour les sites d'adsorption, en particulier pour celles présentant une structure similaire (Zeghache & Hafsi, 2020).

➤ **Influence du pH :**

La charge de l'adsorbant et de l'adsorbat est directement influencée par le pH, qui joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. On a beaucoup étudié son influence sur la rétention des contaminants. L'adsorption des anions est généralement favorisée par un pH bas, tandis qu'un environnement alcalin favorise celle des cations.

➤ **Influence de la température :**

L'adsorption est un processus complet qui découle de différents phénomènes à l'interface entre le solide et le liquide, qu'ils soient exothermiques, endothermiques ou athermiques. Ainsi, la température joue un rôle essentiel. Les processus de chimisorption sont favorisés par une augmentation de la température, tandis qu'une diminution favorise l'adsorption physique (Bentahar, 2016).

➤ **La nature physico-chimique de la surface :**

L'existence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc., déterminera la nature des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

➤ **La taille et la forme des particules :**

L'adsorption est favorisée par une réduction de la taille des particules, ce qui facilite la diffusion à travers l'adsorbant et augmente la surface de contact avec le polluant. (Bakhtiar, 2022).

III. Chitosane

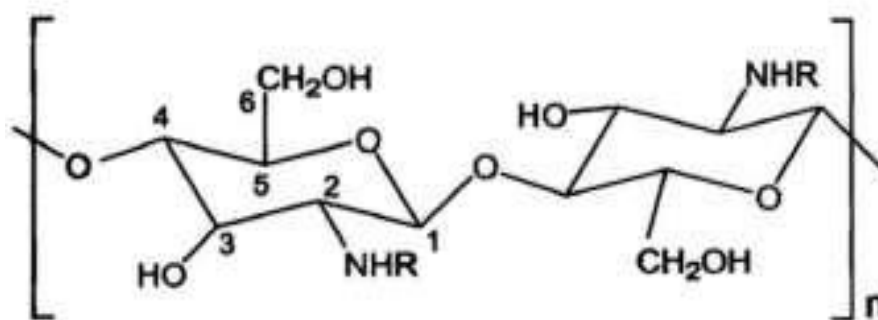
III-1-Definition

Le Chitosane est un biopolymère qui joue un rôle essentiel dans la production de chitine (un polysaccharide naturel présent dans le crabe, les crevettes, le homard, les méduses de corail, etc.)(Wong, Chan, Kho, & Heng, 2002).

La nature du Chitosane est cationique, ce qui lui permet de créer des complexes électrostatiques ou des structures multicouches (Bousta & Bennammer, 2022).

Le Chitosane est un polysaccharide copolymère linéaire biocompatible, biodégradable et non toxique, composé de (1-4)-amino-2-désoxy-D-glucose (D-glucosamine) et de 2-acétamido-2-désoxy-D-glucose (Nacétyl-D-glucosamine). Il présente une structure similaire à celle de la cellulose (composée de 1 à 4 unités D-glucose liées)(Younes & Rinaudo, 2015).

Le chitosane est un dérivé N-des acétylé de la chitine, même si cette acétylation N-des n'est jamais complète. Il présente plusieurs groupes amino exposés, ce qui en fait un polysaccharide polycationique. Grâce à sa capacité à gélifier, il a été employé dans la création de dispositifs d'administration médicale (Younes & Rinaudo, 2015).



FigureIII-1 : structure chimique de la chitine et du Chitosane. $R=H$ ou $COCH_3$ (Younes & Rinaudo, 2015).



Figure III.2. Sources de Chitosane (Kurita, 2006).

III.2. caractéristique du chitosane

III.2.1. Degré de Désacétylation (DD)

Le principal critère qui permet de différencier la chitine du Chitosane est le degré de désacétylation. On le désigne comme la proportion molaire des molécules de D-glucosamine et de N'acétyle Dglucosamine dans la composition du polymère.

Puisque le degré de désacétylation varie principalement en fonction de la méthode de purification et des conditions de réaction, il est donc primordial de définir le degré de désacétylation du Chitosane avant son utilisation.

III.2.2. Cristallinité

Le Chitosane est un composé semi-circulaire. On sait qu'il se cristallise dans le système orthorhombique, il existe deux types de structure : Le Chitosane I (sous forme de sel) représente un taux de désacétylation DD très faible (60%). Il présente une désorganisation plus prononcée que le Chitosane II (une forme amine libre) qui présente une forte acétylation DD (90%) (DAHMANI & ZADI).

III.3. Production du chitosane :

se fait par quatre étapes : (G. Crini, Guibal, Morcellet, Torri, & Badot, 2009)

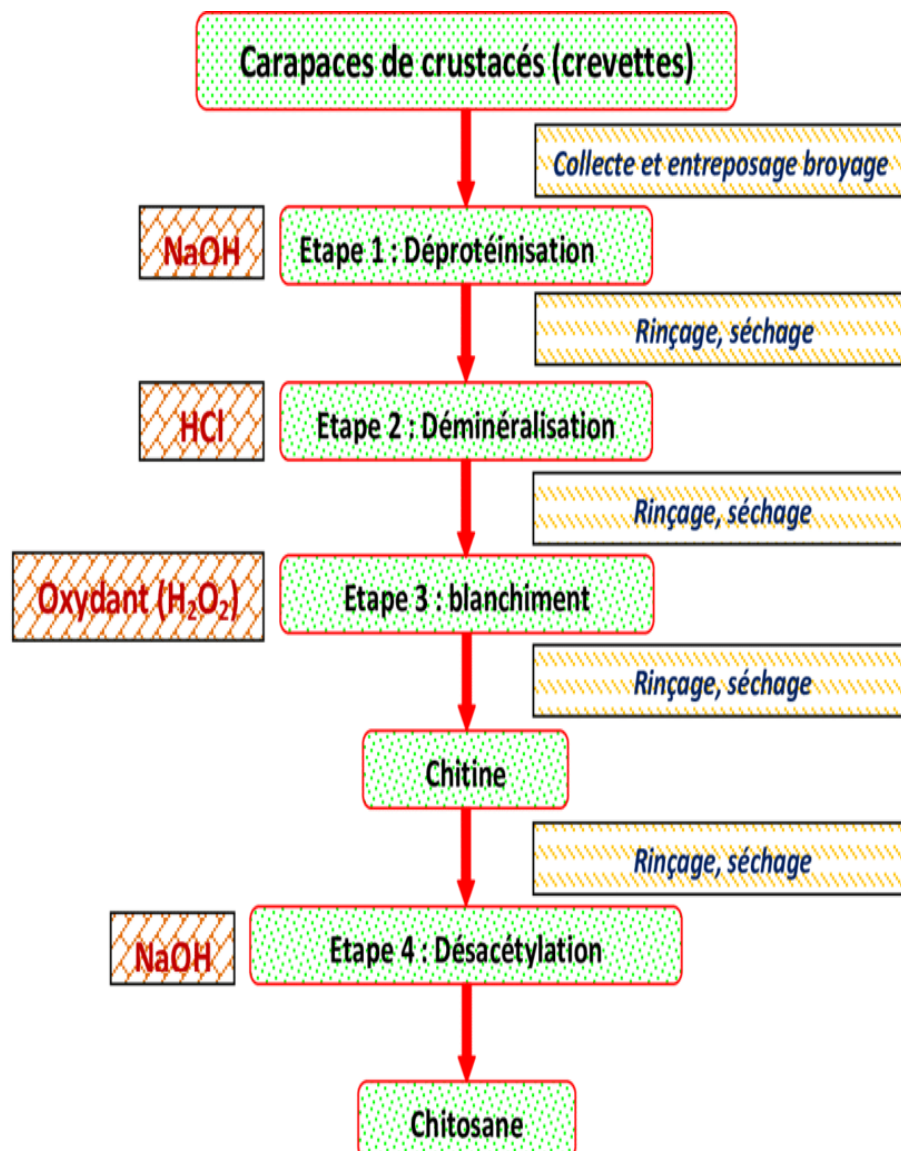


Figure III.3. étape de production de chitosane (G. Crini et al., 2009).

III.4. Principales applications du Chitosane

Le Chitosane joue un rôle de plus en plus important dans l'industrie et a des répercussions importantes sur la recherche et le développement dans des domaines tels que la chimie, la biologie, la santé et la préservation de l'air. L'intérêt pour cette macromolécule naturelle, extraite des carapaces de crustacés, qui était encore peu considérée comme des déchets, s'explique par ses propriétés remarquables.

Ce coproduit d'origine marine, très abordable, a démontré sa capacité à contribuer à la création de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée, touchant pratiquement tous les secteurs industriels, de la pharmacie à l'agroalimentaire, en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques.(Kurita, 2006).

Domaine d'application	Exemples d'applications
Agroalimentaire • Alimentaire • Emballages	✓ Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation) ✓ Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande ✓ Stabilisation de la couleur et des arômes ✓ Clarification et désacidification des liquides alimentaires ✓ Préservation des aliments (antibactérien, antioxydant) ✓ Extraction du fer (mauvaise odeur dans les viandes) ✓ Support d'immobilisation d'enzymes ou de cellules (fromagerie, domaine diététique, aquaculture) ✓ Emballages biodégradables (comestibles)
Agriculture • Agricole • Animale	✓ Enrobage de semences (encapsulation) ✓ Immobilisation cellulaire (horticulture) ✓ Fongicide « bio-pesticide » ✓ Fertilisant, protection des cultures, traitement des sols ✓ Augmentation des rendements ✓ Films biodégradables (protection des récoltes, des feuillages) ✓ Alimentation animale ✓ Vaccination animale

Tableau II.5. Principales application du Chitosane en agroalimentaire(Kurita, 2006).

