



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

**M<sup>elle</sup> MEFTAH Sara**

**M<sup>elle</sup> BENBELLIL Souheyla**

Sur le thème

---

## **ETUDE DE SORPTION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUE PAR DES BIOMATERIAUX A BASE DE CHITOSANE/ALGINATE -CAS DES ANTI-INFLAMMATOIRES-**

---

Soutenu publiquement le 09 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr FERRAH Nacer	MCB	C.U de Naama	Encadreur
Mme MERGHACHE Salima	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)*

## REMERCIEMENTS

*Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'environnement "LCIE" de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, sous la direction de Monsieur **FERRAH Nacer** Maitre de Conférences classe «B», à l'Université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à **Mme M.MOKHTARI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette mémoire.*

*Ma gratitude va à **Mme S.MERGHACHE**, Professeur à l'Université de Tlemcen, m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Nous adressons un grand merci à l'ensemble personnel de laboratoire pour leurs conseils et leurs aides.*

# Dédicace

Je dédie cet événement marquant de ma vie

À mon défunt père décédé, il n'y a pas longtemps, j'espère qu'il appréciera cet humble geste en guise de reconnaissance. De la part de ta fille qui ne cessera de prier pour toi. Puisse Dieu, le tout puissant l'accueillir dans son vaste paradis

À ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études

Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance

À mes frères et mes sœurs ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, ils me chaleureusement supporté et encouragé tous au long de mon parcours

À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès

À tous ceux que j'aime

NEFTAL SARAL

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma chère mère qui m'a donné de l'amour et soins*

*Mes chers frères spécialement Mohammed,*

*Mes chères sœurs*

*Mes deux nièces Sarrah et Chaymae*

*A toute ma famille et mes amis (es),*

*A tous ceux qui me sont chers...*

*Souheyla*

## Table des Matières

<i>REMERCIEMENTS</i> .....	<i>II</i>
<i>Dédicace</i> .....	<i>III</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>VIII</i>
<i>Listes des tableaux</i> .....	<i>X</i>
<i>Listes des abréviations</i> .....	<i>XI</i>
<i>Introduction Générale</i> .....	<i>1</i>
<i>Chapitre I Etude Bibliographique</i> .....	<i>2</i>
I. Partie I : Les médicaments dans l'environnement : Présence et impact .....	2
I.1) Introduction :.....	2
I.2) Définition :.....	2
I.2.1) Classement des produits pharmaceutiques : .....	2
I.2.2) Les médicaments : .....	2
I.2.3) Source des résidus de médicament : .....	3
I.3) Traitements des eaux usées contaminées par des produits pharmaceutiques : .....	3
I.4) Les impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement et sur la santé : ....	4
I.5) Généralités sur les principes actifs :.....	4
I.6) Les anti-inflammatoires : .....	5
I.6.1) Définition :.....	5
I.6.2) Les impacts des anti-inflammatoires sur l'environnement et sur la santé : .....	7
I.7) Quantification et dosage des produits pharmaceutiques :.....	8
I.7.1) Dosage des produits pharmaceutiques par HPLC .....	8
II. Partie II : Les biomatériaux à base du Chitosane et Alginate .....	9
II.1) Introduction.....	9
II.2) Source du Chitosane .....	9
II.2.1) Production et structure chimique du chitosane.....	10
II.2.2) Propriétés physico-chimiques du Chitosane.....	12
II.2.3) Les applications du chitosane .....	12
II.3) Les Alginates .....	12
II.3.1) Elaboration et structure d'alginate de sodium .....	14
II.3.2) Les propriétés physicochimiques de l'alginate.....	15
II.3.3) Applications de l'alginate.....	15

III.	Partie III : Généralité sur l'adsorption.....	16
III.1)	Introduction .....	16
III.2)	Type d'adsorption .....	16
III.2.1)	L'adsorption chimique.....	16
III.2.2)	L'adsorption physique .....	16
III.3)	Classification des isothermes d'adsorption .....	17
III.4)	Modèle d'adsorption de Langmuir .....	18
III.5)	Modèle de Freundlich.....	18
III.6)	Modèle de BET .....	19
III.7)	Mécanisme d'adsorption .....	19
III.8)	Facteurs influençant l'adsorption .....	20
I.	Introduction .....	21
II.	Réactifs utilisés .....	21
III.	Appareils et instruments utilisés.....	21
IV.	Préparation des solutions .....	22
IV.1)	Préparation de la solution mère du diclofénac sodique 1500 ppm.....	22
IV.2)	Préparation de la solution mère de l'ibuprofène 1000 ppm .....	22
IV.3)	Préparation du biomatériau à base du chitosane /alginate (80%/20%) .....	22
V.	Courbe d'étalonnage.....	24
V.1)	Dosage du diclofénac sodique et de l'ibuprofène .....	24
VI.	La sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène par le CHIT/ALG –PEIMPA	26
VII.	Dosage du diclofénac sodique et l'ibuprofène.....	27
	<b>Chapitre III : Résultats Et Discussion.....</b>	
I.	Introduction .....	28
II.	Effet du temps de contact .....	28
III.	Etude cinétique de sorption du diclofénac sodique et l'ibuprofène.....	29
III.1)	Le modèle du pseudo premier ordre.....	30
III.2)	Le modèle du pseudo second ordre .....	30
III.3)	Diffusion intra-particulaire.....	32
IV.	Effet du pH de la solution.....	33
V.	Effet de concentration .....	35
V.1)	Les isothermes de Freundlich et Langmuir.....	36

VI. Effet de température .....	37
VII. Effet de la force ionique .....	39
VIII. Régénération de l'adsorbant CHIT/ALG-PEIMPA.....	41
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>43</b>
<i>Références</i> .....	<i>44</i>

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I. 1: contamination de l'environnement par les résidus de médicaments [3].....	3
Figure I. 2: Structure chimique de l'acide acétylsalicylique .....	5
Figure I. 3: Structure chimique de diclofénac sodique.....	6
Figure I. 4: Structure chimique de l'ibuprofène .....	6
Figure I. 5: L'organigramme de synthèse de chitosane d'après la chitine.....	12
Figure I. 6: (A) Japonica de Laminaria, (B) Hyperborea de Laminaria, (C) Pyrifera de Macrocystis, (D) Digitata de Laminaria, (F) Nodosum d'Ascophyllum[24] .....	14
Figure I. 7: Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc : (a) : G ; (b) : Met (c) : MG.....	15
Figure I. 8: la différence entre l'isotherme d'adsorption physique et l'isotherme d'adsorption chimique [32] .....	18
Figure I. 9: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC .....	19
Figure I. 10: les différentes étapes du mécanisme de l'adsorption [21].....	21

### Chapitre II

Figure II. 1: La synthèse de l'adsorbant CHI (80%)/ALG (20%)- PEIMPA.....	24
Figure II. 2: Organigramme de la synthèse de l'adsorbant CHIT (80%)/ ALG (20%)-PEIMPA .....	25
Figure II. 3: Courbe d'étalonnage de diclofénac sodique .....	26
Figure II. 4: Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène.....	27

### Chapitre III.

Figure III. 1: Effet du temps de contact sur la sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	30
Figure III. 2:Modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	31
Figure III. 3: Application du modèle de pseudo second ordre de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm .....	32



Figure III. 4: Modélisation cinétique de la sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol= 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	32
Figure III. 5 : Modèle de diffusion intra-particulaire de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	33
Figure III. 6: Effet du pH sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	35
Figure III. 7: Effet du pH sur la capacité de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	36
Figure III. 8 : Effet de concentration sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	37
Figure III. 9: Effet de concentration sur la capacité de de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	38
Figure III. 10: Effet de température sur la sorption de diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	39
Figure III. 11: Effet de la force ionique sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	41
Figure III. 12: Effet de concentration de NaCl sur la capacité de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	41
Figure III. 13 : Effet de la concentration de HCl sur le rendement d'élution de CHIT/ALG-PEIMPA via diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm. ....	43

Listes des tableaux

**Chapitre I**

Tableau I. 1: Propriétés physico-chimiques et structures de l'aspirine, le diclofénac, et l'ibuprofène ..... 7

Tableau I. 2: La différence entre l'absorption chimique et physique..... 18

**Chapitre II**

Tableau II. 1: Dosage de diclofénac sodique ..... 26

Tableau II. 2: Dosage de l'ibuprofène..... 26

**Chapitre III**

Tableau III. 1: Données expérimentales de sorption du dichlofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ..... 33

Tableau III. 2: : Paramètres thermodynamiques de sorption du diclofénac et de l'ibuprofène 40

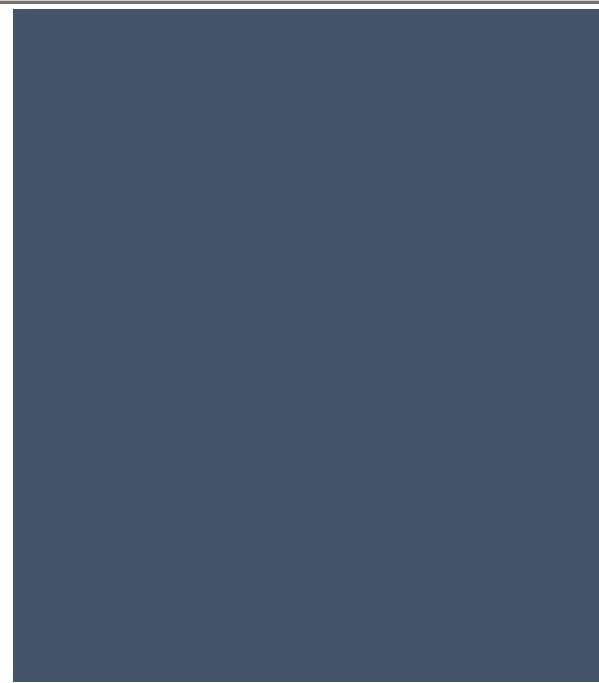
## Listes des abréviations

CHIT/ALG : chitosane/alginate

PEIMPA : l'acide polyéthylèneimine phosphonique

R :rendement

q :capacité de rétention



# Introduction Générale



## ***Introduction Générale***

---

Le problème de contamination de l'environnement par les résidus pharmaceutiques est devenu un problème environnemental majeur, et a suscité de nombreuses inquiétudes dans la communauté internationale.

Les produits pharmaceutiques sont des substances organiques non biodégradables. Ils ont un effet nocif sur l'environnement, après leurs utilisations thérapeutiques. Les produits pharmaceutiques sont partiellement métabolisés ; ainsi ces médicaments sont rejetés continuellement dans les eaux usées. Le problème majeur vient du fait que les stations d'épuration ne sont pas sélectives vis-à-vis de ce type de contamination.

Donc il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques efficaces afin de traiter les problèmes des eaux usées. Il existe de nombreuses méthodes traditionnelles pour éliminer ces résidus pharmaceutiques, y compris les procédés de précipitation chimique, d'échange d'ions, d'osmose inverse, de filtration membranaire, et d'extraction en phase solide qui ont fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années.

L'objectif de ce travail s'inscrit dans un souci de remédiation des eaux usées, polluées par les produits pharmaceutiques, principalement par les anti-inflammatoires tel que, l'aspirine, le diclofénac et l'ibuprofène, en utilisant des biomatériaux à base du chitosane et d'alginate qui sont peu coûteux et ils sont considérés comme matériaux verts vis-à-vis de l'environnement.

Cependant, notre projet de recherche exploite la sorption des anti-inflammatoires sur une nouvelle génération de matériaux verts à base de chitosane et d'alginate, en tenant compte de l'influence de certains paramètres opératoires. Ce présent manuscrit est présenté en trois parties :

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur les médicaments dans l'environnement (présence et impact), suivi d'une étude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur les biomatériaux à base du Chitosane/Alginate. La deuxième et la dernière partie sont dédiées à l'étude expérimentale et les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Et pour clôturer notre travail, une conclusion générale rassemblant les résultats de cette étude avec des propositions de quelques perspectives.



Chapitre I

Etude

Bibliographique

### **I. Partie I :Les médicaments dans l'environnement :Présence et impact**

#### **I.1) Introduction :**

Le médicament est devenu indispensable dans la vie quotidienne de l'homme. Il est l'un des pièces maitresses de notre santé et certains principes actifs, comme les anti-inflammatoires, sont devenus d'usage courant dans notre société [1]. Bien que les médicaments sont nécessaires à des fins curatives et préventives, les résidus de médicaments peuvent avoir des effets indésirables sur des organismes non cibles présents dans l'environnement.

L'objectif de cette partie est l'étude de la présence et l'impact des médicaments dans l'environnement. Nous rappellerons en premier lieu, les impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement et sur la santé, plus précisément le cas des anti-inflammatoires (l'aspirine, l'ibuprofène et le diclofénac), en suite nous aborderons le traitement des eaux usées contaminées par les résidus pharmaceutiques

#### **I.2) Définition :**

Le terme « produits pharmaceutiques » désigne l'ensemble des articles dont la gestion est sous la responsabilité d'un ou plusieurs pharmaciens. Ils comprennent, outre les médicaments, une diversité de produits destinés à l'amélioration de la santé, que ce soit en permettant l'administration d'un traitement, l'établissement d'un diagnostic, ou la préparation de médicaments eux-mêmes.

##### **I.2.1) Classement des produits pharmaceutiques :**

Il existe une classification de base des produits pharmaceutiques, qui est la plus souvent utilisée au niveau des lieux de stockage des produits pharmaceutiques (entre pots pharmaceutiques, dépôts de vente, magasins des grossistes, répartiteurs etc.). Ont réparti les produits pharmaceutiques en cinq grandes familles : les médicaments ; le matériel consommable ; l'équipement médical ; le matériel de laboratoire ; le matériel divers.

##### **I.2.2) Les médicaments :**

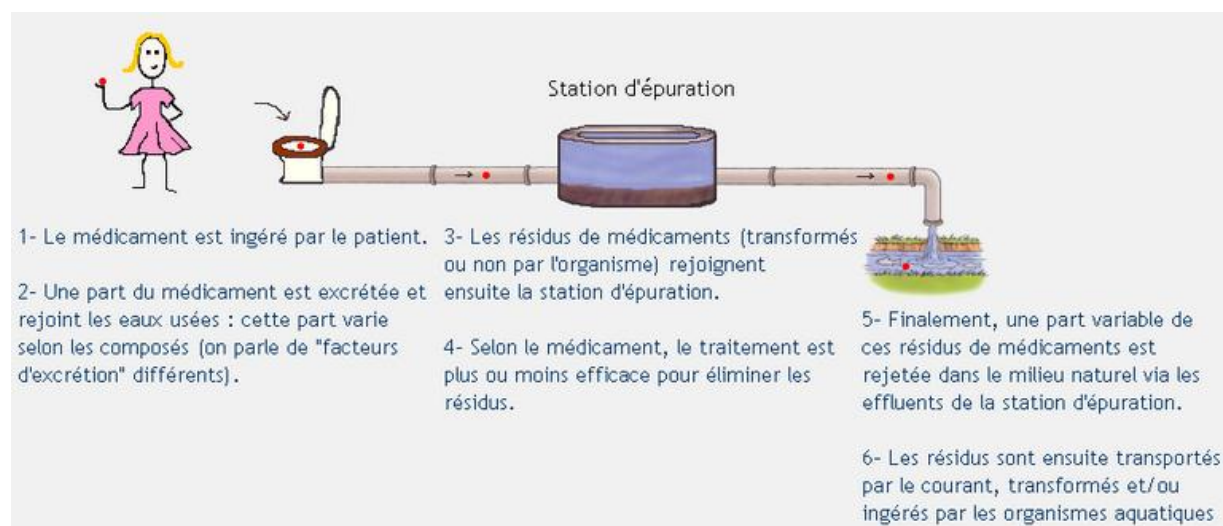
D'après le Code de la Santé Publique (République française), « on entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés

## Chapitre I Etude Bibliographique

curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques » [2]

### **I.2.3) Source des résidus de médicament :**

Concernant les médicaments à usage humain, les sources principales de contamination des milieux ont été identifiées. La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu passe ensuite dans les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Il faut noter que les hôpitaux ne représentent qu'environ 20% des rejets de médicaments. Une fois rejetés par l'organisme, les médicaments, comme l'ensemble des polluants, peuvent se transformer en d'autres composés (métabolites), pouvant être plus ou moins toxiques que la molécule parente, ou se combiner avec d'autres composés : on dit alors qu'ils sont conjugués (figure I.1) [3].