CHAPITRE II**Matériaux et Méthodes****II.1. Matériel****II.1.1. Solutions et produits utilisés**

- Solution d'acide chlorhydrique (HCL) concentrées et de soude (NaOH).
- Nitrate de potassium (KNO_3).
- Chlorure de sodium (NaCl).
- Eau distillée.
- Ibuprofène.
- Acide acétique (CH_3COOH) concentré.

II.1.2. Petit matériel

- Papier filtre
- Tamis
- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, flacons.....

II.1.3. Appareillage

- Agitateur à plaque chauffante (Nahita MAGNETIC STIRRER MODEL 690/5).
- Spectrophotomètre UV-Visible (VWR UV-6300PC).
- pH-mètre (inoLAB PH 7310).
- Etuve (memmert UF 55).
- Spectrophotomètre Infrarouge.
- Agitateur secoueur.
- Thermomètre.
- Centrifugeuse.

II.2.Méthodes

II.2.1.Préparation et caractérisation des matériaux

II.2.1.1.Protocole d'obtention de la bentonite sodique

a)Lavage à l'acide chlorhydrique

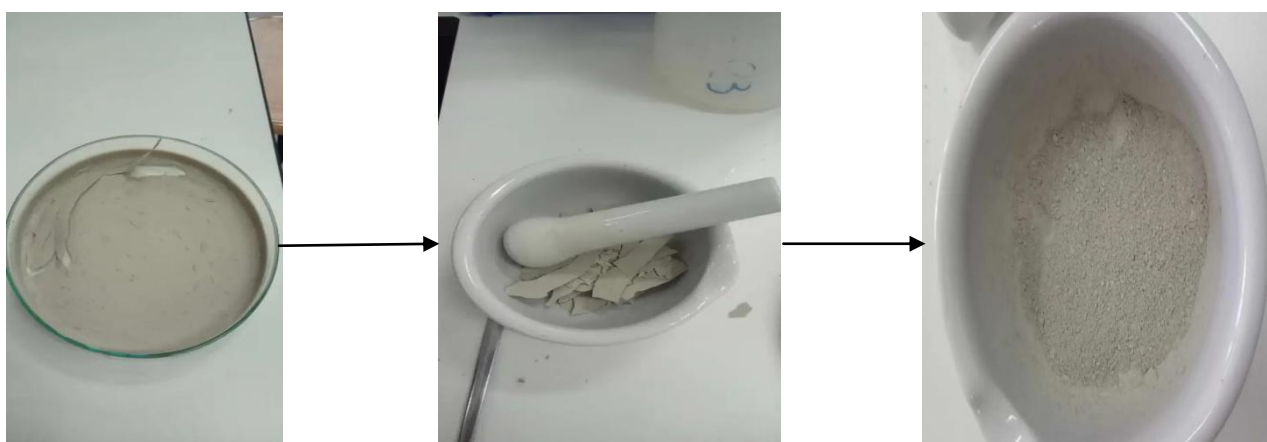
Les argiles se combinent avec des minéraux comme les carbonates et les hydroxydes, formant ainsi des structures qui recouvrent les surfaces des particules argileuses. Les impuretés sont éliminées en étant lavées avec une solution d'acide relativement diluée.

Pour préparer l'argile brute, d'une masse de 150 g, on l'agite d'abord dans deux litres d'eau distillée pendant cinq heures, puis on la laisse reposer toute une nuit afin de permettre la dispersion des feuillets de l'argile. Un tamis de 50 μm a été utilisé pour passer la suspension après agitation, puis elle a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré ($C=11,82 \text{ mol/l}$) jusqu'à ce qu'elle atteigne un pH de 2 à 3. Par la suite, la suspension est déplacée vers des éprouvettes de deux litres. On agite les suspensions acidifiées pendant quatre heures, puis on les décante. Dans chaque échantillon, on sépare le liquide clair. Puis le culot est dissous dans deux litres d'acide chlorhydrique, agité pendant quatre heures, puis le mélange est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide qui recouvre le culot soit opalescent, ce qui marque le début de la défloculation (Ferhat, 2012).



b) Saturation par NaCl

L'argile récupérée est transformée en forme sodique par agitation mécanique dans une solution de NaCl 1N après lavage à l'acide chlorhydrique. Par la suite, par une succession de lavages à l'eau distillée, l'argile est dispersée et laissée à décanter. Après avoir été préparée, l'argile sodique est lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à ce que les ions chlorures disparaissent (test négatif au nitrate d'argent), puis bien agitée par agitation mécanique et séchée à une température de 40°C. Le matériau solide obtenu est ensuite appelé bentonite sodique Bt-Na(Ferhat, 2012).



II.2.1.2. Caractérisation de bentonite préparée

1) Caractérisation par IRTF

L'analyse physique par spectroscopie infrarouge (IR) est une approche à la fois qualitative et quantitative. Celle-ci fonctionne en absorbant des photons " $h\nu$ " émis par une radiation faible en énergie, ce qui altère l'énergie de vibration des molécules. Grâce à cette méthode, il est possible d'étudier les propriétés chimiques d'un matériau en repérant les modes de vibration spécifiques des groupements (Lauterburg, 2002).

Nous avons employé un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier dans notre étude

2) pH de point charge nulle

Afin d'évaluer le pH de la bentonite au point de charge nulle en utilisant la méthode en batch (Shawabkeh, Al-Khashman, Al-Omari, & Shawabkeh, 2007), on ajoute des solutions de KNO_3 (50 ml) à une concentration de 0,1 M et à un pH initial compris entre 2 et 12 à une quantité précise d'argile (30 mg), sans agitation, pendant 3 jours. Après avoir atteint l'équilibre, on mesure le pH final de chaque solution et on le compare au pH initial.

II.2.3. Le protocole expérimental

II.2.3.1. Dosage d'Ibuprofène par spectroscopie UV-Visible

a) Détermination de la longueur d'onde maximale

Afin d'évaluer la longueur d'onde maximale d'absorption de l'ibuprofène, on a préparé une solution étalon de l'IB à une concentration de 1000 mg/L. Par la suite, on a mesuré cette solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible en effectuant un balayage de longueur d'onde de 200 nm à 400 nm avec un pas de 5 nm. Une représentation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde a été réalisée, avec un pic maximal correspondant à la longueur d'onde maximale de l'IB (λ_{max}), qui est de 223 nm.

II.2.4. Optimisation de l'adsorption d'Ibuprofène sur la bentonite

II.2.4.1. Suivi de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'analyser les taux d'adsorption d'ibuprofène en solutions aqueuses sur la bentonite, Une quantité d'argile de 3 grammes.L-1 est ajoutée à un volume spécifique d'une solution d'ibuprofène de 100 mg/l, pendant une durée allant de 1 à 240 minutes, en effectuant des essais à différents moments de contact. Finalement, chaque prise d'essais a été mesurée à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible à 223 nm (Ferhat, 2012).

II.2.4.2. Effet de pH sur l'adsorption

L'adsorption d'ibuprofène sur la bentonite a été effectuée à des pH acides à légèrement alcalins (de 1 à 8) afin d'évaluer l'impact du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et de déterminer le pH optimal de celle-ci ; et cela dans les conditions suivantes : une concentration d'adsorbant de 3g/L, une concentration d'ibuprofène de 100 mg/L et un temps de contact de 2 heures, tout en mesurant le pH final de chaque solution.



II.2.4.3 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Une expérience d'adsorption en mode batch consiste à mettre en contact une quantité spécifique d'adsorbant (bentonite) avec une solution synthétique d'ibuprofène à une concentration de 100 mg/L⁻¹ dans un bécher de 1000 ml. Un agitateur mécanique est utilisé pour agiter la solution à une vitesse de 100 tours par minute (tpm).

Après une période de contact adéquate pour atteindre l'équilibre, il est possible de mesurer le pH final de la suspension. Ensuite, la suspension est centrifugée et passée par un papier filtre de 0,45µm.

La capacité d'adsorption du matériau adsorbant, qui est notée q_e et exprimée en mg de métal par gramme d'adsorbant, est utilisée pour évaluer l'efficacité d'adsorption. Le taux d'élimination du métal peut également être calculé, noté E et exprimé en pourcentage.

q_e est défini par la formule suivante :

$$q_e = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} \right) \frac{v}{m} \quad (\text{eq 1})$$

le taux d'élimination défini par :

$$E(\%) = \left(\frac{c_0 - c_e}{c_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{eq 2})$$

Avec

C_0 :concentration initiale

C_e :concentration résiduelle

m : masse d'adsorbant introduite en solution(g)

v :volume de la solution métallique (L)

II.2.5. Elimination d'Ibuprofène par la bentonite en présence du chitosane

II.2.5.1. Optimisation des paramètre de traitement

a)Préparation de la solution du chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne se manifeste qu'à l'état soluble. En agitant lentement une solution diluée d'acide acétique, on peut dissoudre 100 mg de chitosine en poudre en utilisant les proportions suivantes:

100mg (chitosane)/2ml d'acide acétique à 99% complément à 100 ml en eau distillée

b) optimisation de la coagulation floculation

Le processus de coagulation floculation consiste à éliminer les particules en suspension. Comme son nom l'indique, ce processus se déroule en deux étapes distinctes ; Pendant une heure, la coagulation se produit à une vitesse d'agitation élevée (v1) (environ 200 tpm). Ensuite, la floculation à une vitesse d'agitation faible (v2) (environ 40 tpm) se produit en une vingtaine de minutes. Ces deux étapes perturbent la sédimentation des particules et entraînent la formation de floes dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Dans cette optimisation, deux paramètres sont analysés : la quantité de chitosane (de 0 à 10 mg) et la concentration d'ibuprofène.

Les expériences suivantes sont réalisées de la manière suivante pour chaque test de coagulation-floculation:

1. Placer l'échantillon de bentonite en suspension : 750 mg dans 250 ml d'eau distillée.
2. Agitation à une vitesse de 200 tpm (v1), puis ajout d'une quantité spécifique de solution chitosane pendant 5 minutes (phase de coagulation).
3. Limiter la vitesse d'agitation à 40 tpm (v2) pendant une durée de 20 minutes (phase de floculation).
4. L'agitation s'arrête et la décantation commence : on prélève 10 ml du surnageant pendant une période de décantation de 30 minutes.(Ferhat, 2012).



CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Obtention et caractérisation des matériaux utilisés

III.1.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Il est important de souligner que la spectrophotométrie infrarouge est la plus couramment employée dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) car la majorité des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels sont localisées dans ce domaine (Bouras et al., 2007). Elle est cruciale pour l'analyse de la composition des argiles et l'identification des minéraux argileux.

La phase argileuse de l'échantillon de bentonite utilisée est analysée pour toutes les bandes d'adsorption, et le spectre infrarouge correspondant est illustré dans la figure III-1.

L'analyse de ce spectre révèle les bandes d'adsorption telles qu'elles sont indiquées dans le tableau III-1.

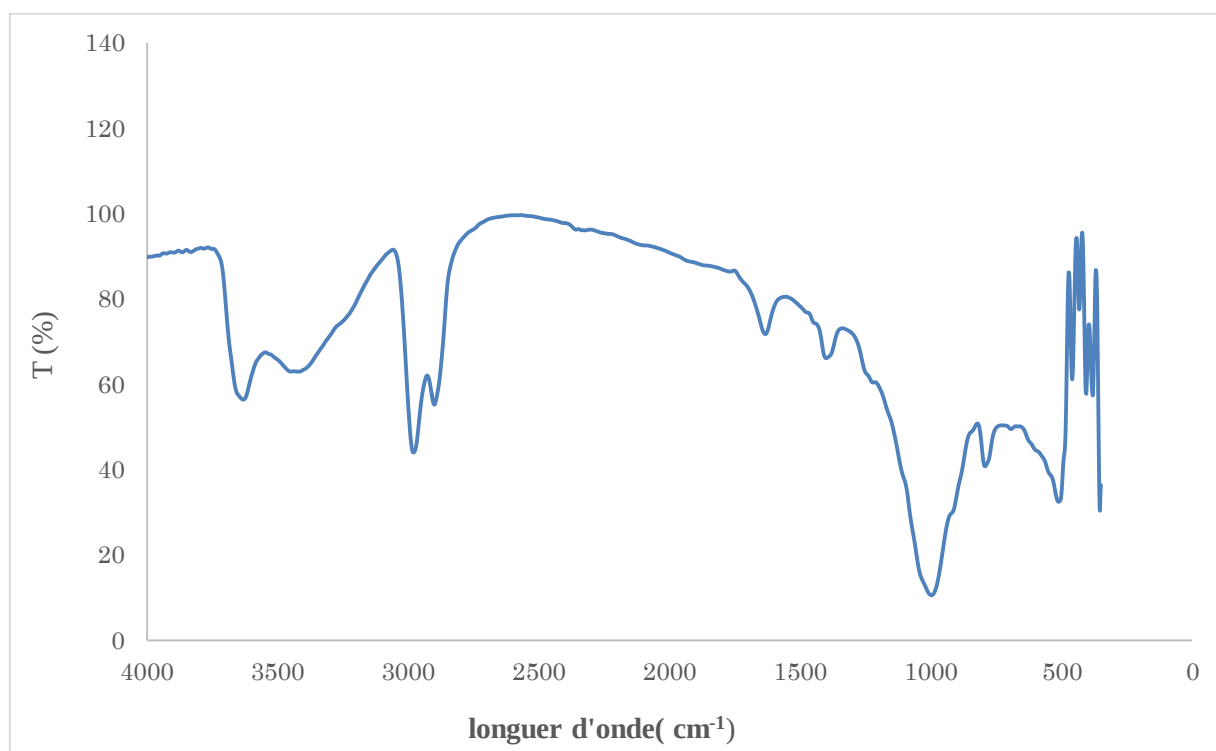


Figure III.1: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.

Tableau III-1 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique utilisée.

Nombre d'onde (cm-1)	Types de vibrations
3627	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3411	al. O—H de l'eau
1627	déf. O—H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035 - 1043	al. Si—O
912	déf. Al—Al—OH
835	déf. Al—Mg—OH
443 - 509	déf. Si—O—Al ^{VI} et Si—O—Mg ^V

al. : Allongement, déf. : Déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique (Bouras et al., 2007).

La présence des liaisons caractéristiques des montmorillonites est confirmée par les bandes d'adsorption observées. Parmi ces bandes, les vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al^{VI}, Si-O-Mg^{VI}, Al-Al-OH et Al-Mg-OH sont les plus représentées (Bouras et al., 2007).

III.1.2. pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite

La figure III-2 présente les résultats de la méthode en batch pour la détermination de pH_{PCN}. Selon ce graphique, il est observé que, dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 7, les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial ($\Delta\text{pH} > 0$). Par contre, on constate que le pH final est inférieure au pH initial à partir de pH > 7 ($\Delta\text{pH} < 0$). Alors qu'il se maintient constant en faisant varier le pH initial de 7 à 8 ($\Delta\text{pH} = 0$). Nous déduisons donc que le pouvoir tampon de l'argile utilisée s'étale sur une gamme de pH de 7 à 8. L'intersection de la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ avec l'axe de pH_i nous donne le **pH_{PCN} de 7.4**

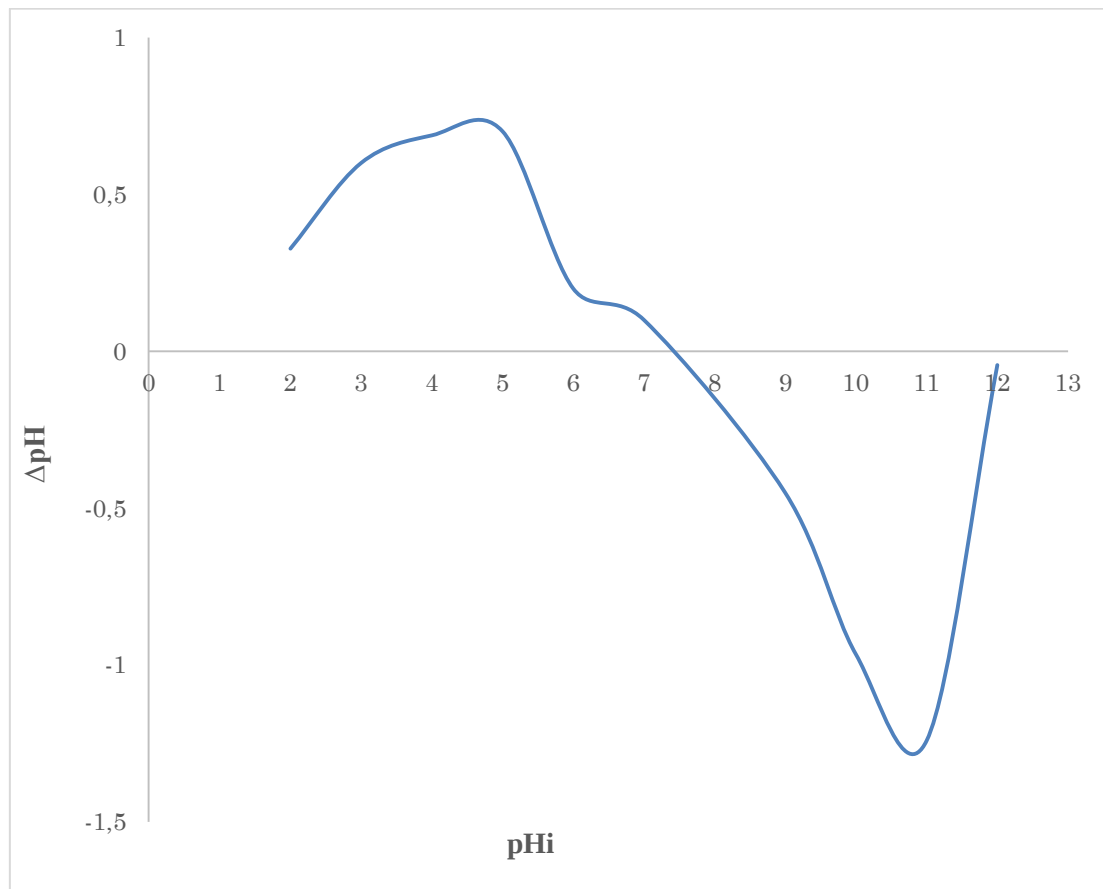


Figure III-2 : Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite.

La figure III-3 illustre la variation de la charge de surface de la bentonite en fonction de pH.