**Figure I. 1:** contamination de l'environnement par les résidus de médicaments [3]

### **I.3) Traitements des eaux usées contaminées par des produits pharmaceutiques :**

Le traitement des eaux usées a pour objectif de rendre l'impact des rejets d'eau acceptable pour le milieu naturel récepteur [4]. Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour disponibles. Nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques et physico-chimiques [5]. Cependant, les composés ont tendance à s'adsorber sur



## **Chapitre I Etude Bibliographique**

les particules et se déposer lors du traitement des eaux usées. Atteignant souvent des concentrations relativement élevées dans les boues d'épuration, qui sont souvent traitées en engrais pour les terres cultivées. Le changement dans la salinité et le pH, souvent présent à l'embouchure des rivières et dans les estuaires, peut avoir un effet profond sur les composés pharmaceutiques comportant plusieurs groupes fonctionnels ionisables [6].

### **I.4) Les impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement et sur la santé :**

La législation environnementale, sous la tutelle de la Commission européenne a reconnu dans une communication de 2008, que la pollution de l'eau et des sols par les résidus pharmaceutiques est un problème environnemental et de santé publique émergent contre lequel des mesures devraient être prises [7]. Malgré le fait que les concentrations des produits pharmaceutiques rapportées dans les masses d'eau étudiées dans le monde sont faibles (entre quelques mg/L à une dizaine de mg/L), une exposition chronique à un mélange de ces composés peut perturber l'équilibre du corps humain et renforcer les résistances dangereuses aux antibiotiques. Les effets potentiels signalés des produits pharmaceutiques sur les organismes vivants comprennent : métamorphose retardée chez les grenouilles, féminisation accrue des populations de poissons, développement retardé chez les poissons et les grenouilles et diverses réactions, y compris une modification dans le comportement et dans la reproduction. Il est donc raisonnable de supposer que l'exposition aux produits pharmaceutiques dans l'eau potable pourrait également constituer une menace pour la santé humaine [8].

### **I.5) Généralités sur les principes actifs :**

Un médicament principe ou médicament d'origine est un médicament mis au point par un laboratoire pharmaceutique qui en garde l'exclusivité jusqu'à expiration du brevet. A l'expiration du brevet, une copie du produit original peut ensuite être développée et commercialisée par d'autres laboratoires : c'est le médicament générique. Un médicament générique contient la même substance active que le médicament original. Son aspect ou sa présentation peut changer : les excipients peuvent être différents [9]. Les principes actifs sont désignés par une appellation abrégée en un mot, la dénomination commune. Celle-ci rappelle plus ou moins la formule chimique, qui serait évidemment inutilisable en langage courant.

### **I.6) Les anti-inflammatoires :**

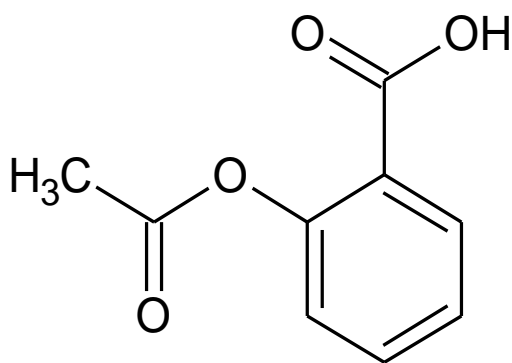
#### **I.6.1) Définition :**

On distingue généralement deux catégories d'anti-inflammatoires : les uns sont hormonaux (les anti-inflammatoires stéroïdiens *AIS*) et les autres ne sont pas (les anti-inflammatoires non stéroïdiens *AINS*)

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont l'une des classes thérapeutiques les plus utilisées dans le monde. Ils font également partie des substances les plus utilisées en automédication, essentiellement à visée antalgique ou antipyrétique. Ils sont ainsi souvent consommés sans prescription pour traiter les douleurs articulaires, musculo-tendineuses, les céphalées, les douleurs d'origine dentaire ou menstruelle, les rhumes, les traumatismes ou la fièvre [10].

#### **L'aspirine**

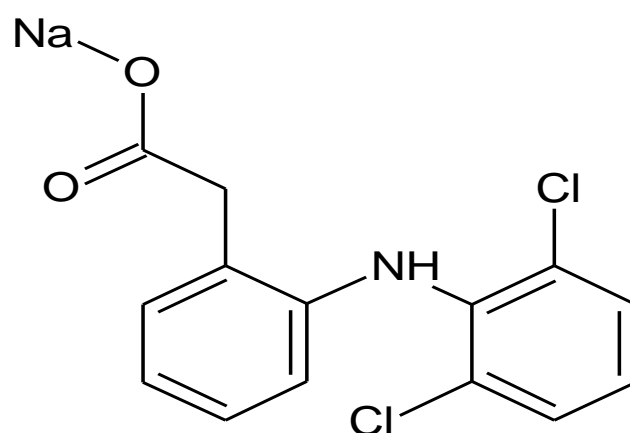
L'aspirine est désignée sous diverses appellations chimiques (acideacétylsalicylique, acide 2-acétyloxybenzoïque) [11]. L'aspirine possède un statut particulier au sein des AINS. Ses effets pharmacologiques résultent de la présence dans l'organisme de deux principes actifs : l'acide acétylsalicylique et son produit d'hydrolyse, l'acide salicylique, respectivement. Ces deux substances participent à l'activité anti-inflammatoire selon divers mécanismes.



**Figure I. 2:** Structure chimique de l'acide acétylsalicylique

#### **Le diclofénac de sodium**

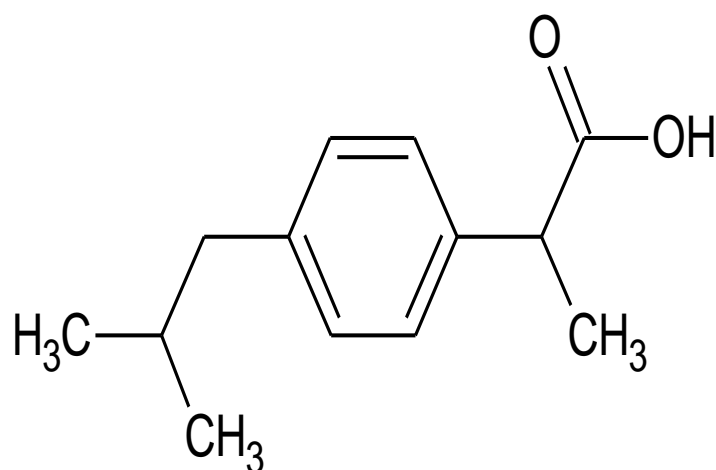
Le diclofénac de sodium est un dérivé de l'acide anilino-phénylacétique.  $C_{14}H_{11}NO_2$ . Il possède des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques [12]. Le diclofénac sodique est constaté qu'il soulage la douleur, diminue l'enflure et la sensibilité, et augmente la mobilité [13].



**Figure I. 3:** Structure chimique de diclofénac sodique

### **L'ibuprofène**

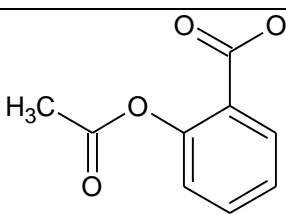
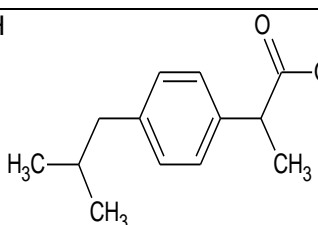
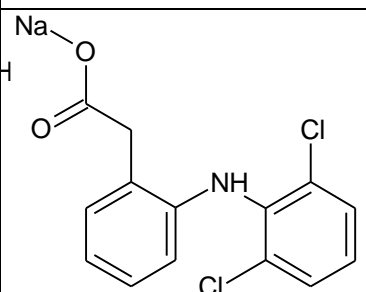
L'ibuprofène est l'un des anti-inflammatoires les mieux tolérés sur le plan gastrique. Il est utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie ; et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.



**Figure I. 4:** Structure chimique de l'ibuprofène

## Chapitre I Etude Bibliographique

**Tableau I. 1:** Propriétés physico-chimiques et structures de l'aspirine, le diclofénac, et l'ibuprofène

	Aspirine	Ibuprofène	Diclofénac sodique
Formule moléculaire	$C_9H_8O_4$	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Formule développée			
Nom chimique	Acide acétyle salicylique	Acide 2-(4-isobutylphényl) propionique	Acide dichlorophénylaminophényl éthanoate de sodium
Masse molaire	$180.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$206.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$249,149 \text{ g/mol}$
Solubilité dans l'eau à 23°C	4.6g/L	$0.043 \text{ mg L}^{-1}$	$2.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$T_{\text{fusion}}$	135°C	75°C	283 à 285 °C
pka	3.5	4.91	4.15

### **I.6.2) Les impacts des anti-inflammatoires sur l'environnement et sur la santé :**

L'exposition chronique à l'eau potable contenant le diclofénac, l'ibuprofène et l'acide salicylique) à des traces (concentrations aussi faibles que 102 et 103 mg / L) s'est avéré

## **Chapitre I Etude Bibliographique**

perturber l'expression hépatique des gènes circadiens [8]. Ainsi, les AINS dans l'environnement ont été considéré comme un toxique environnemental. Les concentrations de résidus en AINS étaient liées à une grave goutte viscérale, à une atteinte rénale dépendante de la dose et à la mortalité [13]. Une étude a montré que l'ibuprofène alterne le schéma reproductif du poisson en diminuant la fréquence des pontes et en augmentant le nombre d'œufs par ponte [1].

### **I.7) Quantification et dosage des produits pharmaceutiques :**

#### **I.7.1) Dosage des produits pharmaceutiques par HPLC**

Pour évaluer la concentration résiduelle de l'aspirine, l'ibuprofène et le diclofénac, on a mis au point les conditions opératoires pour le dosage de ces trois molécules par chromatographie liquide de haute performance (HPLC). La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification de molécules réalisées aux longueurs d'onde qui correspond au maximum d'absorption dans ce domaine. L'analyse par HPLC permet la séparation des pics des trois molécules avec des temps de rétention très raisonnables, ce qui permet d'avoir des analyses précis et fiables [14].

### **II. Partie II : Les biomatériaux à base du Chitosane et Alginate**

#### **II.1) Introduction**

Les polysaccharides seront immanquablement les matériaux incontournables de demain. Ils constituent en effet, une ressource renouvelable abondante, disponible partout sur la planète puisqu'ils sont produits par les règnes végétaux, animaux et bactériens. Ils sont dotés avec des propriétés physico-chimiques et biologiques particulièrement attrayantes. Les polysaccharides ont donc un grand rôle à jouer dans notre transition écologique. Parmi ces polysaccharides, on peut citer le chitosane et l'alginate, qui connaissent un engouement très important. En effet, le nombre de publications scientifiques qui s'intéresse au chitosane/Alginate connaît une progression exponentielle depuis une trentaine d'années [15].

Le chitosane et l'alginate sont des produits biodégradables et largement disponibles dans notre environnement. La mise en œuvre de ces polymères naturels dans le traitement des eaux usées rend le processus plus économique et facilite la gestion des déchets liquides. Ces biomatériaux sont des sources renouvelables, ce fait a attiré plus d'intérêt pour l'exploitation potentiel de ce type de matériaux dans notre vie courante, où la protection de l'environnement joue un rôle important [16].

#### **II.2) Source du Chitosane**

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères composés de 2-acétamido-2-désoxy- $\beta$ -D-glucose (N-acétylglucosamine) liée à une liaison  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4). La chitine est structurellement identique à la cellulose, mais elle possède des groupes acétamide (-NHCOCH<sub>3</sub>) au niveau de la partie C (2). Par ailleurs, le chitosane est un polymère linéaire formé par le 2-amino-2-désoxy- $\beta$ -D-glucopyranose lié par  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) et dérivé de la N-désacétylation, caractérisé par le degré de désacétylation, qui est le copolymère de N-acétylglucosamine et de glucosamine. Les chitosanes sont les principaux éléments dérivés des coquilles d'arthropodes tels que les crabes, les crevettes, les homards et les insectes, également produits de manière extracellulaire par les parois cellulaires des champignons et des algues brunes. Le chitosane est rarement trouvé dans la nature, mais il se produit dans les champignons dimorphes, tels que *Mucor rouxii*, par l'action de l'enzyme désacétylase sur la chitine [17-19].

En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin. Le nouveau biopolymère est soluble dans les solutions acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette

## ***Chapitre I Etude Bibliographique***

---

substance a été nommée Chitosane par Hoppe-Seyler entre 1930 et 1940. Ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde, principalement pour des applications dans le domaine biomédical et pour la purification de l'eau [20].

### **II.2.1) Production et structure chimique du chitosane**

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de trois étapes :

- ✓ Déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux ;
- ✓ Déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines ;
- ✓ Décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments ;

## Chapitre I Etude Bibliographique

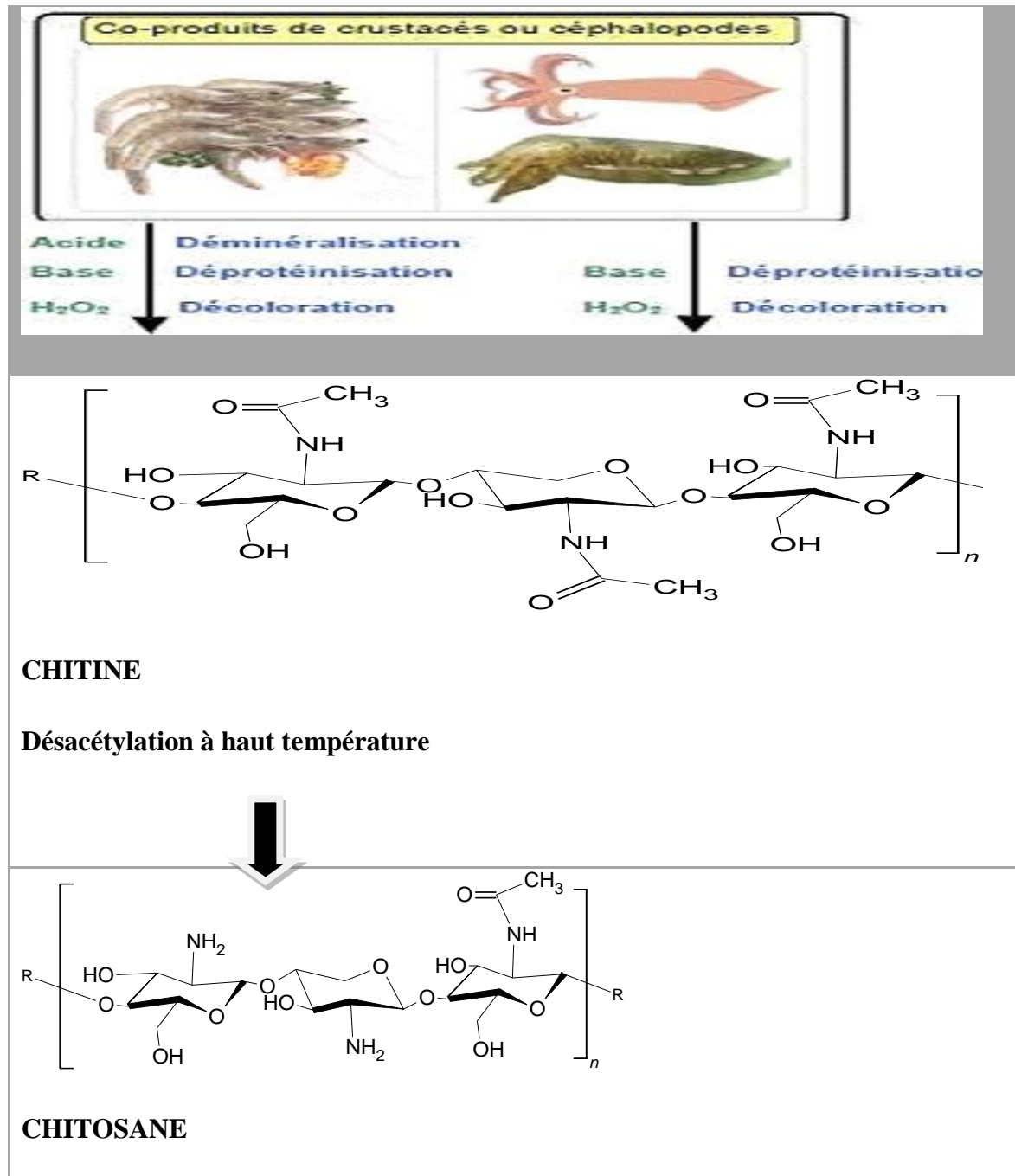


Figure I. 5: L'organigramme de synthèse de chitosane d'après la chitine

L'obtention du chitosane se fait par hydrolyse des groupements acétyles présent dans la chitine pour générer des groupes amines. Cette étape est réalisée par voie chimique, à haute température par une base concentrée (soude par exemple) [20].