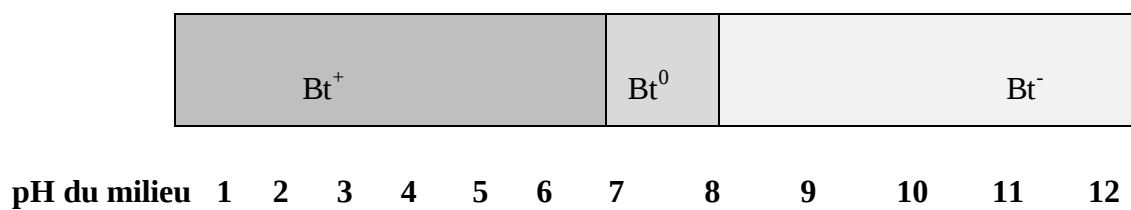


Figure III-3 : Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution.

III.1.3. Caractérisation du chitosane par spectroscopie infrarouge

La figure III-3 présente les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'échantillon du chitosane

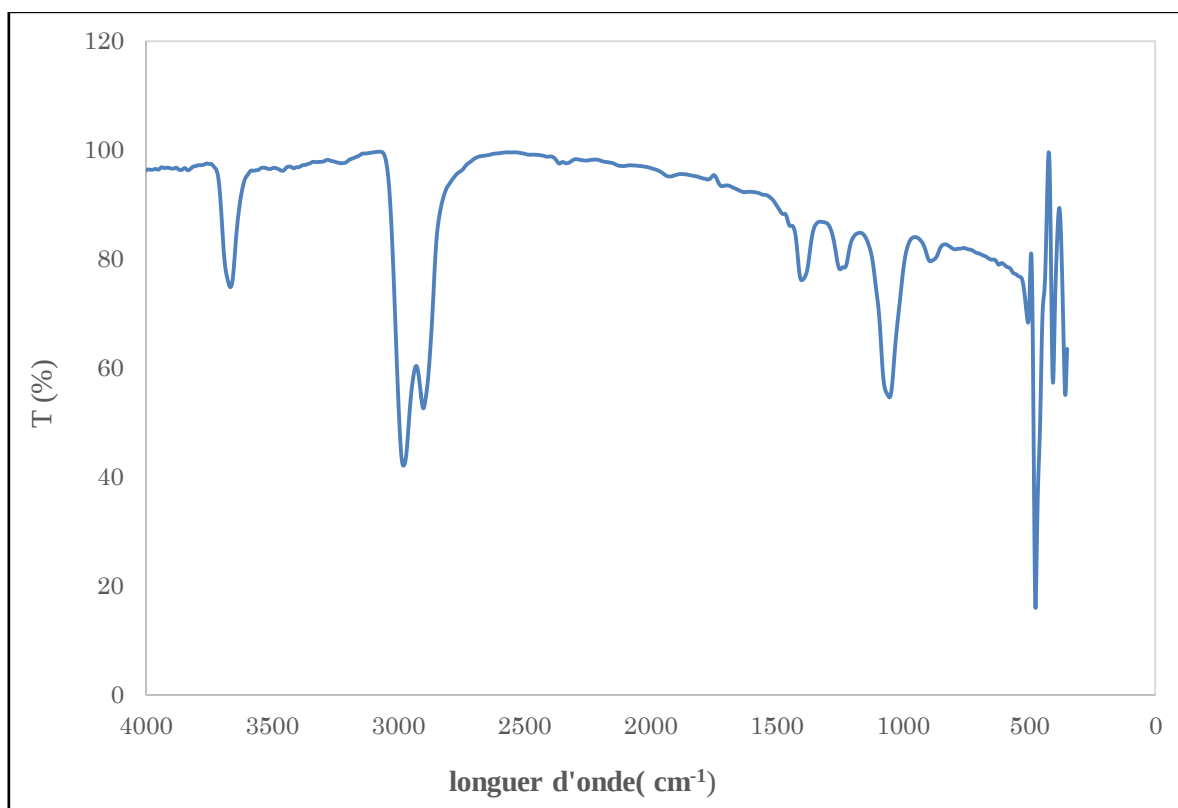


Figure III-3 : spectre IRTF du chitosane utilisé

La bande spectrale s'étend de 3100 à 3500 cm^{-1} et correspond aux vibrations d'élongation de -NH et -OH, y compris les liaisons d'hydrogène.

Des pics sont observés dans le spectre de la figure III-3 en raison des vibrations d'élongation de -CH et -CH₂ à 2869-2931 cm^{-1} .

la disparition de pic à 1635 qui caractérise les vibrations d'élongation de groupement acétyle dans le spectre de l'échantillon du chitosane utilisé montre que ce dernier est très désacétylé. (Crini et al., 2009).

L'absence de pic à 1540 cm^{-1} (impuretés protéiques) dans le spectre montre que la chitosane utilisé est d'une grande pureté (Crini et al, 2009).

Bande (cm ⁻¹)	Nature de la vibration ou rotation
1026	Vibration d'élongation du C-O-C de cycle glucosidique
895	Liaison glucosidique β (1 $\rightarrow$ 4)
1249	Vibration de distorsion de -O-H
1635	Groupement acétyle
2898 - 2975	Elongation de -CH et -CH ₂
3100 - 3500	Elongation de -NH et -OH

Tableau III-2 : Principales bandes des spectres IRTF du chitosane utilisé.

III.1.3.1. Caractéristiques du chitosane utilisé

Le tableau III. 3 illustre les degrés de deasetylation (DDA) et le pKa du chitosane utilisé

DDA (%)	pKa
89 $\pm$ 1	6,35 $\pm$ 0,1

Tableau III-3 : DDA et pKa du chitosane.

La présence d'un tel niveau de désacétylation (DDA) donne au chitosane une grande capacité de floculation et de fixation

III. 2. Rétention d'Ibuprofène sur la bentonite

III. 2. 1. Étude de la cinétique de sorption

La durée de mise en équilibre joue un rôle crucial dans la détermination de la vitesse de rétention d'Ibuprofène, ce qui permet d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant. Dans cette étude, nous avons examiné la durée maximale de 5 heures pour étudier la cinétique de sorption du système Ibuprofène-argile, à une température fixe de 25 °C et à un pH de la solution d'Ibuprofène (4-5). La dose d'ibuprofène initiale a été établie à 100 mg.L⁻¹. La suspension est agitée en utilisant un agitateur rotatif à une vitesse de 100 tpm. Les proportions entre le solide et le liquide sont de 3 g.L⁻¹

III. 2. 1. 1. Rétention d'Ibuprofène par la bentonite

La figure (III. 4) illustre comment la quantité d'Ibuprofène retenue en mg.g⁻¹ par l'argile (Bt) varie en fonction du temps de contact. Selon les résultats, il est démontré que la rétention d'ibuprofène par l'argile est extrêmement rapide. On parvient à trouver l'équilibre dès les premières minutes de contact

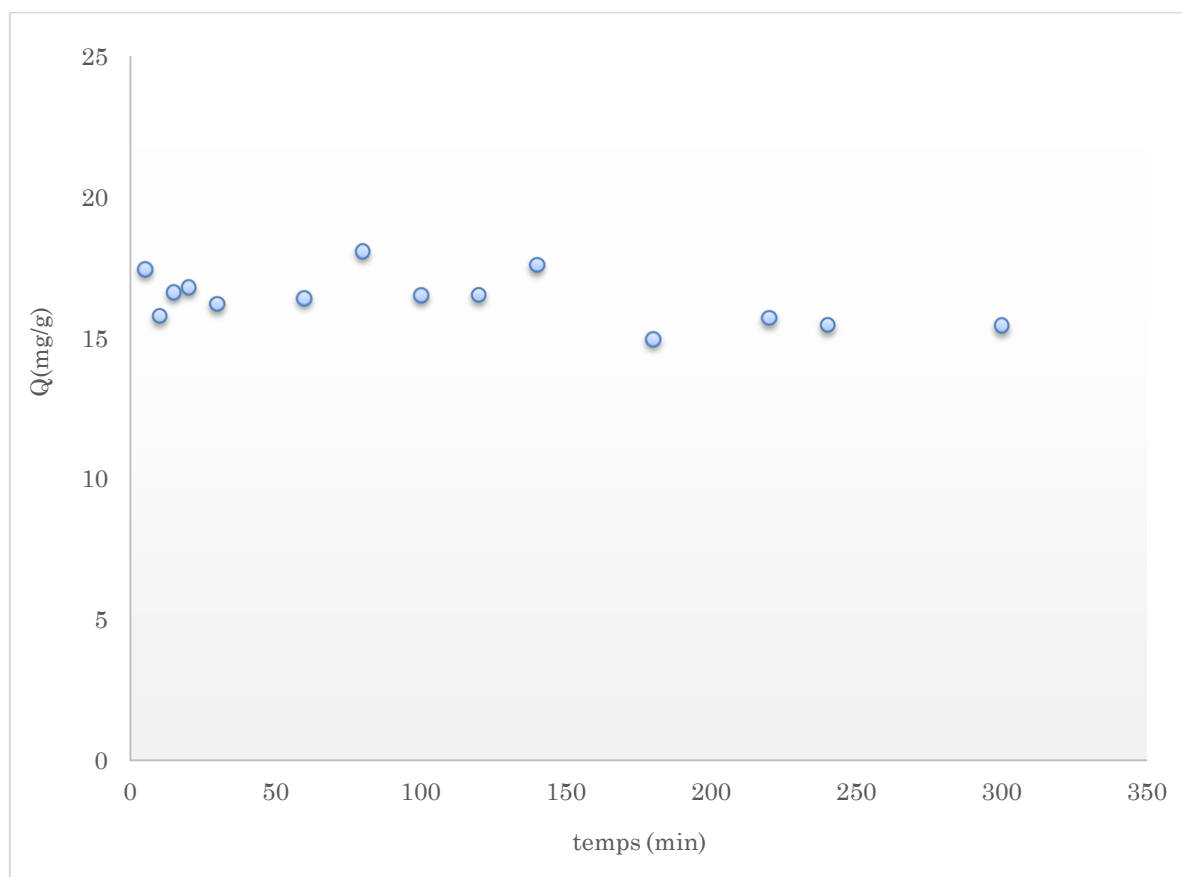


Figure III-4 : Cinétique d'adsorption d'Ibuprofène sur la bentonite.

III. 2.1.2. Évaluation du pH de la solution d'ibuprofène au cours du processus de sorption

L'observation de la fluctuation du pH de la solution d'Ibuprofène au fil du temps en présence d'argile nous donnera une idée du processus impliqué lors de la sorption de l'Ibuprofène. L'évaluation du pH de la solution d'Ibuprofène en fonction du temps de contact avec l'argile est illustrée dans la figure (III. 5).

La figure (III. 5) met en évidence les résultats qui démontrent que la sorption d'Ibuprofène par l'argile entraîne habituellement une augmentation graduelle du pH de la solution au fur et à mesure de sa progression, jusqu'à atteindre l'équilibre (pH stable). Cette stabilité témoigne de la mise en place d'un équilibre où aucun échange n'a lieu. En contact avec l'argile, le pH final de la solution d'Ibuprofène ne dépasse pas 5.25. Ce pH est plus bas que le pH_{PCN} de l'argile, qui est de 7,4.

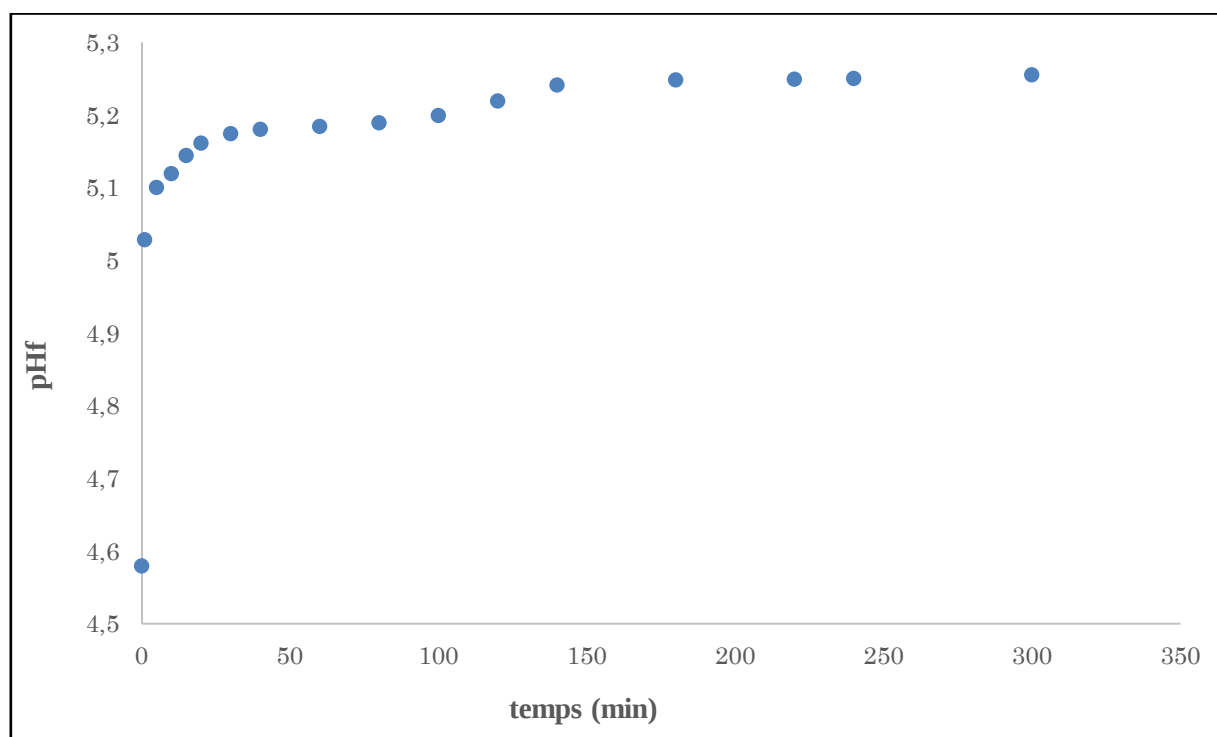


Figure III-5: Évolution de pH de la solution au cours du processus de sorption d'Ibuprofène sur la bentonite.

III. 2. 1. 3. Effet du pH de milieu sur la capacité de sorption d'Ibuprofène sur l'argile

La capacité des supports adsorbants à fixer les ions dans les solutions aqueuses par sorption est grandement influencée par le pH, car il a un impact direct sur la charge de surface et la nature des espèces ioniques présentes dans la solution.

Dans cette situation, on a examiné l'impact du pH sur la capacité de fixation des ions d'Ibuprofène sur l'argile pour des valeurs allant de 3 à 8.

Selon la figure (III. 6), il est observé que la capacité d'Ibuprofène à se fixer à l'équilibre diminue lorsque le pH de l'environnement augmente jusqu'à avoir une valeur stable de 19 mg.g^{-1}

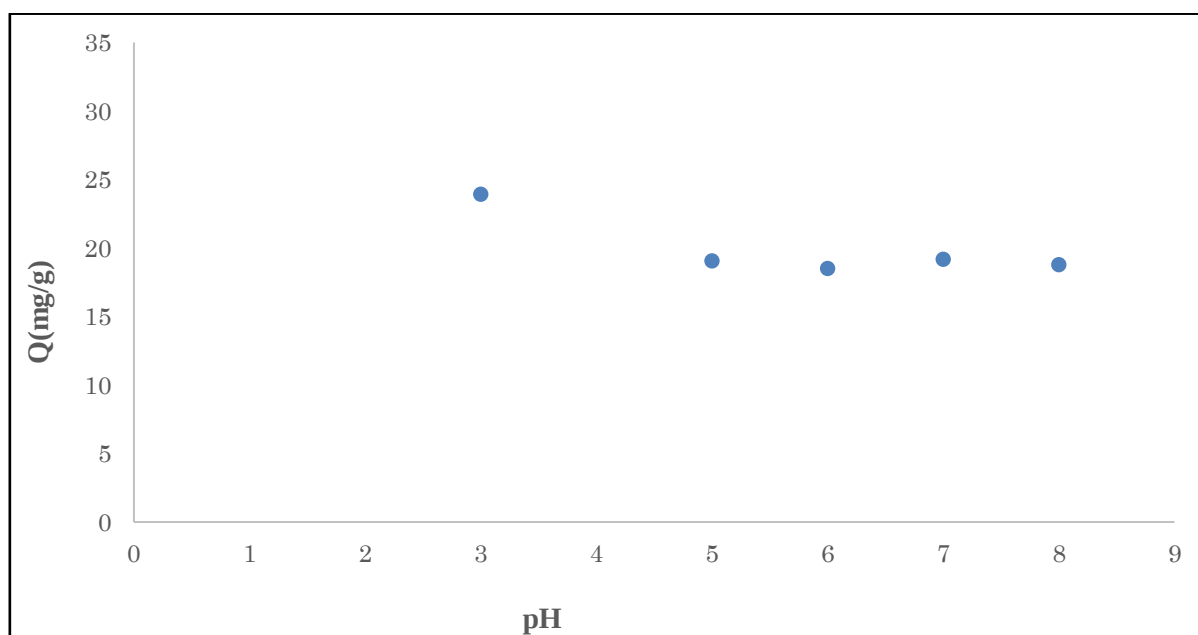


Figure. III. 6 : Evaluation de la capacité de fixation d'Ibuprofène sur l'argile à différents pH

Afin d'approfondir notre compréhension des résultats de cette étude, nous avons essayé de surveiller la fluctuation du pH de la solution en fonction du pH initial.

Selon la figure (III. 7), on observe une augmentation linéaire du pH final de la solution avec l'augmentation du pH initial de 3 à 5. Cependant, on constate une légère régression de pH_f à partir de pH_i 5. Cette régression laisse à suggérer une diminution d'échanges ioniques à l'interface solide-liquide en cette gamme de pH.

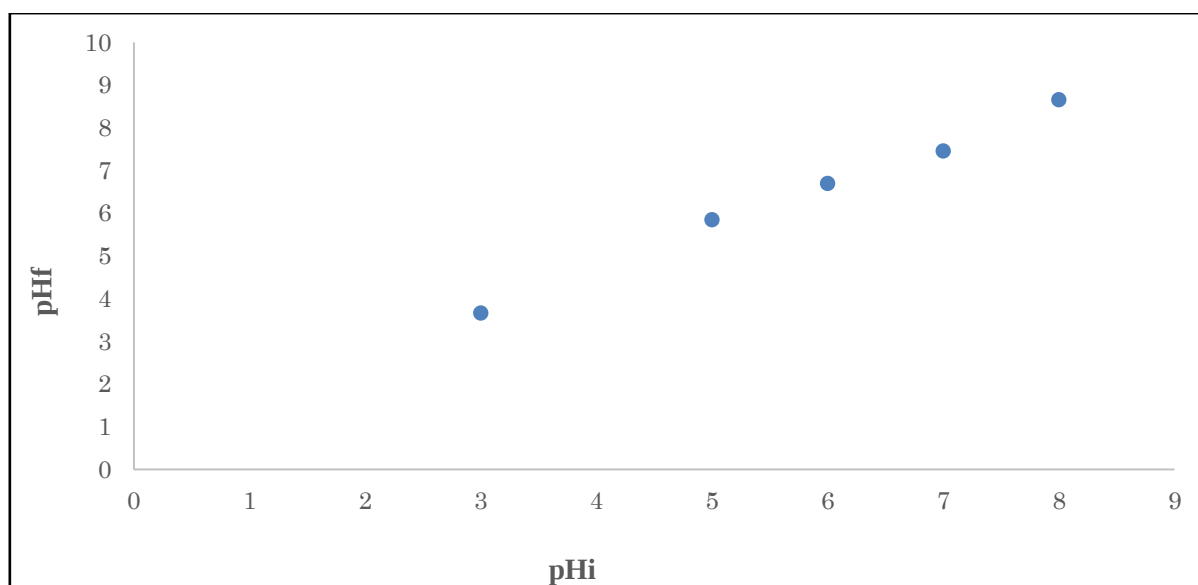


Figure. III. 7 : *variation de pH final en fonction de pH initial lors de la sorption d'Ibuprofène sur l'argile.*

Dans l'étude précédente, ce résultat explique la baisse de la capacité d'adsorption observée à partir de pH 5.