### II.2.2) Propriétés physico-chimiques du Chitosane



## Chapitre I Etude Bibliographique

Le chitosane est caractérisé par plusieurs paramètres physico-chimiques tel que :

- ✓ **Degré de dés-acétylation (DD) :** ce paramètre est extrêmement important car il influence les propriétés des chaînes macromoléculaires du polymère et leur comportement en solution.
- ✓ **Masse moléculaire :** Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse moléculaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La valeur de cette masse dépend, en fait, du type d'application désirée.
- ✓ **Cristallinité :** La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité dans la matrice polymérique, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles.
- ✓ **Solubilité :** En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire.
- ✓ **Viscosité :** Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution, elle montre le comportement de l'état physique du chitosane en solution [21].

### **II.2.3) Les applications du chitosane**

Les applications du chitosane dans notre vie courante sont multiples, ces biomatériaux sont utilisés principalement dans le secteur d'agriculture (traitement des sols), le secteur biomédicale, secteur des produits cosmétiques et principalement dans le secteur de l'industrie chimique (traitement des eaux) [22].

### **II.3) Les Alginates**

Aujourd'hui, tous les alginates disponibles dans le commerce ont été extraits à partir d'algue brune, où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche. Principalement les alginates sont extraits de *hyperborea de Laminaria*, *pyrifera de Macrocystis*, *digitata de Laminaria*, *Nodosum d'Ascophyllum*, et *japonica de Laminaria*. L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate [23].



A



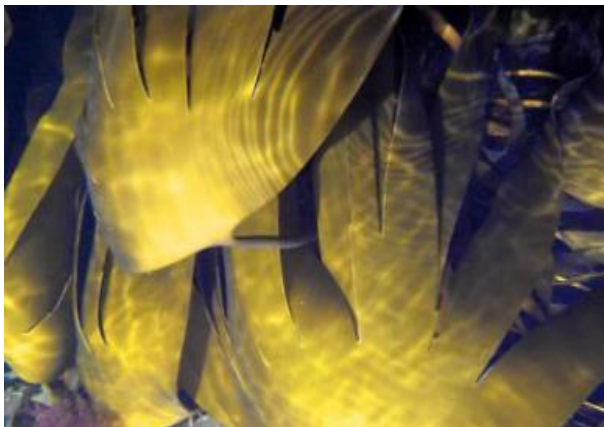
B



C



D



E

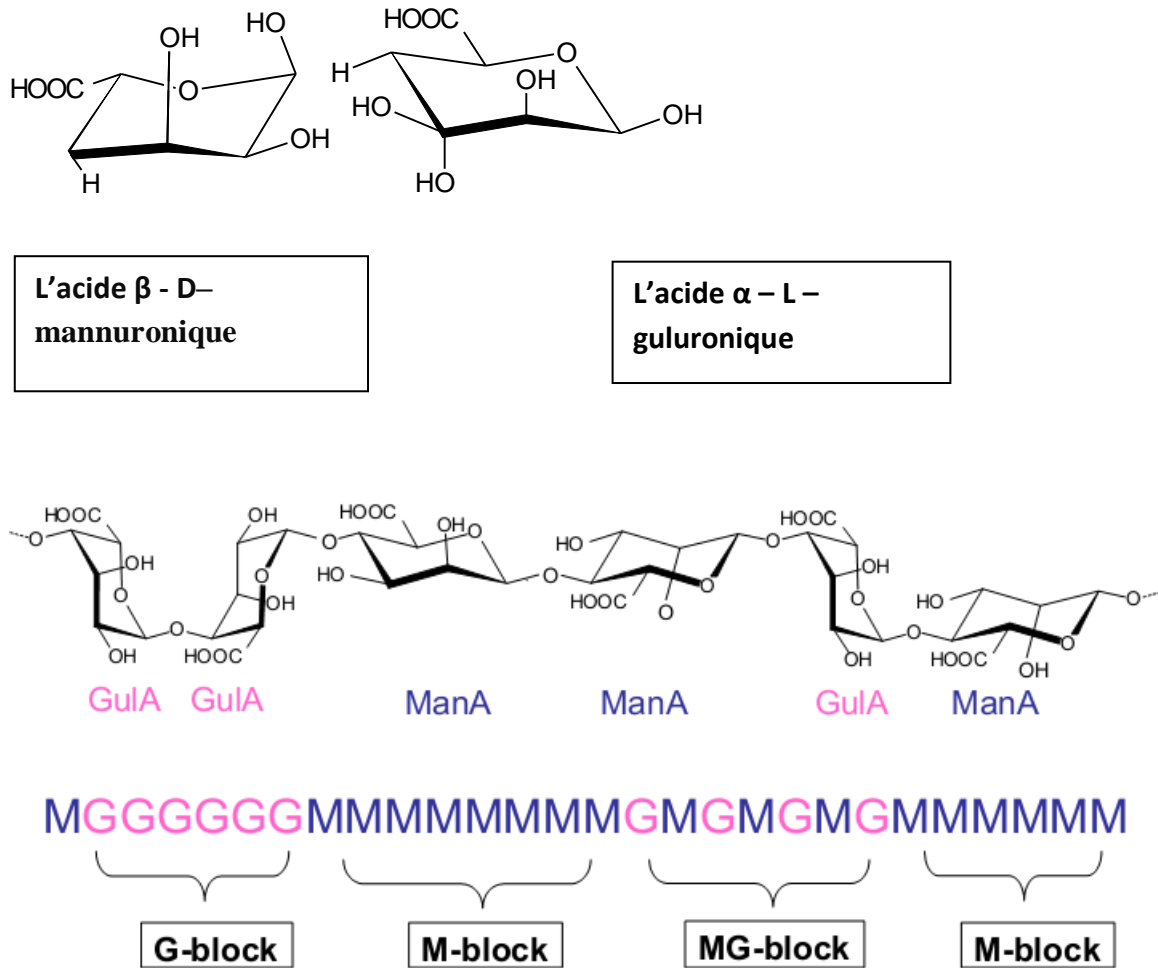
**Figure I. 6:** (A) Japonica de Laminaria, (B) Hyperborea de Laminaria, (C) Pyriferia de Macrocystis, (D) Digitata de Laminaria, (F) Nodosum d'Ascophyllum [24]

**II.3.1) Elaboration et structure d'alginate de sodium**

## Chapitre I Etude Bibliographique

Alginate est un matériau d'impression irréversible et élastique. Les impressions hydrocolloïdes irréversibles forment une partie inséparable des restaurations indirectes. Il est l'un des matériaux dentaires les plus utilisés [25]

D'autre part, Les alginates de sodium sont dérivés des sels d'acide alginique, constitués de deux monomères saccharidiques de base : l'acide  $\alpha$  - L - guluronique (G) et l'acide  $\beta$  - D - mannuronique (M), de formule brute  $C_6H_8O_6$ , On trouve les alginates dans le mucilage des algues brunes, sous la forme d'un sel insoluble [20].



**Figure I. 7:** Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc : (a) :G ; (b) : Met (c) : MG.

Les algues récoltées sont lavées, macérées et subissent ensuite, une extraction en utilisant du carbonate de sodium. L'extrait est filtré et du chlorure de sodium ou de calcium est ajouté au filtrat formant un précipité fibreux d'alginate de sodium ou de calcium [26].

### II.3.2) Les propriétés physicochimiques de l'alginate

## Chapitre I Etude Bibliographique

Les alginates sont caractérisés par les paramètres suivants :

- ✓ **Degré de polymérisation** : il varie de 100 à 1000 soit un poids moléculaire compris entre 20 000 kDa et 200 000 kDa .Dans le cas de l'alginate de sodium, il peut varier de 3 000 kDa à 1500 000 kDa [27]
- ✓ **Solubilité** : Dans ce cas le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation des deux matrices et la formation d'un hydrogel.
- ✓ **Gélification** : La caractéristique principale de l'alginate est sa capacité à gélifier en présence de cations multivalents tel que les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou encore  $\text{Al}^{3+}$  [28].
- ✓ **Viscosité** : Les mesures de viscosité intrinsèque  $[\eta]$  renseignent sur le volume hydrodynamique moyen occupé par une macromolécule, en fonction de l'environnement ionique et de la température. Celle-ci est déterminée en régime infiniment dilué [29].

### II.3.3) Applications de l'alginate

Les alginates possèdent des applications très variées notamment dans l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des produits cosmétiques et même dans le secteur d'industrie agroalimentaire. Ils sont utilisés comme additifs dans l'imprimerie, les pigments, les textiles, les matières plastiques, matériaux de construction, les produits agroalimentaires ...Etc. [30].

### **III. Partie III : Généralité sur l'adsorption**

#### **III.1) Introduction**

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un Gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais dans cette partie on s'intéresse juste à des solides adsorbants avec une porosité élevée [6]. L'adsorption est utilisée principalement dans le secteur de traitements des eaux. La bibliographie en ce sens est très riche et variée. Des chercheurs ont testés l'interaction de micropolluants en solution aqueuse sur les surfaces de certains adsorbants, sans compétition avec d'autres composés, plus précisément, dans des matrices d'eau pure, et ils ont distingué deux types d'absorption : Adsorption chimique et Adsorption physique. [8].

#### **III.2) Type d'adsorption**

##### **III.2.1) L'adsorption chimique**

L'adsorption de type chimique appelée aussi adsorption activée ou chimisorption se distingue nettement de l'adsorption physique. Elle met en jeu la formation des liaisons chimiques de forte énergie de l'ordre de (25 à 400 kcal/mole) entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en surface des adsorbants. La chaleur d'adsorption est environ dix fois plus élevée que dans le cas de la physisorption. En outre le processus est sélectif et souvent irréversible. Dans ce cas, la désorption est très difficile (la présence de forte interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant) [31].

##### **III.2.2) L'adsorption physique**

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules de l'adsorbat. Généralement, l'équilibre est atteint rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs, pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [32].

## Chapitre I Etude Bibliographique

Tableau I. 2: La différence entre l'absorption chimique et physique [32]

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (Kj/mol)	< 20	> 20

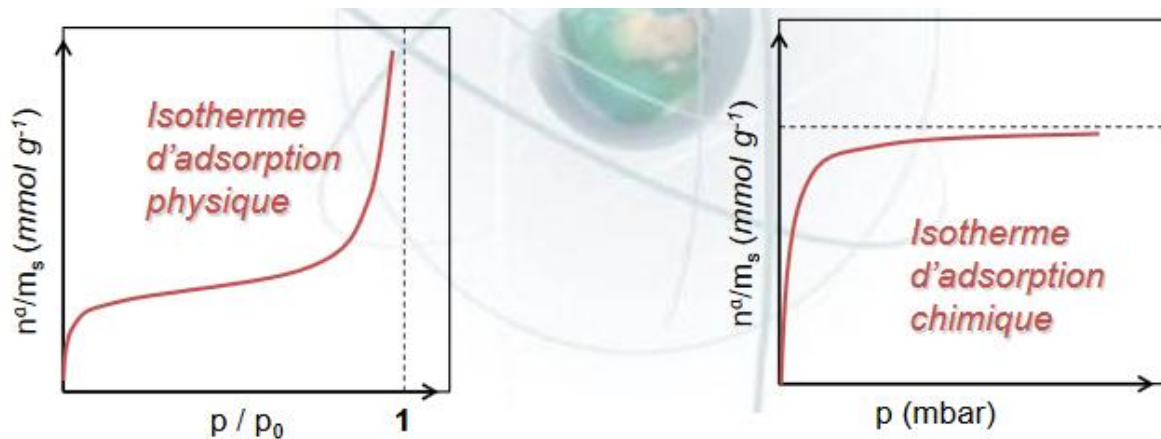


Figure I. 8: la différence entre l'isotherme d'adsorption physique et l'isotherme d'adsorption chimique [32]

### III.3) Classification des isothermes d'adsorption

- ✓ **Les isothermes de type I :** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation, une fois le volume disponible est entièrement rempli.
- ✓ **Les isothermes de type II et III :** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (présence des macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- ✓ **Les isothermes de type IV et V :** correspondent à des adsorbants possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (présence des mésopores).

## Chapitre I Etude Bibliographique

- ✓ Les isothermes de type VI : ce type d'isotherme représente une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [33].

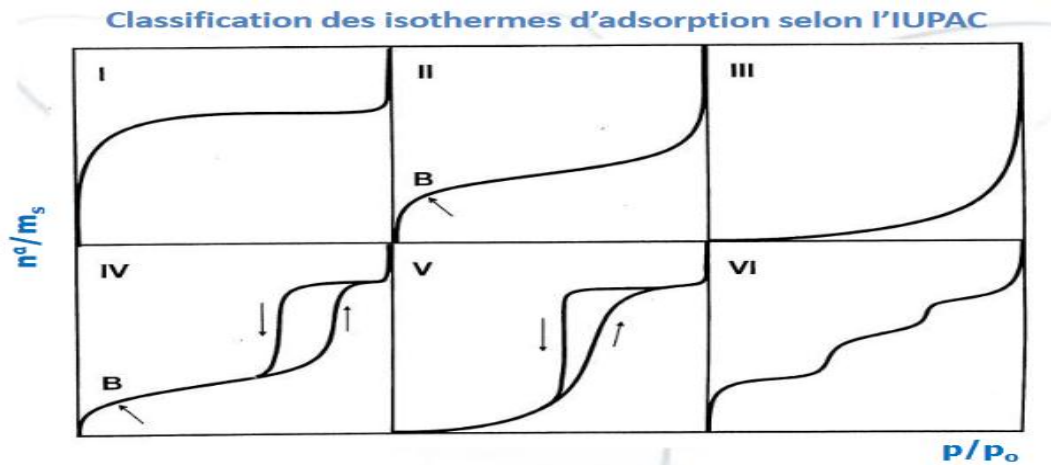


Figure I. 9: Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

### III.4) Modèle d'adsorption de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire (formation d'une monocouche) d'un soluté à la surface de l'adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Le modèle de Langmuir est décrit par l'expression suivante [34] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{où encore} \quad \frac{C_e}{Q_m} = \frac{1}{Q_0 + K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e$$

### III.5) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} Q_e$$

$Q_e$  : Quantité adsorbée par un gramme d'adsorbant, (mg/l) ;

$C_e$  : Concentration de soluté à l'équilibre, (en mg/l) ;

$K_f$  et  $1/n$ , Constantes de Freundlich associés respectivement à la capacité d'adsorption (l/g) et à l'affinité de l'adsorption. Pour cette théorie, l'adsorption est rétablie par la formation des

## Chapitre I Etude Bibliographique

multicouches de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La forme logarithmique donne une équation linéaire,  $\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + 1/n \cdot \text{Ln } C_e$  [35].