III. 2. 1. 4. Effet de la charge initiale d'Ibuprofène

La rétention du support adsorbant est grandement influencée par la concentration initiale du polluant.

Afin d'analyser l'impact de la concentration initiale d'Ibuprofène, nous avons observé comment la capacité de sorption de l'argile varie en fonction des concentrations d'Ibuprofène suivantes : 10, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800 et 1000 mg de concentration.L-1.

La figure (III. 8) présente les résultats de cette étude. Il est évident que ces résultats démontrent que la capacité de fixation des ions d'Ibuprofène sur l'argile augmente de manière linéaire avec l'augmentation de la charge initiale.

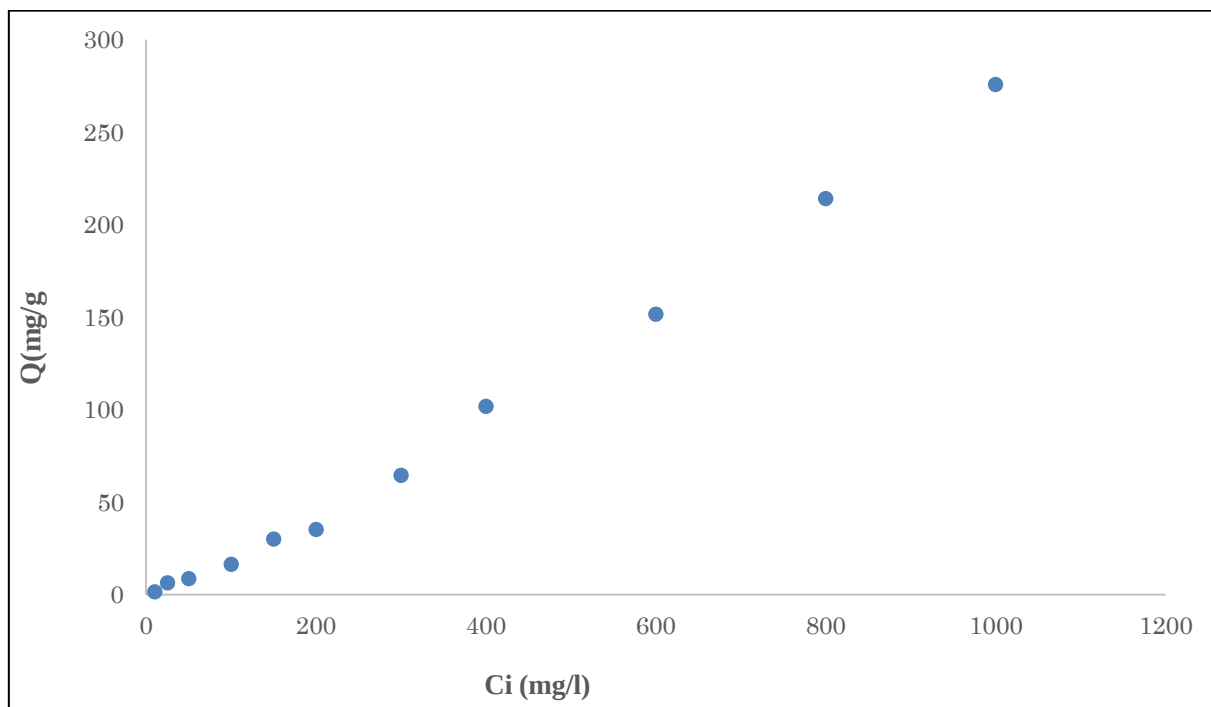


Figure. III. 8 : évaluation de la capacité de fixation d'Ibuprofène sur l'argile en fonction de la charge initiale d'Ibuprofène.

En revanche, la fluctuation du rendement de fixation représentée sur la figure (III. 9) montre que le rendement de fixation d'Ibuprofène sur l'argile augmente avec l'augmentation de la charge initiale d'ibuprofène jusqu'à atteindre un rendement d'élimination maximum de 80 % à partir de 400 mg.L⁻¹.

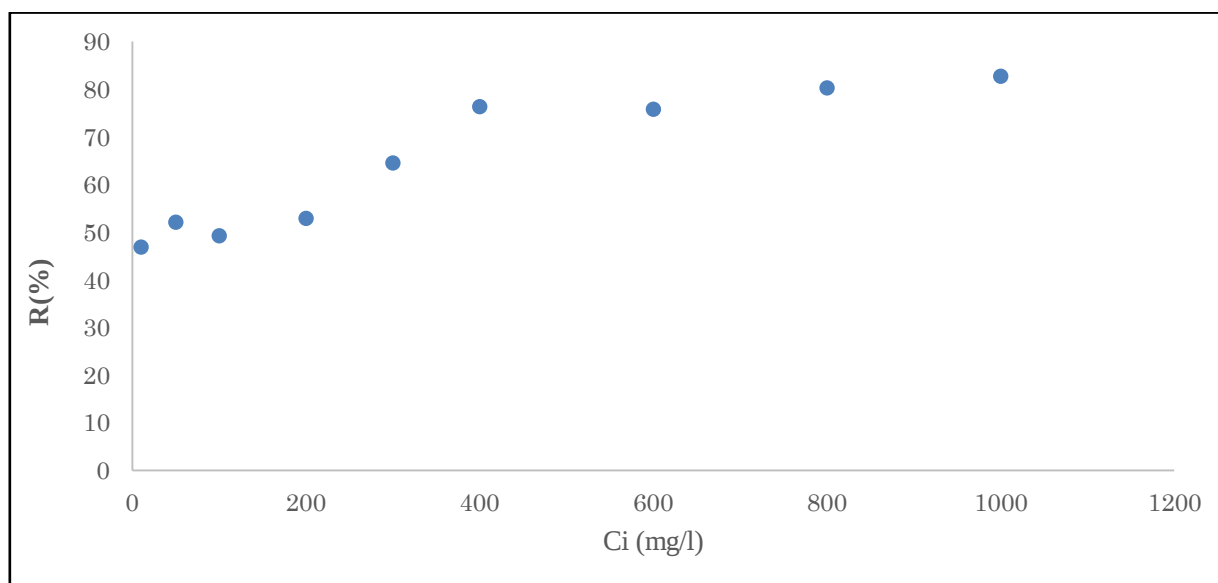


Figure. III. 9 : évaluation de rendement d'élimination d'Ibuprofène par l'argile.

III. 3. Elimination d'ibuprofène en présence du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide aminé soluble dans l'acide, qui est un dérivé de la chitine, un polysaccharide marin.

Grâce aux groupements aminés libres présents dans le chitosane, il est capable de se précipiter (coaguler) lorsque le pH augmente ou lorsqu'il est en contact avec des espèces qui interagissent avec les groupements aminés libres. Le chitosane possède une certaine basicité grâce aux groupements aminés, ce qui lui permet d'interagir avec différentes espèces chimiques dissoutes ou particules dispersées ayant une nature acide. En fonction du pH de l'environnement et de la nature de l'espèce chimique, cela peut se faire par échange d'ions, complexation ou simple adsorption physique. Peu importe le processus impliqué, cela se manifeste par une coagulation, c'est-à-dire la formation de particules solides qui se précipitent plus ou moins rapidement en fonction de leur granulométrie, de leur densité et d'autres éléments.

Le chitosane utilisé dans cette étude a été préparé en désacétylant une chitine commerciale (Fluka) provenant des carapaces de crabe.

Le protocole utilisé pour préparer le chitosane de cette étude a déjà été amélioré dans une étude récente menée par M. FERHAT, qui a été publiée dans une revue internationale intitulée «Waste Biomas Valorisation», intitulée "Low Cost Chitosan Biopolymer for Environmental Use Made from Abundant Shrimp Wastes". (Kadouche et al., 2017), (Ferhat, 2019)

III. 3. 1. Préparation de la solution du chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble. Une quantité adéquate du chitosane est donc dissoute sous agitation lente dans une solution d'acide acétique à 2%, selon un rapport masse/volume de 1mg chitosane/1 ml d'acide acétique. (Kadouche et al., 2017)

III. 3. 2. Optimisation des paramètres de traitement en présence du chitosane par le procédé de coagulation-floculation

La coagulation-floculation est une méthode utilisée pour extraire les particules suspendues. Le processus se déroule en deux phases distinctes : la coagulation, qui se produit à une vitesse d'agitation élevée en quelques minutes, et la floculation, qui se produit à une agitation faible Degremont (DEGRÉMONT, 1989) et Roussy (Roussy, Van Vooren, & Guibal, 2005). Grâce à ces deux étapes, la suspension particulaire est déstabilisée et des floccs se forment, dont la taille détermine la vitesse de décantation. Nous avons examiné deux paramètres dans cette optimisation : la quantité de chitosane allant de 0 à 10 mg et l'impact du pH allant de 1 à 8.

III. 3. 3. Effet de la dose du Chitosane

On a examiné comment optimiser la quantité de chitosane en fonction du pH de la solution d'ibuprofène de chaque suspension argileuse. Les conclusions de cette étude sont présentées dans la figure (III-10).

L'examen des histogrammes regroupant les taux d'élimination d'ibuprofène en fonction de la dose du chitosane injecté, montre clairement que la présence de ce dernier augmente le taux d'élimination d'ibuprofène. Un taux d'élimination supérieur à 66 % en présence du chitosane contre un taux de 50.7% sans le chitosane. Cependant, l'utilisation du chitosane a double avantage. Le taux d'élimination d'ibuprofène augmente et la turbidité de l'eau produite par les suspensions argileuses diminue. La turbidité résiduelle de l'eau est illustrée dans la figure (III-11) en fonction de la quantité du chitosane injectée. L'étude mener révèle l'efficacité du chitosane dans la décantation des microparticules argileuses en suspension. Les valeurs de turbidité après 30 minutes de décantation sont comprises entre 421 et 526 NTU avec chitosane et 1800 NTU sans chitosane.

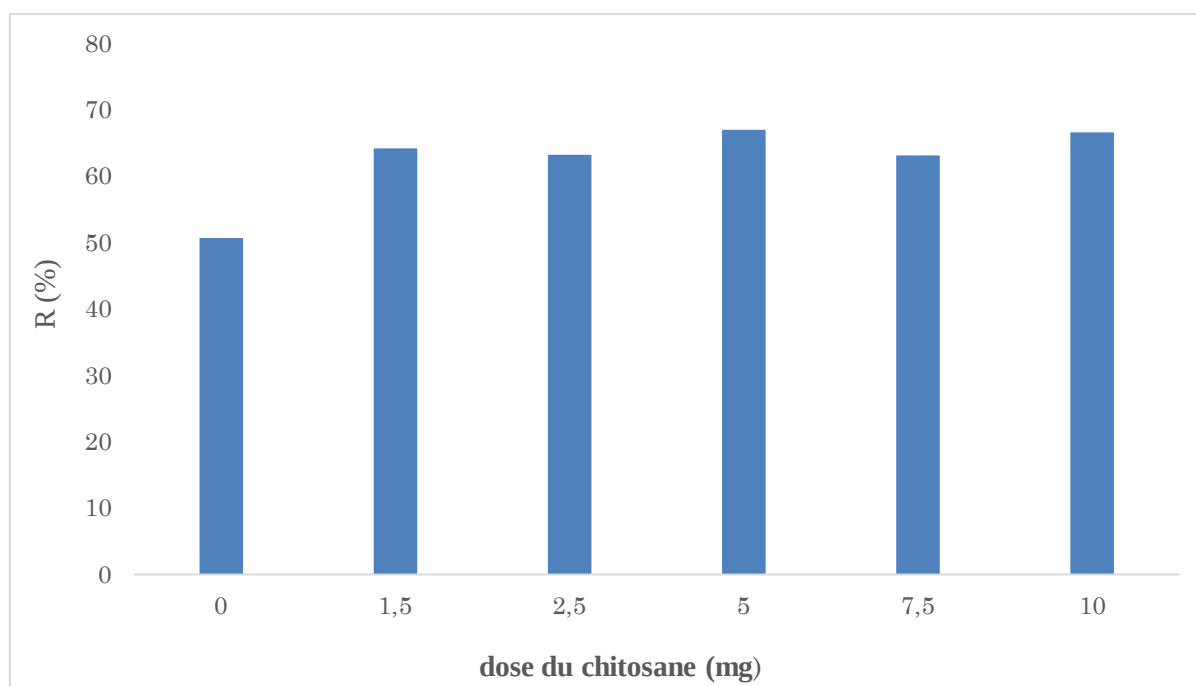


Figure.III.10: taux d'élimination d'ibuprofène à différentes dose du chitosane

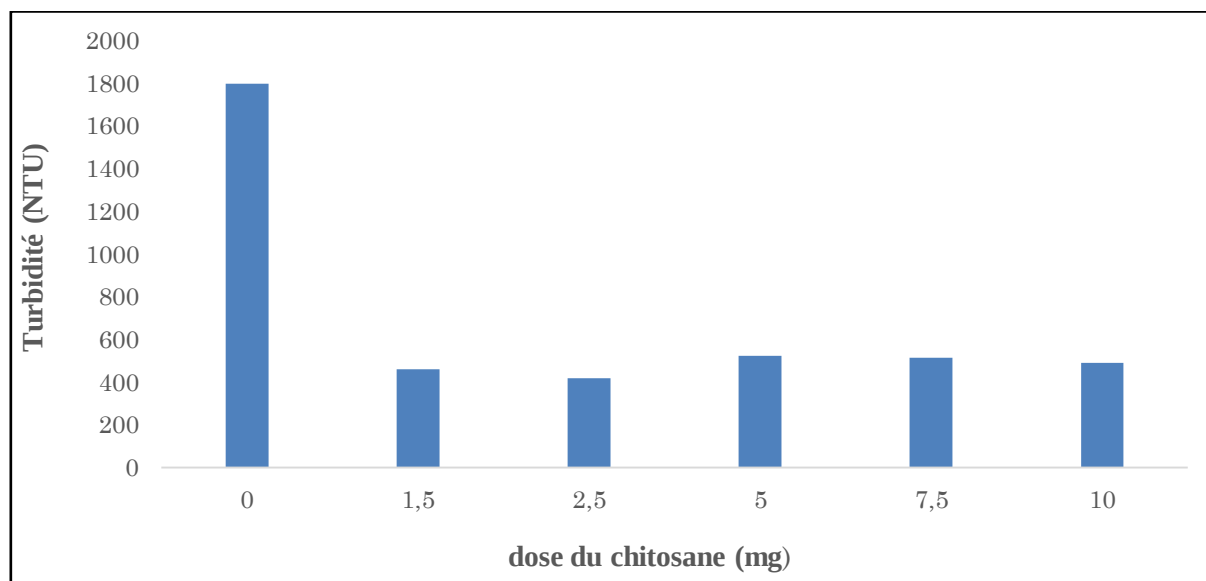


Figure.III.11: Turbidité résiduelle des solutions argileuses à différentes dose du chitosane

III- 3. 4. Etude de l'effet du pH

Afin d'étudier l'impact du pH sur le taux d'élimination d'ibuprofène et la décantabilité des suspensions argileuses, nous avons utilisé une dose de Chitosane de 2,5 mg. La figure (III-12), illustre les différents taux d'élimination d'ibuprofène avec et sans le chitosane à différents pH. On constate qu'à pH = 3 le taux d'élimination est meilleur sans le chitosane par contre a pH ≥ 5 on constate le contraire. Ces résultats sont dus probablement à la charge superficielle du chitosane et d'ibuprofène qui dépendent du pH. A pH très acide le chitosane et l'ibuprofène se présente sous forme cationiques ce qui laisse à suggérer une compétitivité entre les deux. A pH légèrement basique le chitosane se coagule entraînant avec lui l'ibuprofène libre et adsorbé sur les particules en suspensions d'argiles. Justifiant ainsi, les observations portées sur les résultats illustrés dans la figure III.12.