### **III.6) Modèle de BET**

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller est fondé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Il s'agit d'une adsorption physique, sous l'action des forces de van der Waals
- ✓ Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- ✓ La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- ✓ Les molécules adsorbées formant une monocouche, qui constitue par la suite une surface d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- ✓ L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

$$\frac{\frac{P}{P_o}}{V \left(1 - \frac{P}{P_o}\right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C} = A \frac{P}{P_o} + B$$

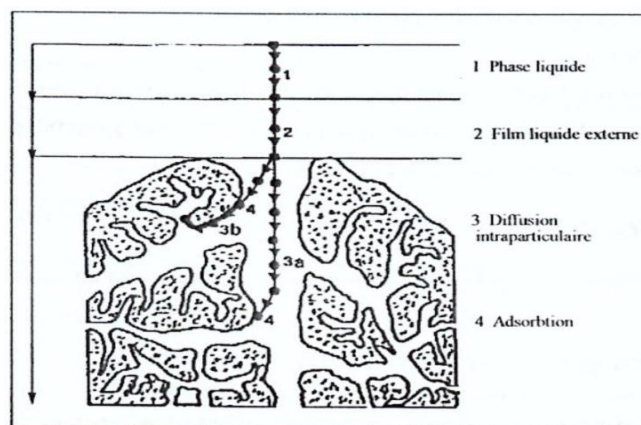
V : c'est le volume adsorbé à la pression d'équilibre P ;  $V_m$  est le volume adsorbé de la première monocouche ; P est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience [36]

### **III.7) Mécanisme d'adsorption**

Il s'agit d'un transfert de l'adsorbat d'une phase liquide vers une phase solide avec rétention sur la surface du l'adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

- ✓ Transfert de l'adsorbat de la solution vers la surface externe de la couche limite entourant l'adsorbant
- ✓ Diffusion à l'adsorbat au travers de la couche limite, sous l'influence du gradient de concentration
- ✓ Diffusion de l'adsorbat dans la surface interne de l'adsorbant
- ✓ Adsorption proprement dite de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant





**Figure I. 10:** les différentes étapes du mécanisme de l'adsorption[21]

### **III.8) Facteurs influençant l'adsorption**

On peut citer plusieurs facteurs physico-chimiques qui peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support, parmi ces facteurs :

- **Structure de l'absorbant :** elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande, ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention.
- **Influence de pH :** les meilleurs résultats d'adsorption sont obtenus aux pH relativement neutres. Cette propriété s'applique particulièrement lors de l'adsorption de substances acides ou moléculaires.
- **Influence de la température :** Lors d'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Parcontre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [24].



Chapitre II

Etude

Expérimentale

---

### **I. Introduction**

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à la sorption des produits pharmaceutiques principalement le diclofénac du sodium et l'ibuprofène sur le CHIT/ALG – PEIMPA. La sorption du diclofénac et de l'ibuprofène est suivie par un dosage spectrophotométrique en UV/visible

Plusieurs tests d'adsorptions sont réalisés pour optimiser les conditions de sorption du diclofénac de sodium et l'ibuprofène sur le CHIT/ALG –PEIMPA tel que :

- ❖ Effet du temps de contact,
- ❖ Effet de la concentration initiale,
- ❖ Effet du pH initial,
- ❖ Effet de la force ionique,
- ❖ Effet de la température,
- ❖ Effet de l'éluion (la régénération du matériau).

### **II. Réactifs utilisés**

- ❖ Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :
- ❖ Chitosane,
- ❖ Alginate,
- ❖ Le diclofénac du sodium 1500 ppm,
- ❖ L'ibuprofène 1000 ppm,
- ❖ Acide acétique,
- ❖ Acide chlorhydrique (HCl), 36% de Reidel de Haen,
- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH), 80 % de Fluka,
- ❖ Chlorure de sodium (NaCl) de Panreac,
- ❖ L'acide polyéthylèneimine phosphonique (PEIMPA),
- ❖ méthanol,
- ❖ Glutaraldehyde.

### **III. Appareils et instruments utilisés**

- ❖ pH mètre de marque CONSORT C 831 muni d'une électrode de pH combinée,
- ❖ Balance analytique (KERN ABS),
- ❖ Banc vibrant multiposte (Haier),

- ❖ Micropipette 1000 µL,
- ❖ Spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer, Lambda 800),
- ❖ Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température,
- ❖ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers, ...) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, ...)

### IV. Préparation des solutions

#### IV.1) Préparation de la solution mère du diclofénac sodique 1500ppm

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on a introduit 20 ampoules du diclofénac sodique de concentration massique (75mg/3ml). On a dissous cette quantité dans le minimum d'eau distillée, en suite, on a complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

#### IV.2) Préparation de la solution mère de l'ibuprofène 1000ppm

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on a introduit 1g de l'ibuprofène poudre. On a dissous cette quantité dans le minimum 50 ml du méthanol, en suite, on a complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge. On a solubilisé la solution obtenue par l'ultrason.

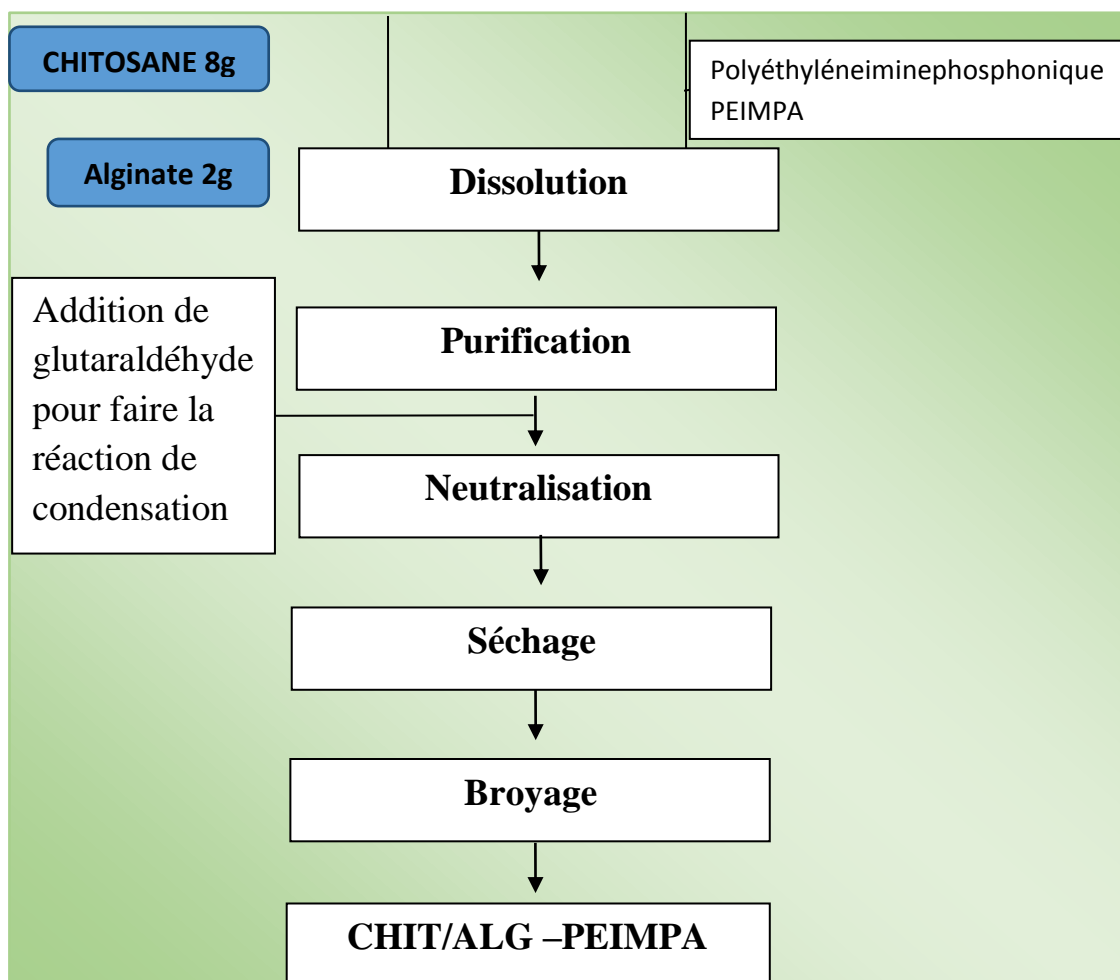
#### IV.3) Préparation du biomatériau à base du chitosane /alginate (80%/20%)

Dans un bécher de 500ml, on a introduit 8g du chitosane et 2g d'alginate poudre, 30ml d'acide acétique et 5ml de l'acide polyéthylèneimine phosphonique (PEIMPA)

On a ajouté une quantité d'eau distillée, sous l'effet d'agitation, on a additionné régulièrement 10 ml de glutaraldéhyde comme agent de fixation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène gélifié. Ce dernier a subi à une étape de neutralisation, séchage et broyage pour avoir à la fin un biomatériau sous forme de poudre.



**Figure II. 1:** La synthèse de l'adsorbant CHI (80%)/ALG (20%)- PEIMPA



**Figure II. 2:** Organigramme de la synthèse de l'adsorbant CHIT (80%)/ ALG (20%)-PEIMPA

### V. Courbe d'étalonnage

#### V.1) Dosage du diclofénac sodique et de l'ibuprofène

D'après les solutions mères du diclofénac sodique et de l'ibuprofène, on prépare deux solutions de 50ppm. Le dosage par étalonnage repose sur l'utilisation de la solution à doser en différentes concentrations connues.

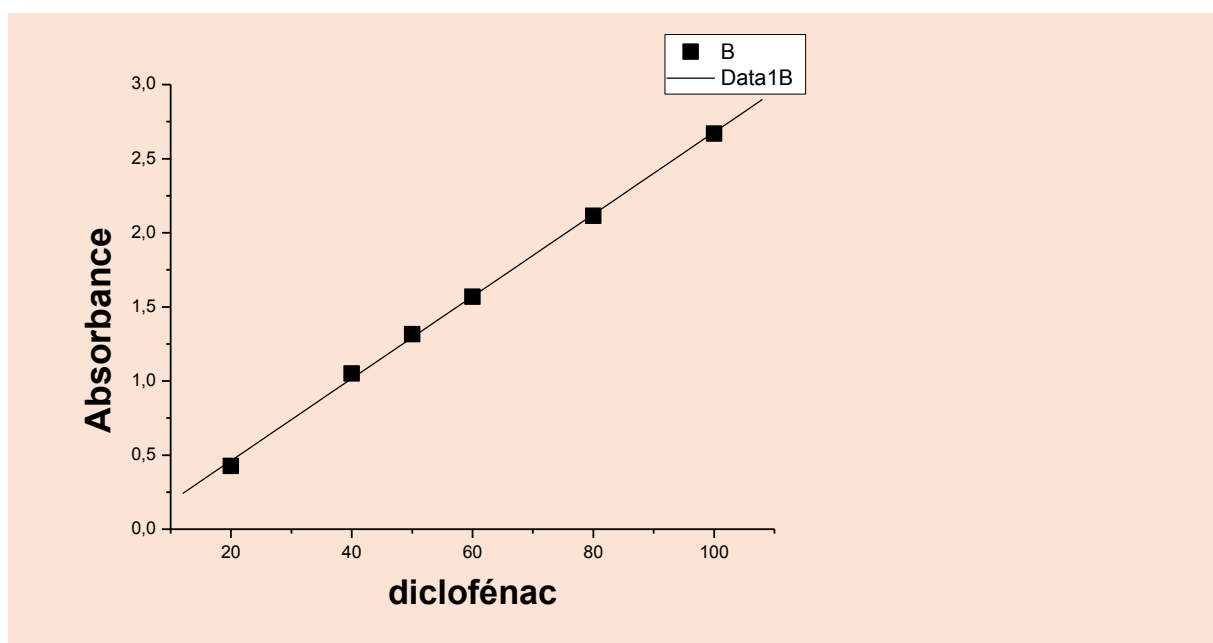
## Chapitre II Etude Expérimentale

### ✓ Diclofénac sodique

C (ppm)	100	80	60	50	40	20
A	2.669	2.115	1.569	1.315	1.05	0.426

**Tableau II. 1:** Dosage du diclofénac sodique

L'adsorption des échantillons est mesurée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda_{\max} = 273$  nm.



**Figure II. 3:** Courbe d'étalonnage du diclofénac sodique

L'allure de la courbe est sous forme d'une droite linéaire de l'équation :

$$C = (A + 0.09187) / 0.0277 \text{ qui vérifie la loi de Beer Lambert } A = \epsilon l C$$

### ✓ Ibuprofène :

C (ppm)	60	50	40	20	15	10
A	2.58	2.24	1.804	0.9	0.623	0.472

**Tableau II. 2:** Dosage de l'ibuprofène

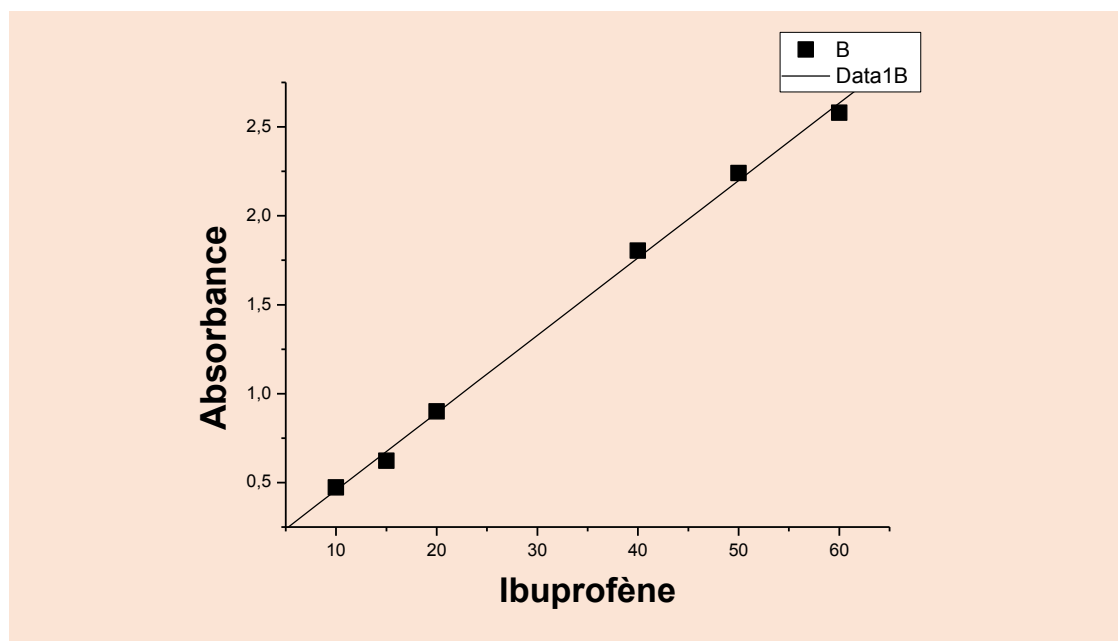


Figure II. 4: Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène

L'allure de la courbe est sous forme d'une droite linéaire de l'équation :

$$C = (A - 0.02117) / 0.04355$$

L'adsorption des échantillons est mesurée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda_{\max} = 191$  nm.

La concentration du diclofénac sodique et de l'ibuprofène sont déterminés par translation sur la courbe d'étalonnage.

### **VI. La sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène par le CHIT/ALG -PEIMPA**

La sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène sont réalisés dans des erlenmeyers de 100 ml. Une solution du volume 50ml et de concentration massique 50ppm est mise en contact avec environ 0,0500 g du chitosane /alginate sous des conditions fixées de pH initial,

temps d'agitation, concentration initiale et température. À la fin de chaque test d'adsorption, la solution est analysée par spectrophotométrie UV-Visible.