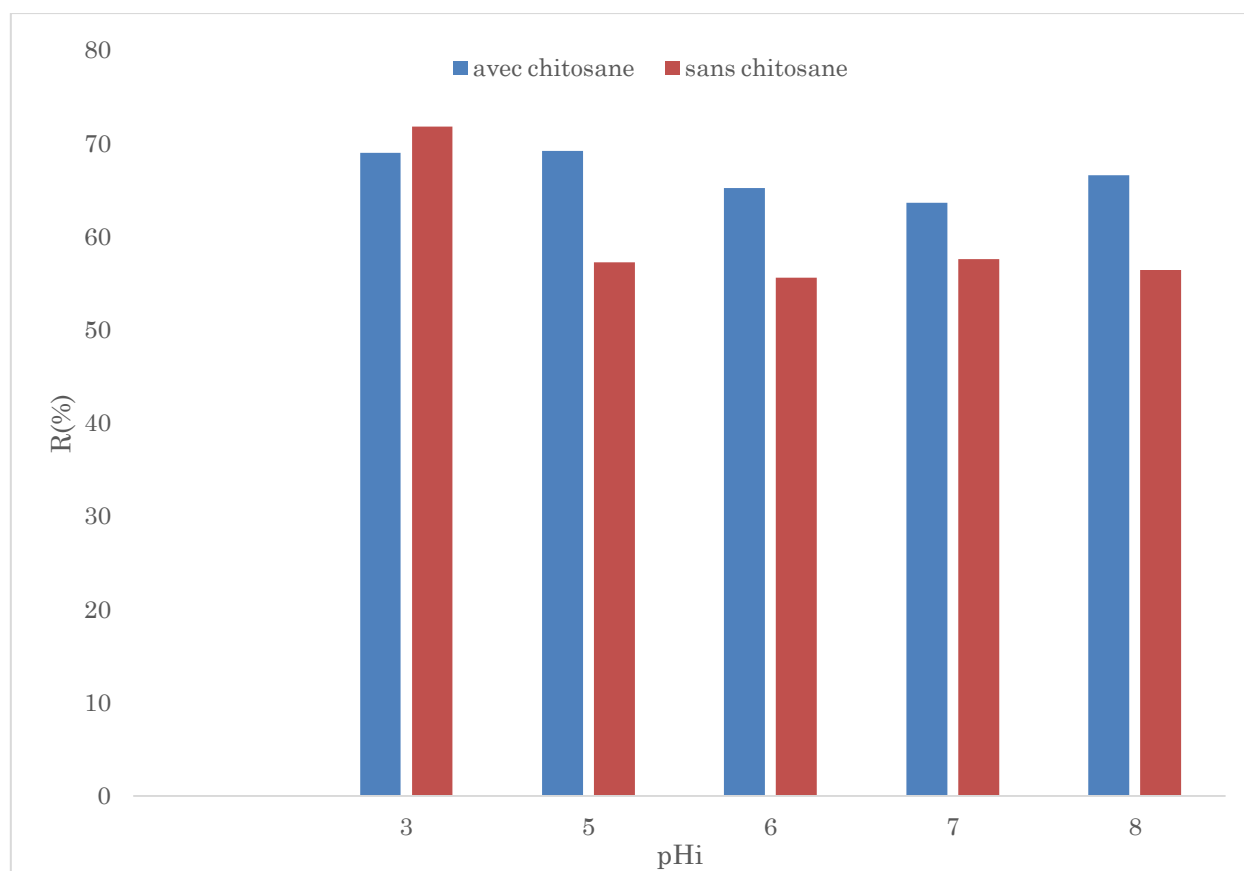


Figure.III.12: taux d'élimination d'ibuprofène avec et sans la présence du chitosane à différents pH.

Conclusion générale

Les polluants émergents, tels que les produits pharmaceutiques en générale et l'Ibuprofène en particulier, ont souvent des impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine. Dans ce contexte, nous avons menés une étude qui consiste à éliminer l'ibuprofène par une suspension d'argile en présence du chitosane comme biopolymère.

Cette recherche a étudié divers paramètres tels que le pH, les concentrations initiales de l'adsorbat et la quantité de chitosane utilisée pour éliminer les suspensions turbides. Les conclusions que nous pouvons tirer des résultats obtenus sont les suivantes.

L'analyse de l'adsorption de l'ibuprofène sur la bentonite sodique a montré son efficacité dans l'élimination de l'ibuprofène, en mettant en évidence les aspects suivants :

- La rétention d'ibuprofène par argile est extrêmement rapide
- La recherche sur l'effet du pH sur la capacité de sorption d'ibuprofène sur l'argile vise à montrer une élimination maximale à pH 3.
- L'analyse de l'effet de la charge d'ibuprofène révèle que la capacité de fixation de ces derniers sur l'argile augmente de manière linéaire avec l'augmentation de la charge de la charge initiale.

L'élimination d'ibuprofène par l'argile en présence du chitosane, choisi pour son DDA de 89% a donnée les résultats suivants :

- Le taux d'élimination d'ibuprofène dépasse les 63% en présence du chitosane contre un taux de 50.7% sans chitosane.
- L'étude de l'effet du pH à révéler une capacité d'adsorption meilleur a pH 3
- L'étude de la charge initiale en ibuprofène a montrée un rendement d'élimination maximal de 76% à partir de 400 mg/l.
- L'efficacité du chitosane à décanter les microparticules argileuses en suspension.
- L'étude de l'effet du pH sur le taux d'élimination d'ibuprofène en présence du chitosane à reviler une augmentation de taux d'élimination a partir de pH 5. par contre, à pH=3 le taux d'élimination est meilleurs sans le chitosane.

Cette recherche a démontré que la co-élimination d'ibuprofène par l'argile algérienne en présence du chitosane peut etre une méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées chargées en micropolluants tel que l'ibuprofène.

Comme perspectives, Les résultats de cette étude peuvent servir de fondement solide pour des applications à grande échelle et ouvrent la voie à des avancées futures dans le domaine du traitement des eaux usées et médical (utilisation d'une suspension argileuse pour éliminer l'excès d'ibuprofène en cas de surdosage).

- Allègre, J. J. M. d. t., Faculté de Médecine de Bobigny, Léonard de Vinci, Université Paris XIII. (2012). Les silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique, une pratique coutumière ancienne relayée dans la médecine moderne.
- Bakhtiar, A. (2022). *Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse*. Université de Lille; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran ...,
- Bentahar, Y. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. Université Côte d'Azur (ComUE),
- Bongur, R. (2010). *Encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses*. Université de Haute Alsace-Mulhouse,
- BOUGDAH, N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite.
- Bousta, N. E., & Bennammer, F. (2022). *Etude de l'adsorption du vert de méthyle par un matériau hybride à base de chitosane*. université ibn khaldoun-tiaret,
- Crini, G., Guibal, E., Morcellet, M., Torri, G., & Badot, P.-M. J. C. e. C.-D. b. à. l. a. (2009). Chitine et Chitosane—synthèse, propriétés et principales applications. chapitre 1, pp. 19-54.
- Crini, G. J. P. i. p. s. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *30*(1), 38-70.
- DAHMANI, K., & ZADI, K. Mémoire de fin d'étude.
- DEGRÉMONT, S. (1989). Mémento technique de l'eau, édition du cinquantenaire, 9 e édition. *LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, tomes, 1*.
- DJEBIHA, S., & MAHYADINE, D. (2023). Elaboration et caractérisation dun matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locales. Application à l'adsorption de IIBUPROFENE® et de produits pharmaceutiques des effluents de NEUROVIT® et de DIAPHAG®.
- Duc, M. (2020). *Les argiles dans le génie civil: pathologies et propriétés remarquables*. Université Paris Est-Marne-la-Vallée,
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. J. A. t. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *76*(2), 122-159.
- Ferhat, M. (2012). *Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculants minéral et biologique*. ummto,
- Ferhat, M. (2019). *Valorisation des matériaux naturels algériens associés à des biopolymères en traitement des eaux*. Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou,
- Holubek, W., Stolbach, A., Nurok, S., Lopez, O., Wetter, A., & Nelson, L. J. J. o. M. T. (2007). A report of two deaths from massive ibuprofen ingestion. *3*, 52-55.
- Jozja, N. (2003). *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne*. Université d'Orléans,
- Kadouche, S., Farhat, M., Lounici, H., Fiallo, M., Sharrock, P., Mecherri, M., & Hadioui, M. (2017). Low cost chitosan biopolymer for environmental use made from abundant shrimp wastes. *Waste and biomass valorization*, *8*, 401-406.
- Kumar, R., & Wyman, C. E. J. B. T. (2009). Does change in accessibility with conversion depend on both the substrate and pretreatment technology? , *100*(18), 4193-4202.
- Kurita, K. J. M. b. (2006). Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *8*, 203-226.
- Lauterburg, B. H. J. A. j. o. t. (2002). Analgesics and glutathione. *9*(3), 225-232.
- Li, P. K.-T., Szeto, C. C., Piraino, B., Bernardini, J., Figueiredo, A. E., Gupta, A., . . . Salzer, W. J. P. d. i. (2010). Peritoneal dialysis-related infections recommendations: 2010 update. *30*(4), 393-423.
- Mbarki, M. (2021). Electroanalyse par des électrodes à base d'argile et étude théorique structurale et spectroscopique par la méthode DFT de l'ibuprofène et le paracétamol

- Medjdoul, F., & Kadjite, K. (2018). *Abattement des concentrations en sels d'alumine dans les eaux traitées de la station SEAAL du barrage de TAKSEBT par des procédés d'adsorption*. Université Mouloud Mammeri,
- Oumelkheir, S., & Fatma, K. MÉMOIRE DE MASTER.
- Rainsford, K. J. I. (2009). Ibuprofen: pharmacology, efficacy and safety. *17*, 275-342.
- Rinaudo, M. J. P. i. p. s. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *31*(7), 603-632.
- Roussy, J., Van Vooren, M., & Guibal, E. (2005). Chitosan for the Coagulation and Flocculation of Mineral Colloids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *25*(5), 663-677. doi:10.1081/dis-200027325
- Shawabkeh, R. A., Al-Khashman, O. A., Al-Omari, H. S., & Shawabkeh, A. F. J. T. E. (2007). Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *27*, 357-363.
- SOUMATIA AMINA, S. M. N. (2019). Etude paramétrique de procédé d'oxydation anodique pour l'élimination des polluants émergents. Dégradation et minéralisation de l'ibuprofène, aténolol et oxytétracycline.
- Subramanya, N. T. (2007). *Biodegradation of bisphenol A and ibuprofen by ammonia oxidizing bacteria*. Texas A&M University,
- TERMOUL, M., ZERHOUNI, A., BELHOUARI, H., MAROUF, K., & HALLOUI, L. MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE.
- Vengris, T., Binkien, R., & Sveikauskait, A. J. A. C. S. (2001). Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *18*(3-4), 183-190.
- Wong, T. W., Chan, L. W., Kho, S. B., & Heng, P. W. S. J. J. o. C. R. (2002). Design of controlled-release solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave. *84*(3), 99-114.
- Younes, I., & Rinaudo, M. J. M. d. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *13*(3), 1133-1174.
- Zeghache, H., & Hafsi, S. (2020). Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif.

ANNEXE

I. Courbe d'étalonnage d'ibuprofène

C(mg/l)	A
1	0.156
2.5	0.224
10	0.847
12	1.051
15	1.258
20	1.635