L'adsorption est optimisée en étudiant l'influence des paramètres opératoires suivants :

L'effet du temps de contact est étudié sur un mélange de 50 ml d'une solution du diclofénac sodique et de l'ibuprofène de concentration massique 50ppm avec environ 0,0500 g du CHIT/ALG -PEIMPA Et de soumettre le mélange à une forte agitation de 200 rpm pendant des temps bien déterminés, sous agitation à des temps de contact différents.



L'influence de la concentration initiale est examinée en faisant varier la concentration en diclofénac sodique et l'ibuprofène de concentration massique 50ppm à 1000ppm.

L'effet du pH initial du diclofénac sodique et de l'ibuprofène est également suivi à différentes valeurs de pH. Le pH est ajusté par l'ajout de solution concentrée HCl ou de NaOH.

L'effet de la force ionique est suivi par l'ajout de sel, à la solution du diclofénac sodique et de l'ibuprofène, des quantités mesurées du sel NaCl.

De la même manière, l'influence de la température est réalisée en suivant la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène, à différentes température 25, 35, 45,55, 65 °C.

L'effet de régénération est étudié sur un mélange de 50 mld'une solution de concentration 50 ppm en diclofénac sodique et en ibuprofène avec environ 0,0500 g du **CHIT/ALG – PEIMPA**, sous agitation, après l'adsorption, le matériau récupéré subit à une désorption par HCl à des concentrations différentes.

### **VII. Dosage du diclofénac sodique et l'ibuprofène**

L'analyse des solutions du diclofénac sodique et de l'ibuprofène est suivie par des prélèvements réguliers de (500 µL), la sorption est contrôlée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda_{\max} = 273$  nm pour le diclofénac et 191 nm pour l'ibuprofène. La concentration de ces derniers est déterminée par translation sur la courbe d'étalonnage.



Chapitre III

Résultats et

Discussion

---

### **I. Introduction**

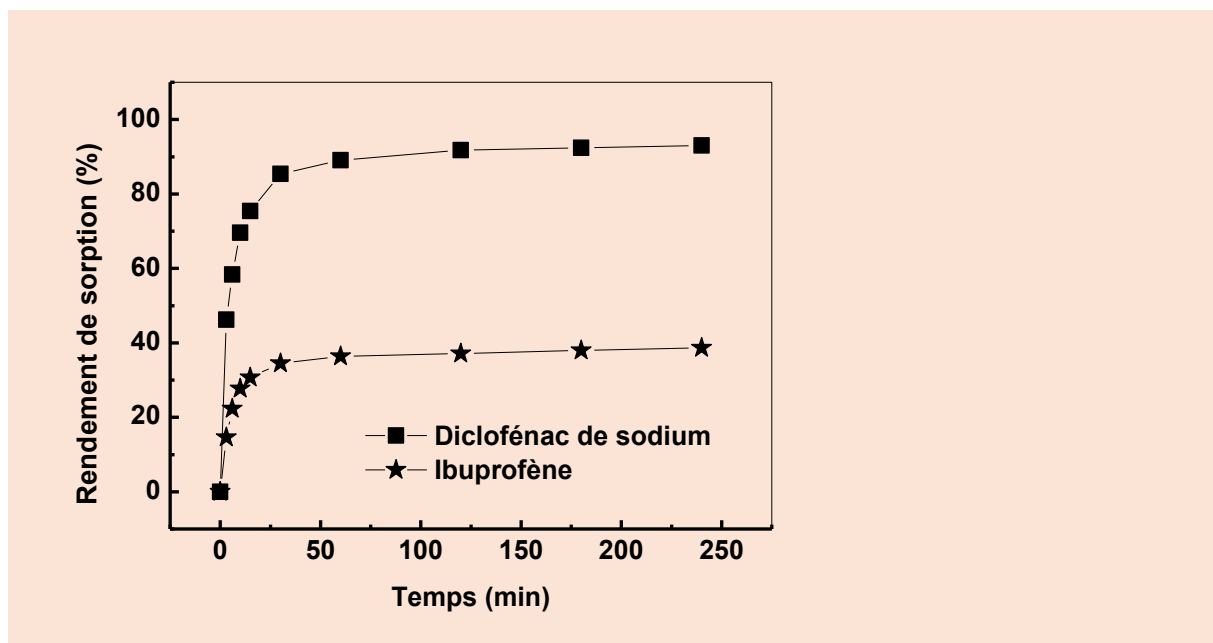
La recherche des conditions optimales (conditions physiques et chimiques) pour l'utilisation du bio-polymère CHIT/ALG -PEIMPA, nous a conduit à faire une étude d'optimisation pour voir les effets des paramètres pH, le temps de contact, la modélisation cinétique du (1<sup>er</sup> pseudo-premier-ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire), la concentration en diclofénac sodique et ibuprofène, la force ionique, la température et l'élution du biomatériau.

### **II. Effet du temps de contact**

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature et puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, Le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant.

La **figure III.1** représente l'évolution du rendement de sorption (R) en fonction du temps. Dans les deux isothermes d'adsorption, la capacité de rétention du diclofénac sodique et l'ibuprofène sur le CHIT/ALG -PEIMPA augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après environ 120 minutes pour le diclofénac sodique et 100 minutes pour l'ibuprofène et le temps de demi-sorption  $t_{1/2}$ , est environ 50 min et 35 min pour le diclofénac et l'ibuprofène respectivement.

Le rendement est plus important du diclofénac (93.009%) que celle de l'ibuprofène (38,675%) sur le CHIT/ALG -PEIMPA.



**Figure III. 1:** Effet du temps de contact sur la sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

### III. Etude cinétique de sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particule.

❖ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1) \quad [37]$$

❖ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2) \quad [38]$$

❖ La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire :

❖

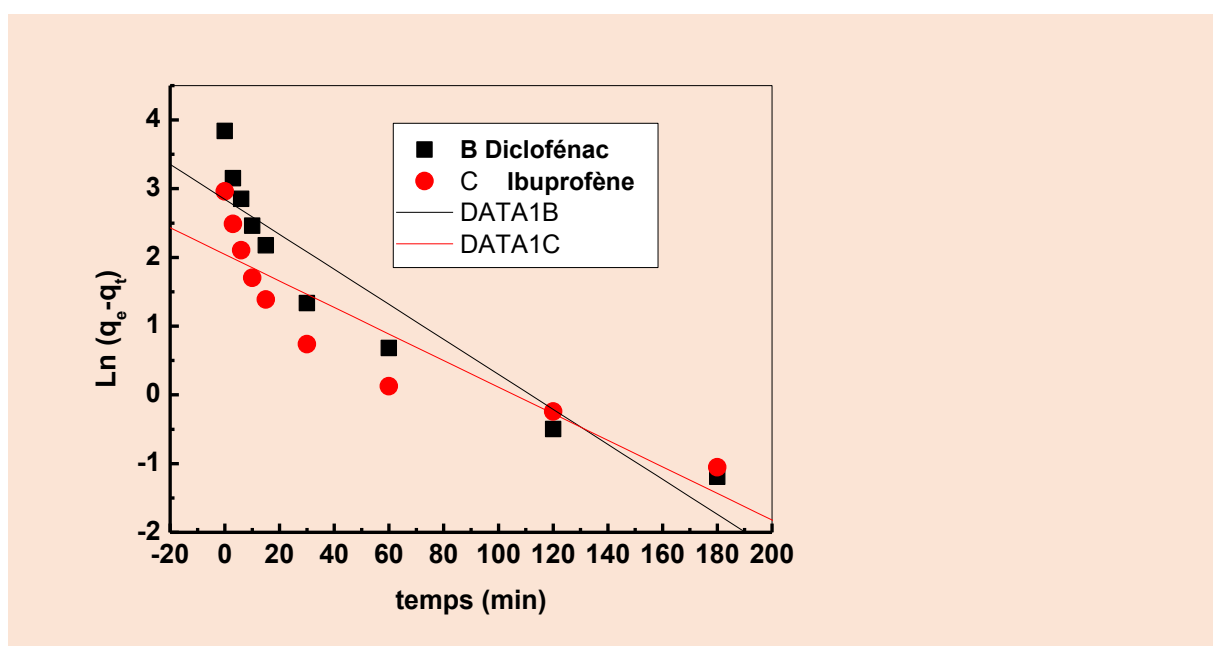
$$q_t = K_3 \sqrt{t} + C \quad (3) \quad [39,40]$$

$K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $K_2$  ( $\text{g/mg} \cdot \text{Min}$ ) et  $K_3$  ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) sont respectivement les constantes cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de diffusion intra-particulaire.,  $q_t$  and

$q_e$  sont les quantités du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène adsorbés (mg/g), respectivement au temps  $t$  et à l'équilibre.

### III.1) Le modèle du pseudo premier ordre

La figure III.2 représente le tracé logarithmique du pseudo premier ordre de la cinétique de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA, respectivement. On remarque clairement que les données expérimentales diffèrent par rapport aux données théoriques que prévoit le modèle et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont plus ou moins faibles (tableau III.1). Ce résultat montre que le modèle du pseudo premier ordre n'est pas compatible.



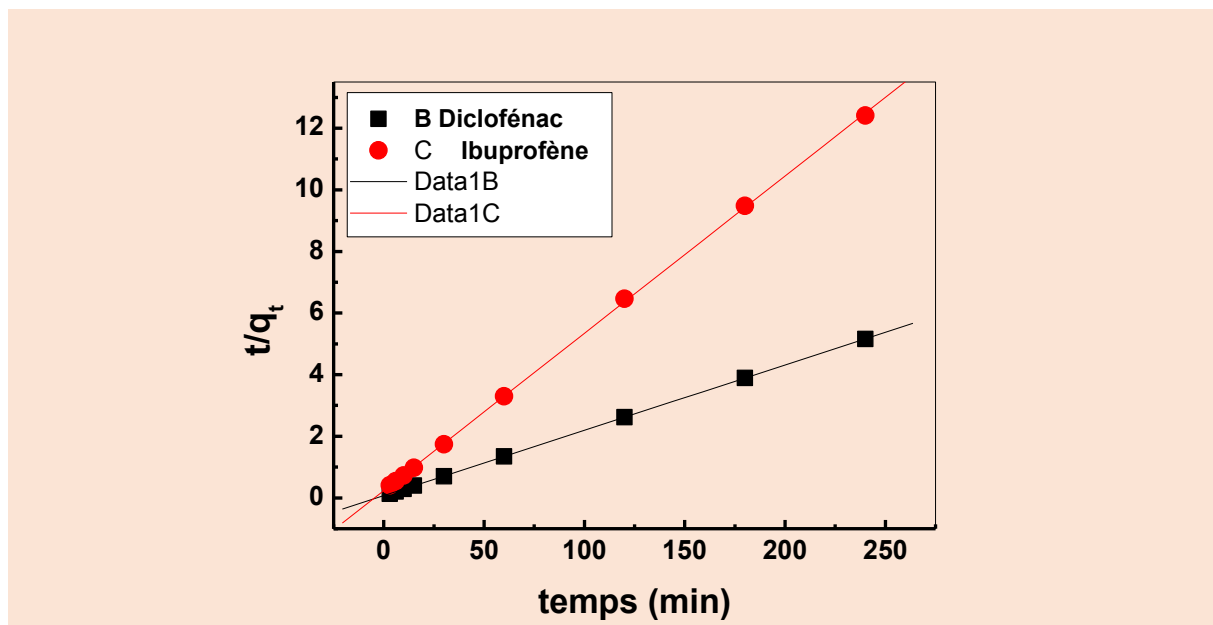
**Figure III. 2:** Modèle de pseudo-premier-ordre à la cinétique de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm ,  $T^\circ = 20$

### III.2) Le modèle du pseudo second ordre

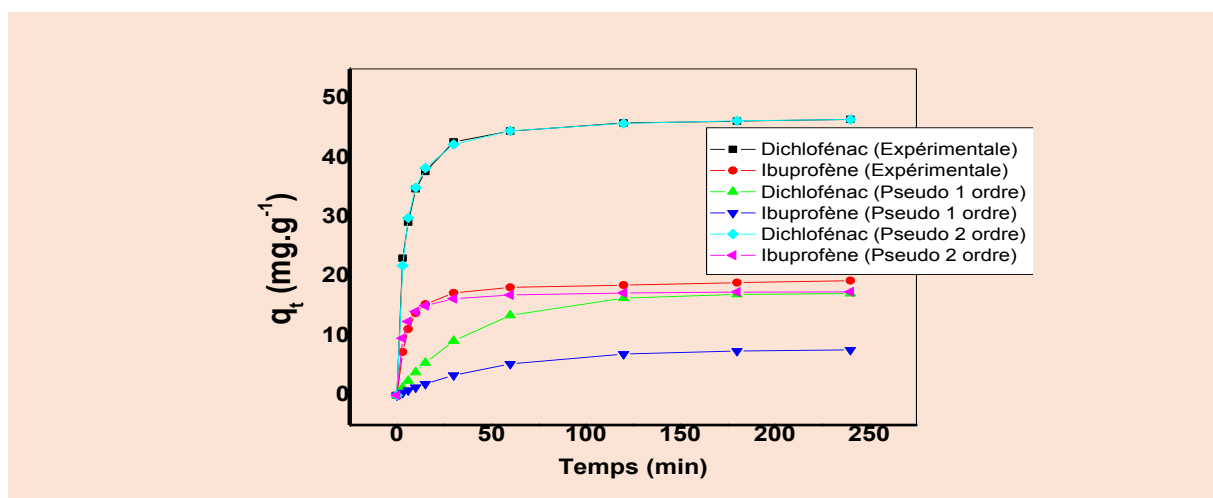
Avec ce modèle (pseudo second ordre) les résultats présentés dans la figure III.4, montre clairement que les données expérimentales coïncident avec ceux attendus. Les coefficients de corrélation ( $R$ ) sont égaux et très satisfaisants à 0,999 pour les deux adsorbats. La capacité de rétention calculée ( $q_e = 47.15$  mg/g) et (17.62 mg/g) est très proches à celle déterminer expérimentalement ( $q_e = 46.5$ mg/g) et (19.34 mg/g) pour le diclofénac et

### Chapitre III Résultats et Discussion

l'ibuprofène respectivement. Les données de **tableau III.1** résume clairement que nos données expérimentales coïncident plus avec les données théoriques que prévoies le modèle cinétique du pseudo second ordre. Donc, et comme conclusion, on peut admettre que la cinétique de sorption de ces deux adsorbats sur le CHIT/ALG-PEIMPA est compatible avec une cinétique du pseudo second ordre (**Figure III. 3**)



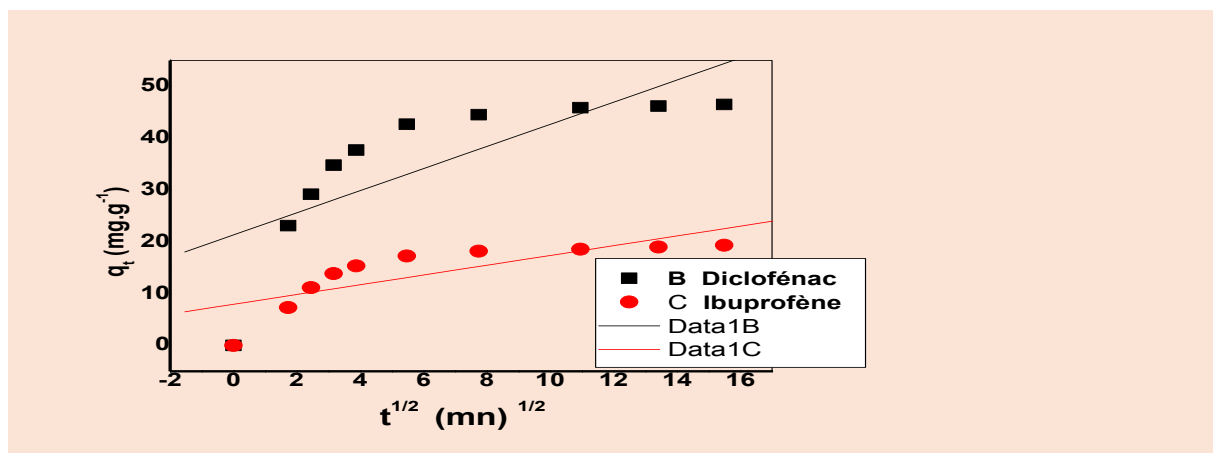
**Figure III. 4:** Application du modèle de pseudo second ordre de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm , T=20 °C



**Figure III. 5:** Modélisation cinétique de la sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol= 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm , T°= 20 °C

### III.3) Diffusion intra-particulaire

La figure III.5 représente le tracé de la diffusion intra-particulaire du diclofénac et de l'ibuprofène dans le CHIT/ALG-PEIMPA.



**Figure III. 6** : Modèle de diffusion intra-particulaire de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

Le tracé montre une compatibilité nul avec les résultats expérimentaux ( $R^2=0.768$ ) et ( $R^2=0.774$ ) pour le diclofénac et l'ibuprofène respectivement, ce qui confirme l'absence de limitations diffusionnelles intra-particulaires.

**Tableau III. 1**: Données expérimentales de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA

l'ibuprofène sur CHI/ALG-PEIMPE Modèle	Paramètres	Diclofénac de sodium	Ibuprofène
	q (cal.)	17.20	7.722
	q (exp.)	46.5	19.34
Pseudo-premier ordre	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0255	0.0193
	$R^2$	0.942	0.908

### ***Chapitre III Résultats et Discussion***

Pseudo-second ordre	q (cal.)	47.15	17.62
	q (exp.)	46.5	19.34
	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.00612	0.0227
	$R^2$	0.9999	0.9999
Diffusion intra-particulaire	q (cal.)	54.09	22.54
	q (exp.)	46.5	19.34
	$k_{\text{int}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	2.135	0.942
	$R^2$	0.768	0.794

#### **IV. Effet du pH de la solution**

Le pH (acidité ou basicité), joue un rôle très important sur la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène par le CHIT/ALG-PEIMPA, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles du CHIT/ALG-PEIMPA, ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné.

La capacité de sorption (mg/g) du diclofénac et de l'ibuprofène CHIT/ALG-PEIMPA est calculée en utilisant la formule 4 suivante :

$$\begin{aligned} \text{capacité de sorption (q), } \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\ = \frac{\text{concentration}_{\text{massique initiale}} - \text{concentration}_{\text{massique finale}}}{\text{masse (chit/alg - PEIMPA)}} \times V \quad (4) \end{aligned}$$

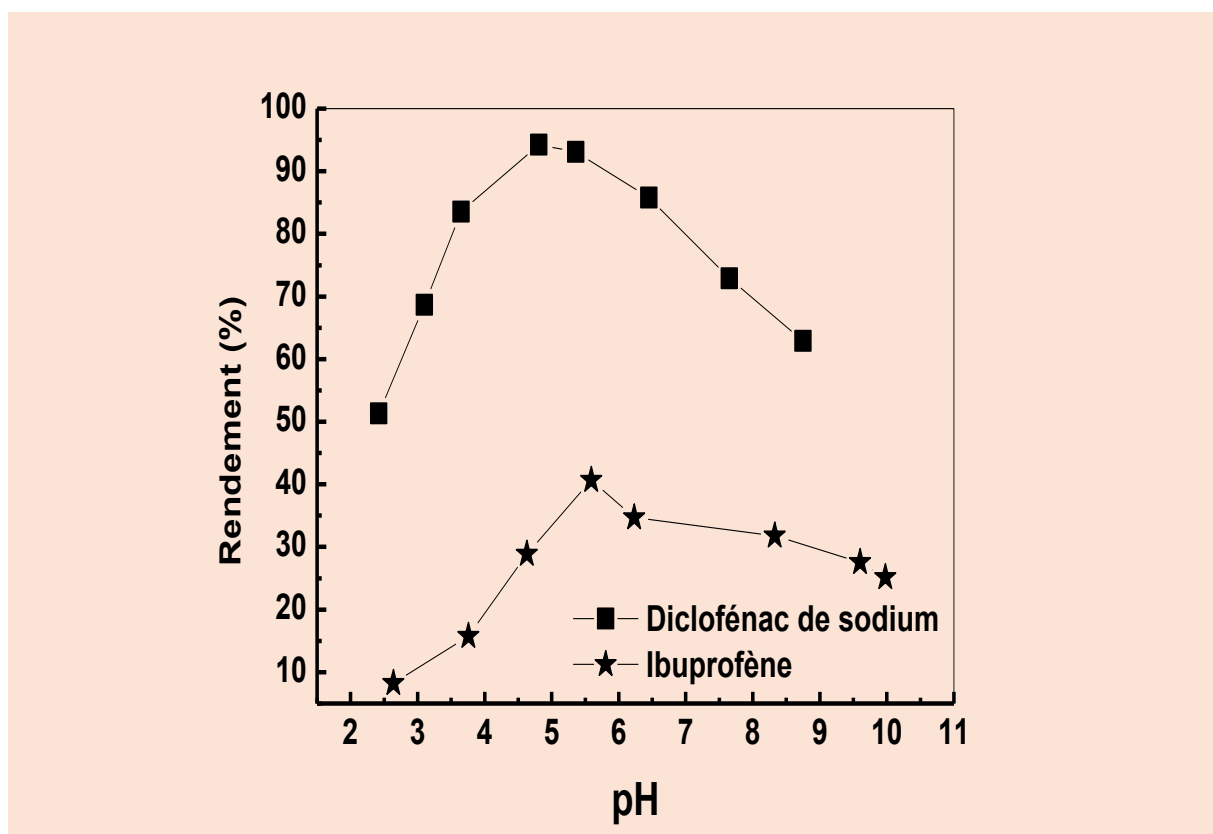
Avec :

V : le volume de la solution du diclofénac et de l'ibuprofène (50 ml),

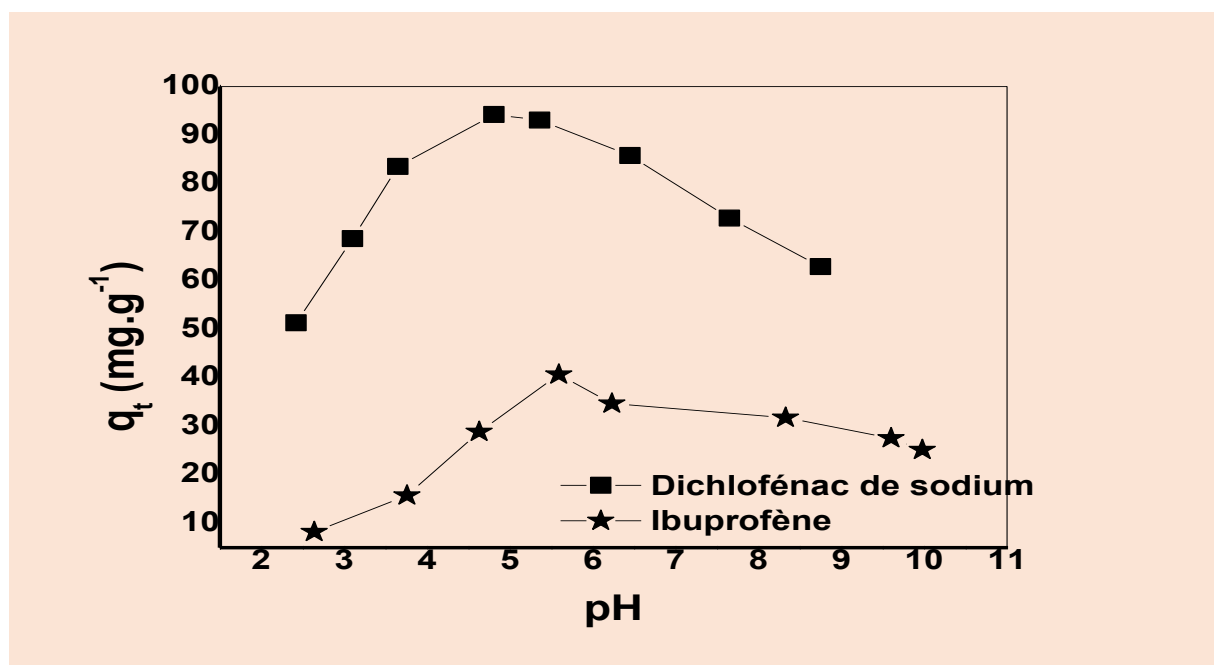


### Chapitre III Résultats et Discussion

L'étude de l'effet du pH initial de sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène a été réalisée en variant le pH de 2,5 à 10 par l'ajout soit d'une solution d'acide chlorhydrique ou de la base NaOH. La figure III.6, montre l'évolution de la capacité de sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène en fonction du pH. (Figure III. 7)



**Figure III. 8:** Effet du pH sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

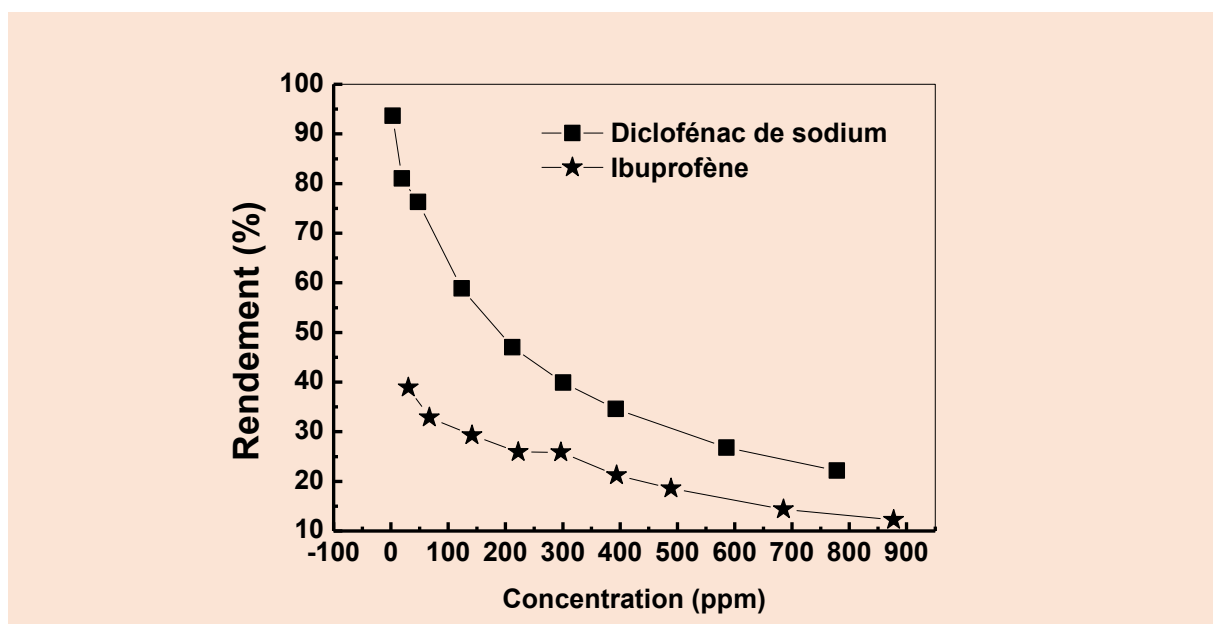


**Figure III. 9:** Effet du pH sur la capacité de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm ,T=20 C°

Lorsque le milieu est acide  $\text{pH} < 4.0$ , les sites de sorption de biomatériau sont saturés par les protons, donc il y a une compétition de sorption entre les protons et les substrats étudiés, c'est pourquoi le rendement de sorption est faible. Lorsque le pH est supérieur à 7, on est proche du point isoélectrique du chitosane et d'alginate d'après la bibliographie [41], et la figure ne montre que le rendement de sorption est faible. Le pH optimal de sorption est coïncidé entre 4 et 6.0. On a obtenu une capacité de sorption de 94.224 mg/g et 40.68 mg/g, respectivement pour le diclofénac de sodium et de l'ibuprofène.

#### V. Effet de concentration

L'influence de la concentration initiale du diclofénac sodique et de l'ibuprofène a été étudiée en variant les concentrations initiales de 50 ppm à 1000 ppm. La figure III.8 montre la variation du rendement de sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène en fonction de la concentration initiale sur le CHIT/ALG-PEIMPA. (Figure III. 10)



**Figure III. 11:** Effet de concentration sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ;  $W = 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

### V.1) Les isothermes de Freundlich et Langmuir

Dans cette étude, deux modèles d'adsorption sont testés : l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. L'isotherme de Langmuir est basée sur la supposition de formation d'une monocouche de notre adsorbant sur le solide (**Figure III. 12**). L'expression linéaire de ce modèle est donnée par la relation (5)

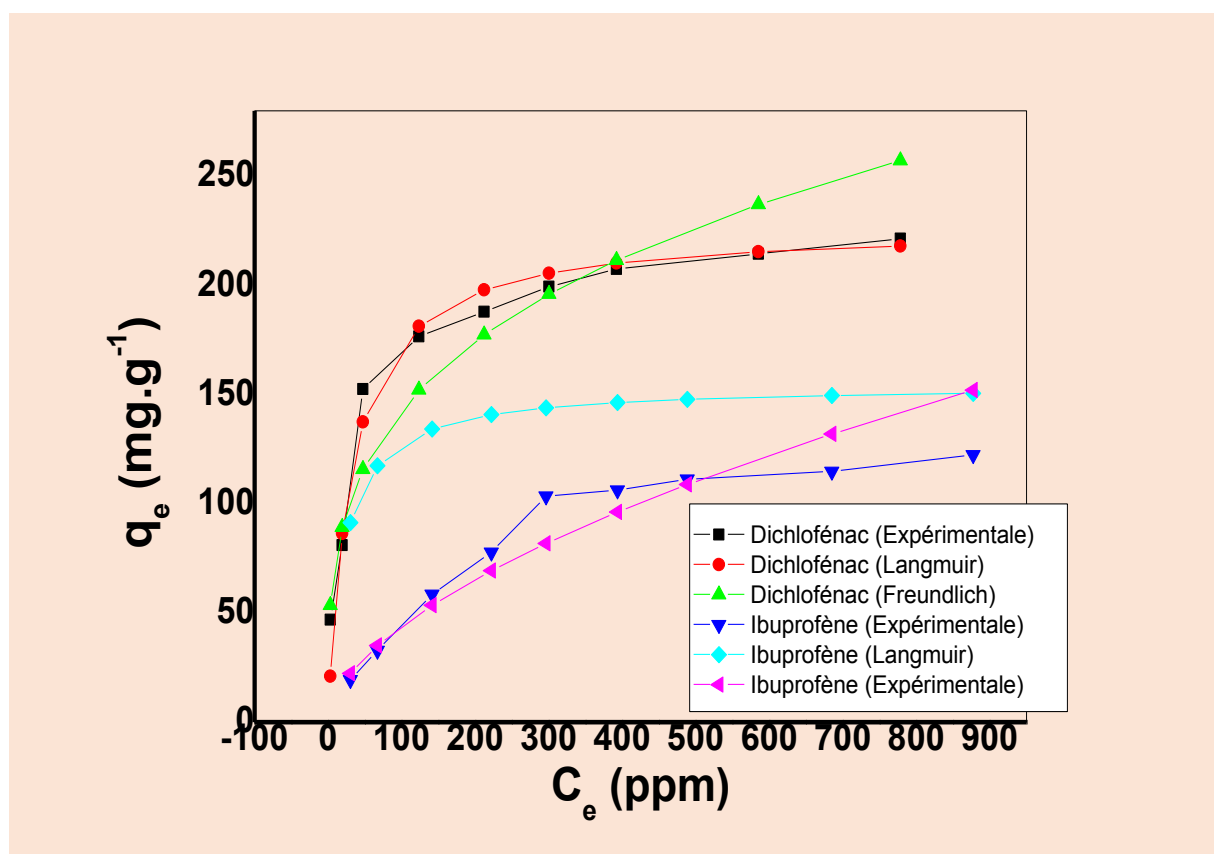
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5) \quad [42]$$

Où  $q_m$  (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant et  $K_L$  (L/mol) est le coefficient de la chaleur d'adsorption.  $q_m$  et  $K_L$  peuvent être déterminés à partir de l'équation de la droite qui donne  $C_e/q_e$  en fonction  $C_e$ .

Le modèle d'adsorption de Freundlich est régi par l'équation linéaire 6 suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6) \quad [43]$$

Où  $C_e$  (mg. L<sup>-1</sup>) est la concentration de l'équilibre du diclofénac sodique et de l'ibuprofène,  $K_F$  (L.mol<sup>-1</sup>) est la constante d'adsorption de Freundlich, ( $n$ ) est le coefficient de la capacité et l'intensité de l'adsorption.



**Figure III. 9:** Effet de concentration sur la capacité de de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ;  $W= 0.050$  g,  $V_{\text{sol}} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm,  $T=20$  °C

Le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale en diclofénac de sodium et de l'ibuprofène. D'après la figure III.9, on remarque que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant une saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre biopolymère. La capacité de rétention maximale  $q_{\text{max}}= 221.518$   $\text{mg}/\text{g}$  est atteint à la concentration initiale en diclofénac de sodium 1000ppm tandis que la capacité de rétention maximale  $q_{\text{max}}= 122.453$   $\text{mg}/\text{g}$  est atteinte à la concentration initiale en ibuprofène 1000 ppm. D'après la figure III.9 notre résultat est adéquat avec le modèle de Langmuir.

### VI. Effet de température

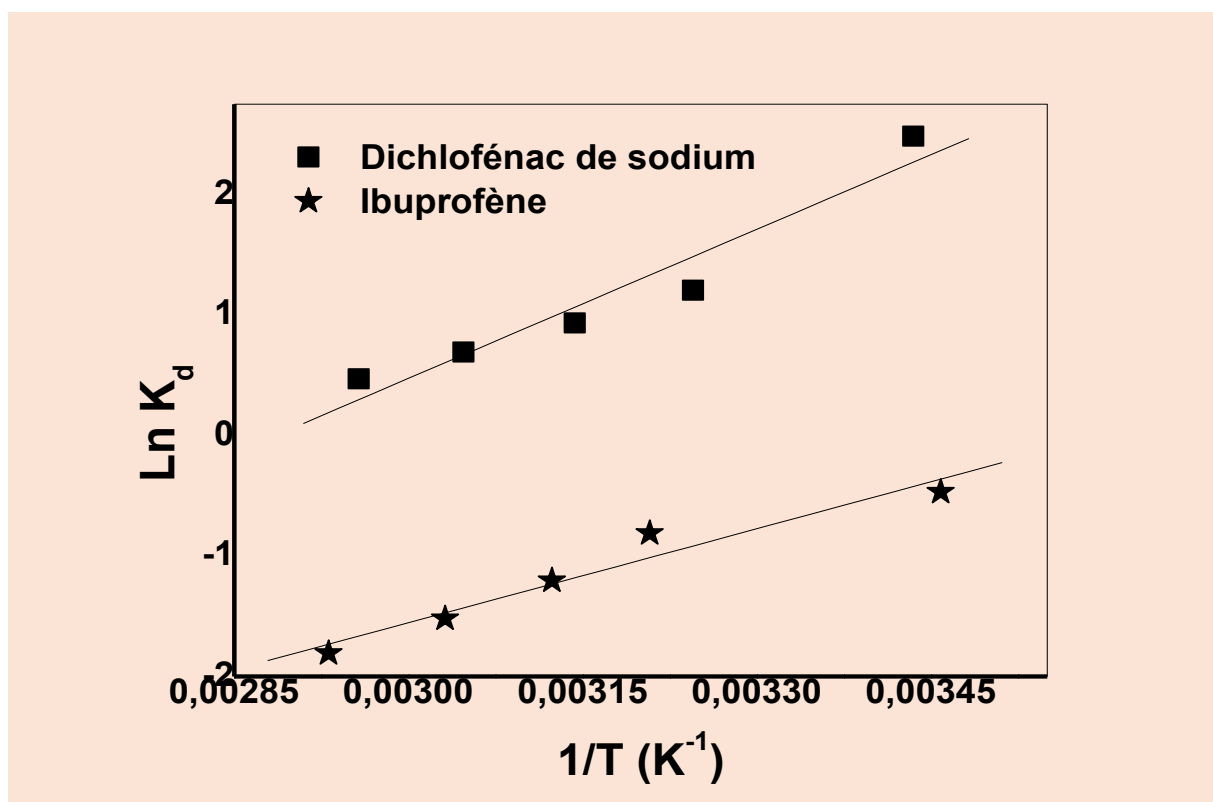
La recherche de l'effet du chauffage sur le processus d'adsorption est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité.

### Chapitre III Résultats et Discussion

Cette étude est réalisée en effectuant les deux adsorbats aux températures 25, 35, 45,55 ,65 °C ± 2 °C dans un bain marie et sur un agitateur magnétique munit d'un régulateur de température. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau.III.2** et la **figure.III.10**

Les constantes  $K_d$  sont calculés par la formule suivante 7 :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m} \quad (7)$$



**Figure III. 13:** Effet de température sur la sorption de diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

D'après les résultats des paramètres thermodynamiques de sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène qui sont mentionnés dans le tableau III.2, on constate que : La valeur négative de  $\Delta H$  montre le caractère exothermique de la sorption. Les valeurs négatives des  $\Delta G$  montrent que la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène est un processus spontané. La valeur négative de  $\Delta S$  indique la diminution du désordre dans le milieu par la formation de complexes plus stable dans la phase solide (CHIT/ALG-PEIMPA)

## Chapitre III Résultats et Discussion

**Tableau III. 2** : Paramètres thermodynamiques de sorption du diclofénac et de l'ibuprofène

<b>R<sup>2</sup>= 0.96</b>	<b>ΔH (kJ/mol)</b>	<b>ΔS (J/mol.K)</b>	<b>ΔG (kJ/mol)</b>				
			<b>291 K</b>	<b>308 K</b>	<b>318 K</b>	<b>328 K</b>	<b>338 K</b>
<b>Diclofénac</b>	<b>- 34.324</b>	<b>- 99.03</b>	<b>-5.94</b>	<b>-3.81</b>	<b>-2.82</b>	<b>-1.83</b>	<b>-0.84</b>
<b>R<sup>2</sup>= 0.97</b>	<b>ΔH (kJ/mol)</b>	<b>ΔS (J/mol.K)</b>	<b>ΔG (kJ/mol)</b>				
			<b>289 K</b>	<b>311 K</b>	<b>320 K</b>	<b>329 K</b>	<b>341 K</b>
<b>Ibuprofène</b>	<b>- 21.595</b>	<b>- 77.699</b>	<b>-5.01</b>	<b>-4.13</b>	<b>-3.38</b>	<b>- 2.72</b>	<b>- 0.96</b>

### **VII. Effet de la force ionique**

La sorption à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents. La majorité de ces éléments interférents résulte des traitements acide et/ou basique, et sont des sels d'acides et de bases fortes, tel que NaCl. L'effet de la force ionique sur la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène est étudié en utilisant le sel chlorure de sodium à des concentrations qui varient de 0 à 1.5mol/l.

Les résultats obtenus sont présentés dans **les figures III.11 et III.12** suivantes :

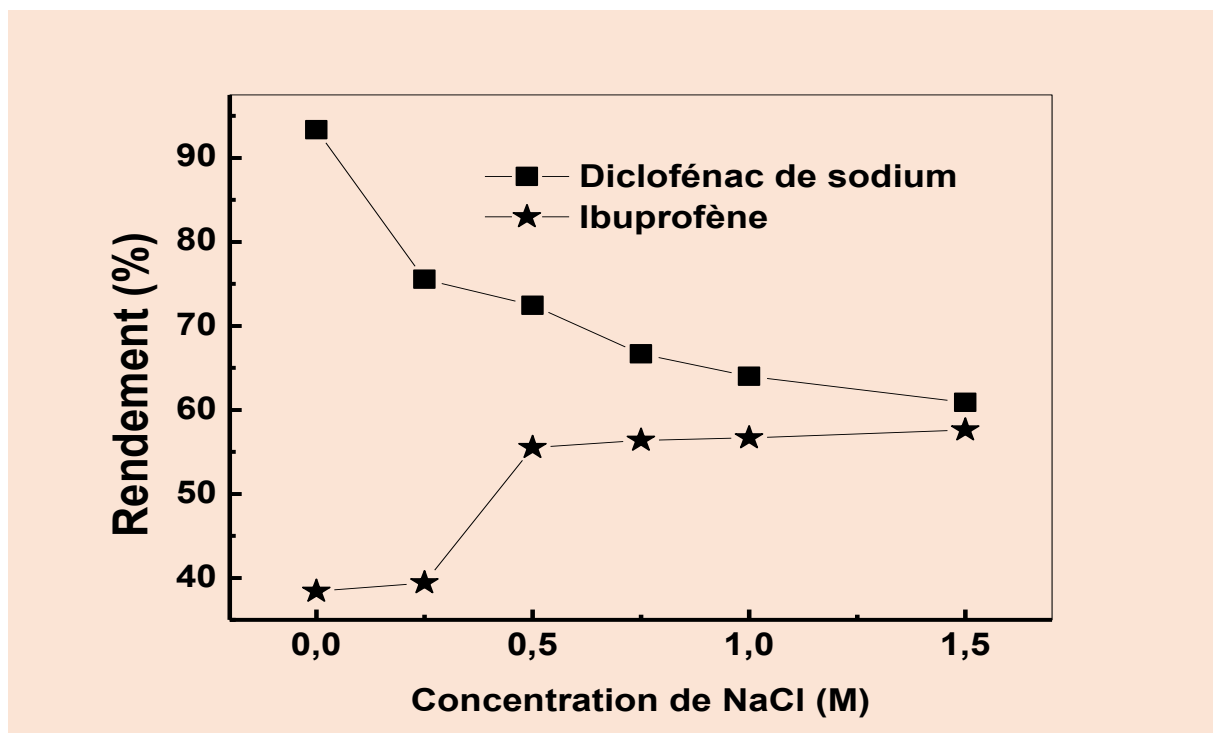


Figure III. 14: Effet de la force ionique sur le rendement de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

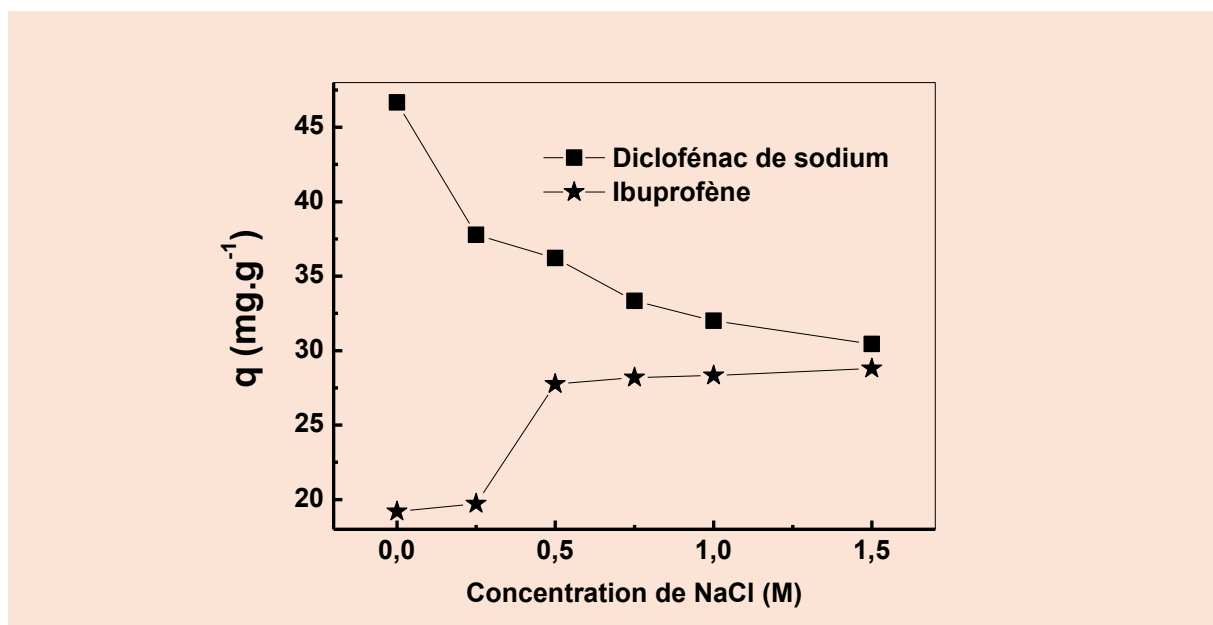


Figure III. 15: Effet de concentration de NaCl sur la capacité de sorption du diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050$  g,  $V_{sol} = 50$  ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

## ***Chapitre III Résultats et Discussion***

---

L'effet négatif de la présence de ce sel peut être expliqué par une compétition entre les ions  $\text{Na}^+$  et le diclofénac sodique et à une éventuelle adsorption de  $\text{Na}^+$  sur le biopolymère le rendant l'adsorption légèrement faible. Les résultats présentés dans ces figures montrent que le rendement de sorption, ainsi que la capacité de rétention du diclofénac sodique diminuent avec l'augmentation de la concentration en NaCl dans l'intervalle. La capacité de sorption du diclofénac sodique varie de 46.66 mg/g (93.33%) à 30.444 mg/g (60.88%).

Par contre, la capacité de sorption, ainsi que la capacité de rétention de l'ibuprofène augmentent avec l'augmentation de la concentration en NaCl de 19.202 mg/g (38.40%) à 28.804 mg/g (57.60%). Cette élévation est due à une compétition de solubilité entre l'ibuprofène et le sel, ce qui conduit à la transmission du substrat vers la phase solide et par conséquent l'augmentation de la sorption de l'ibuprofène [44].

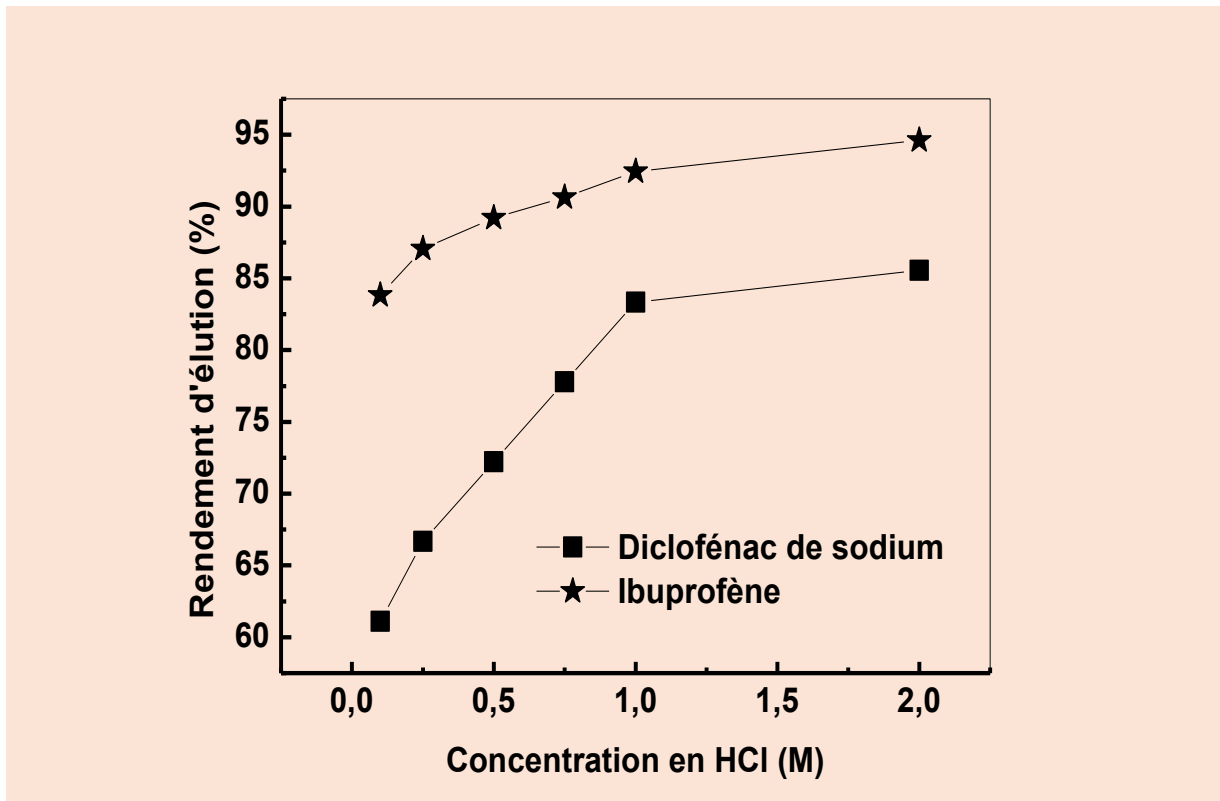
### **VIII. Régénération de l'adsorbant CHIT/ALG-PEIMPA**

La régénération du CHIT/ALG-PEIMPA est suivie en milieux acides dilués. Dans le premier stade (0,05g) de CHIT/ALG-PEIMPA est mise en contact avec une solution du diclofénac sodique et de l'ibuprofène (50 mg/l) durant 4 heures, puis la solution est filtrée, séchée et par la suite la quantité retenue est déterminée. Après, l'élution du CHIT/ALG-PEIMPA est réalisée avec des solutions d'acide HCl à des concentrations variantes de

0.1,0.25,0.50, 0.75, 1et2 mol/l, durant 4heures.

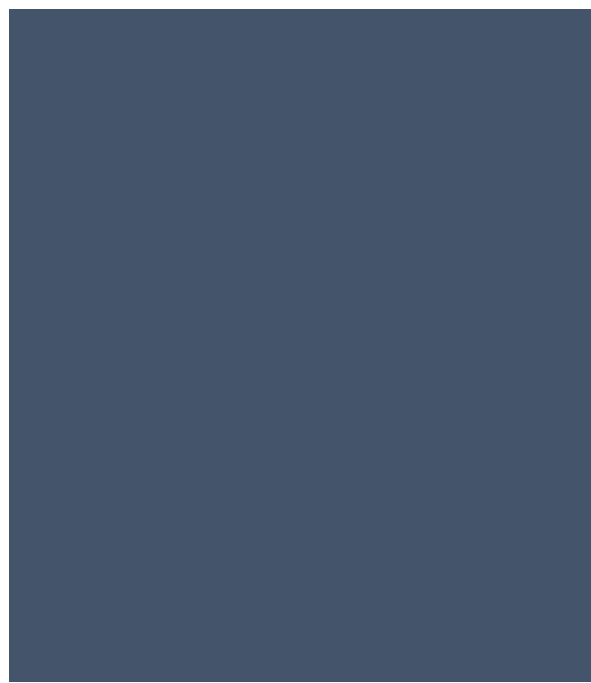
Les résultats obtenus sont représentés dans **Figure III. 16**





**Figure III. 17:** Effet de la concentration de HCl sur le rendement d'élution de CHIT/ALG-PEIMPA via diclofénac de sodium et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, Vsol = 50 ml, Vitesse d'agitation = 200 rpm.

Cette étude a permis de constater que le rendement d'élution pour le diclofénac sodique et l'ibuprofène est de 85.55 % et 94.60 % respectivement, donc notre biomatériau est accessible à la régénération avec un rendement très important.



Conclusion

Générale



## Conclusion générale

### Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques. Il a pour objectif de tester le biopolymère CHIT/ALG-PEIMPA pour la sorption des polluants pharmaceutiques principalement, le diclofénac sodique et l'ibuprofène

Dans ce travail, On a essayé de purifier l'eau contenue les polluants Pharmaceutiques, et on a obtenu des résultats très satisfaisants.

Le biomatériau CHIT/ALG-PEIMPA est considéré comme matériau très efficace pour la sorption des polluants pharmaceutiques et cela grâce à sa capacité de sorption élevée.

Dans notre étude, le rendement de sorption obtenu en utilisant ce biomatériau est de 90% pour le diclofénac et 38 % pour l'ibuprofène, ce dernier est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : temps de contact = 240 min, vitesse d'agitation = 200 rpm, la quantité de CHIT/ALG-PEIMPA = 0.05 g et à température ambiante moyenne de (20°C).

Donc en conclusion on peut dire que le CHIT/ALG-PEIMPA est un bon adsorbant pour le diclofénac sodique que l'ibuprofène. La sorption des produits pharmaceutiques sur le biomatériau CHIT/ALG-PEIMPA est favorisée en milieu relativement neutre de pH=4 à pH=6 où on a obtenu une capacité de sorption de 94.224 mg/g et 40.68 mg/g, respectivement pour le diclofénac de sodium et de l'ibuprofène. En revanche, l'étude de l'effet de la concentration a montré que à des concentrations élevées pour les deux adsorbats, La capacité de rétention maximale  $q_{\max} = 221.518$  mg/g et  $q_{\max} = 122.453$  mg/g est atteinte à la concentration initiale en diclofénac de sodium et de l'ibuprofène de 1000 ppm respectivement. L'étude thermodynamique a prouvé le caractère exothermique de la sorption et l'étude cinétique a montré que la sorption de ces deux adsorbats sur le CHIT/ALG-PEIMPA est représentée par une cinétique du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1 ( $R=0.9999$ ).

La capacité de sorption diminue faiblement à des concentrations élevées en NaCl pour le diclofénac. Donc, on peut dire que notre biomatériau, CHIT/ALG-PEIMPA possède toujours la même efficacité en milieu salin. La régénération de CHIT/ALG-PEIMPA est possible avec l'utilisation de l'acide HCl, comme agent éluant.

## Références

---

### Références

- [1] Salima Idder, Etat de la contamination des eaux du département de la Dordogne par les résidus de médicaments, Thèse, l'université BORDEAUX 1, p : 3,28, 2012.
- [2] Unité Pharmaceutique PSF-CI, Référence : APRO/AC/SIE/001/G/REV00, Juillet 2004.
- [3] J.P. Besse, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce, Thèse, Université de Metz-Cemagref, 2010.
- [4] Arranz Rivera, Esther, Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et du diclofénac dans le milieu aquatique, Master en Sciences et Gestion de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, 2012.
- [5] M. Douadi, A. Medakene, Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, Mémoire, Université KasdiMerbah Ouargla, 2017.
- [6] Helen C. Poynton, William E. Robinson, Contaminants of Emerging Concern, With an Emphasis on Nanomaterials and Pharmaceuticals, Elsevier, University of Massachusetts Boston, Boston, MA, United States, 2018.
- [7] A. Courtier, A. Cadiere, B. Roig, Human Pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. doi:10.1016/j.cogsc.2018.
- [8] Thomas Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales, Thèse, Université d'Orléans, 2015.
- [9] K. Abadi, R. Omri, Etude vérificatif de la validité des concentrations des quelques composés actifs dans les médicaments commercialisés, Master en Génie des Procédés, Université d'El Oued, 2014
- [10] Raphaël NEANT, Effets indésirables des anti-inflammatoires non stéroïdiens et automédication : quel est l'impact dans le temps d'un outil d'information écrite sur les connaissances des patients, thèse, l'UFR des Sciences de Santé de Dijon, 2017.
- [11] Alain Nuhrich, UFR Des Sciences Pharmaceutiques, Anti-inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS), Paternité -Université de Bordeaux, 2015.

## Références

---

[12] Samra Amamra, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules, thèse, 2009.

[13] Bing-shu He, Jun Wang, Juan Liu b, Xia-min Hu, Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Necessity and opportunities, Elsevier, Chemosphere, Volume 181, 2017, P181

[14] A. Mellah, D. Harik et O. Haouchine, Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phénobarbital et l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre le F400, JMESISISSN : 2028-2508, CODEN: JMESCN ,2014

[15] Rémi Roux, Élaboration d'assemblages colloïdaux à partir de nano particules de poly (acide lactique) et de chitosane, Université Claude Bernard Lyon 1, p6 ,2013

[16] M. Brikani, E.Oliaoi, H. Seddiqi, H. Hanarkan, Iran Polym, 2014. 23 (4): p. 307-326.

[17] I.Aranaz, M.Mengibar , R.Harris ,I.Paños ,B. Miralles . Functional characterization of chitin and chitosan. Curr Chem Biol. 2009, p 203-230

[18] S.s koide , Chitin-Chitosan: Properties, benefits and risks. Nutr ResVol. 18, 1091-1101, 1998

[19]MV Kumar, SM Hudson, Chitosan. In: Wnek GE, Bowlin GL, editors. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering. New York: Marcel Dekker; 2004, p:310-323

[20] Sana Frindy, Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de la biomasse, Université Polytechnique Faculté des sciences de Valence (Upv)-Spain Semlalia, p 6 , 2017

[21] Abdulhadi Aljawish, Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par décomposés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux bio polymères, L'université De Lorraine, p 37, 2013

[22] M. Keddou, Mémoire magister: Elaboration, Caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane. Université m'hamed Bouguera Boumerdes, p 14, 2008.

## ***Références***

---

- [23] Vincent Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Université Pierre Et Marie Curie, page 20, 2008
- [24] AISSA Hadjer, Conception de nouveaux biomatériaux à base d'alginate modifiée chimiquement par oxydation et/ou par la gélatine suite à la réaction de Maillard, Université Sétif 1, page 5, 2014
- [25] V.Nandini, K. VijayVenkatesh, K. Chandrasekharan Nair, Alginate impressions: A practical perspective Journal of conservative dentistry, 2008, Volume , Issue Page 37-41.
- [26] Mélanie Dumont, Elaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate/Chitosane. L'Université Claude Bernard Lyon 1, P 26, 2016
- [27] Isabelle Goujon, Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique Application à la synthèse d'un gel chimique, Université Henri Poincaré - Nancy I, page 9, 2004.
- [28] Jean-Luc Messon, Influence de l'état protéique sur la dynamique de séparation de phase et de gélification dans un système ternaire aqueux à base de protéines de pois et d'alginate, Université De Bourgogne – Agrosup Dijon, p 38, 2012
- [29] Mokrani Nadir, préparation et étude du comportement de membranes biopolymères Alginate de sodium/chitosane, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, page 17, 2013
- [30] Bouderga Meryem, Adsorption Du Vert Malachite Par Des Composites «ALGINATE/BENTONITE», Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, p 3, 2015
- [31] Nadia Boukhalifa, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac, Magister en génie chimie, Université Ferhat Abbas- Setif-1UFAS(Algérie), page 25, 2014
- [32] I. Guerradi, A. Hechachna, L'utilisation industrielle du charbon actif, Université Amar Thladji de Laghouat, p4, 2013
- [33] Mourad Ferhat, Mémoire magister: Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculent minéral et biologique. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p29, 2012.

## Références

---

- [34] Boulaajoul Soumia, Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial(NC60), Université Kasdi Merbeh Ouargla, page3, 2013,
- [35] M. Daoud,O. Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB, Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa (2014), P155 – 162.
- [36] Moulay-Rachid Babaa, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multi parois, Université Henri Poincaré, Nancy-I ,07 Décembre, p11, 2004.
- [37] Lagergren, Zur théorie der sogennten adsorption gelosterstoffe, K.Sven. vetensk. akad.handle 24(1898), p 1-39.
- [38] Y.S.Ho, G.Mekay, Pseudo second ordre model for sorption processes, Process Biochem.34 (1999), p 451-465.
- [39]G.Annadurai, R.S. Juang, D-J.Lee Hazard.Mater.92 (2002),p263-274.
- [40]F.C Wu, R.Tseng, R.S. Juang, Environ Technol 22(2001), p205-213.
- [41] Nacer Ferrah, comparative study of mercury (II) species removal on to naked and modified magneticchitosane flakes coated ethylenediaminetetraacetic-disodium: kineticand thermodynamique modeling, (2018) Environ Sci Pollut Res 25:24923.
- [42]Y.Tang, L.Che, X.We, Q.Ya, T.Li, Removal of lead ions from aqueous solutionby the driedaquatic plant, Lemna perpusilla Torr, J.Hazard Mater, p 244-245, 2013.
- [43] Y.Tang, M.Che, Y.Hao, High efficient removal of Pb (II) by aminofuntionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles, Chem.Eng.J.191 (2012), p104-111.
- [44]F.Gode, E.Pehlivan, A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution,J. Hazard. Mater B100 (2003), p231-243

## ملخص :

يعتبر مشكل تلوث المحيط بالمنتجات الصيدلانية من أهم الأولويات بالنسبة للدول النامية، تعتبر تقنية الامتصاص باستعمال الكيتوزان والالجينال طريقة بديلة وفعالة في مجال الامتصاص ديكلوفيناك الصوديوم و الايبوبروفين المتواجدة بتركيز ضعيف في الأوساط المائية: عامل امتصاص كبير، مردود من جيد إلى كامل، سرعة فصل كبيرة، تكلفة منخفضة، تقنية عكسية واستعمال محدود للمحاليل العضوية.

هذا العمل يهدف إلى امتصاص ديكلوفيناك الصوديوم و الايبوبروفين باستعمال الكيتوزان والالجينات بمركبات فسفورية ذات طابع حمضي من أجل التخلص منها. إن معاينة الدراسات التطبيقية قد تم مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير بعض العوامل مثل: الزمن، المزج، عامل الحموضة، التركيز. من أجل تفعيل جودة المستخلصات الفسفورية، ثم دراسة الجانب الترموديناميكي، الحركي والانتشاري لامتصاص ديكلوفيناك الصوديوم و الايبوبروفين من المياه الملوثة، النتائج المتحصل عليها تثبت فائدة الكيتوزان والالجينات في إزالة ديكلوفيناك الصوديوم و الايبوبروفين من المياه الملوثة.

**الكلمات المفتاحية:** امتصاص، الكيتوزان، الالجينات، ديكلوفيناك الصوديوم و الايبوبروفين

## Résumé :

Le problème de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents. La sorption des produits pharmaceutiques par le CHIT/ALG-PEIMPA est une alternative technique très performante en matière de pré-concentration des médicaments en faibles teneurs, en solution aqueuse : un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une adsorption totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, un processus réversible et une utilisation minable de solvants organiques. L'objectif de ce travail porte sur la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA. Les études expérimentales ont été suivies en tenant compte l'influence de certains paramètres opératoires (temps de contact, agitation, pH, concentration, température...) plus l'étude cinétique, thermodynamique et diffusionnelle

**Mots clés :** sorption, CHIT/ALG-PEIMPA, diclofénac sodique, ibuprofène, étude cinétique, étude thermodynamique.

## Abstract:

Water pollution by pharmaceuticals products has become a major problem for environmental contamination in several countries. . The sorption of pharmaceuticals products by CHIT/ALG-PEIMPA as biomaterial sorbent in aqueous media was examined in this work. The effect of some operating parameters such as contact time, agitation, and pH, and concentration, kinetic and thermodynamic study has examined in experimental studies. The results show high sorption yield, up to the total sorption, fast kinetic separation, and reversible process.

**Keywords:** sorption, CHIT/ALG-PEIMPA, diclofenac sodium, ibuprofen, kinetic study, thermodynamic study.