



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^{elle} : LEBAR Ghizelane

Sur le thème

Synthèse et caractérisation des aluminosilicates par voie sol-gel et leur application à la sorption des résidus médicamenteux

**Soutenu le 24 Septembre 2020
Devant les membres de jury composé de :**

Président: M^r. BENGUELLA Belkacem Professeur Université de Tlemcen

Examinatrice: M^e. MERGHACHE Salima Professeur Université de Tlemcen

Rapporteur : M^r. FERRAH Nacer MCA Centre Universitaire de Naama

Année universitaire 2019-2020

DÉDICACE:

Avec l'aide d'Allah, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

A mes chers parents ma mère Cherif Samia et mon père Azzeddine,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir

Et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes chers frères Ramzi (niivax) et Anes,

Ma source de joie et de bonheur, que dieu vous garde pour moi

A ma chère grand-mère maternelle,

A qui je souhaite une bonne santé

A ma famille, mes chères cousines,

A mes amis(es) tout particulièrement :Mokri Hafsa, Nehari Sarra

Qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite plus de succès

À tous ceux qui me sont chers....

Sans oublier tous mes professeurs que ce soit du primaire, du moyen,

Du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

A vous tous



LEBAR GHIZELANE

Remerciements :

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie inorganique et Environnement **LCIE** de l'université **ABOU BAKR BELKAID** de Tlemcen.*

Tout d'abord, je rends grâce au bon dieu pour m'avoir mené jusqu'ici, pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de dieu.

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr **FERRAH NACER**, pour m'avoir soutenu, orienté et aussi pour les précieux conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de mes travaux, pour l'aide considérable qu'il m'a fournie autant qu'encadreur.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Mr **BENGUELLA BELKACEM**, professeur à l'université de Tlemcen et directeur du laboratoire de chimie inorganique et environnement **LCIE** d'avoir accepté de nous accueillir au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner ce travail.*

*Ma gratitude va à madame **MERGHACHE SALIMA**, professeur à l'université de Tlemcen, m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire **LCIE** pour leur disponibilité et leur soutien ; ainsi qu'à tous ceux de la promotion Master 2 chimie de l'environnement 2019-2020.*

Je termine ce chapitre de remerciements avec une pensée pour ma famille pour ses prières, son affection et son assistance permanente à l'égard de ma personne.



LEBAR GHIZELANE

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	v
Résumé	vi

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction générale	1
I. Impact des micropolluants d'origine pharmaceutique sur l'environnement.....	2
1.médicaments.....	2
2. Principe actif.....	2
3. Métabolites.....	2
4. Résidus de médicament.....	2
5. L'impact des résidus médicamenteux sur l'environnement.....	3
6. Substance pharmaceutique.....	3
7. La quantité des résidus pharmaceutiques dans les eaux usées	4
8. Impact des résidus pharmaceutiques sur les écosystèmes.....	7
II. Généralités d'adsorption.....	8
1.introduction.....	8
2. Les types d'adsorptions.....	8
3. Description du mécanisme d'adsorption.....	9
4. Paramètres affectant l'adsorption.....	10
5. Les modèles d'adsorption.....	11
6. Généralités sur les oxydes mixtes.....	13
7. Quelques oxydes mixtes naturels.....	13
III. Le procédé sol-gel.....	14
1. le principe	14
2. les voies de synthèse.....	15
3. les méthodes de séchage.....	15
4. le mécanisme.....	16
5. les paramètres influençant.....	16
6. les applications.....	16
7. les avantages et les inconvénients.....	17

Chapitre II : partie expérimentale

I.	Introduction.....	18
II.	Produits utilisés.....	18
II.1	ciprofloxacine.....	18
II.2	chitosane	19
III.	Appareils utilisés	19
IV.	Synthèse des aluminosilicates par voie sol-gel	20
❖	Fonctionnalisation des aluminosilicates avec du chitosane.....	21
V.	Préparation des solutions	24
▪	Préparation de la solution mère du ciprofloxacine.....	24
V.	La sorption du ciprofloxacine par l'alumino-silicates Al_2O_3/SiO_2	24

Chapitre III : résultats et discussion

1.	Dosage spectrophotométrique du ciprofloxacine.....	25
2.	Effet du temps de contact	26
3.	Etude cinétique	27
4.	Effet du pH de la solution	31
5.	Effet de température	33
	Conclusion générale	36
	Références bibliographiques	

Liste des abréviations :

LCIE : laboratoire de chimie inorganique et environnement

PA : principe actif

Rdm : résidus médicamenteux

STEU : usine de traitement des eaux usées

CEC : capacité d'échange cationique

B.E.T : Brunauer- Emmet-Teller

ml : millilitre

min : minute

Uv-visible : ultra-violet visible

V : volume de la solution

C_t : Concentration du substrat à l'instant t (mol L^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mol L^{-1}).

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$: alumino-silicates/chitosane

pH : potentiel hydrogène

R : rendement

q : capacité de rétention

Listes des figures :

- Figure.1 :** Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif.....9
- Figure.2:** La synthèse de l'alumino-silicate par voie sol-gel.....22
- Figure.3 :** Matériels et montage utilisés dans ce travail.....23
- Figure.4 :** La courbe d'étalonnage du ciprofloxacine par UV-Vis.....25
- Figure.5 :** effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm , $T^\circ= 20 \text{ }^\circ\text{C}$26
- Figure.6 :** effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm , $T^\circ= 20 \text{ }^\circ\text{C}$27
- Figure.7:** Modélisation cinétique de l'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm , $T^\circ= 20 \text{ }^\circ\text{C}$29
- Figure.8:** Effet du pH sur le rendement de sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm.....32
- Figure.9:** Effet du pH sur la capacité de sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$33
- Figure. 10:** Effet de température sur la sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.4 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm.....34
- Figure.11:** Evolution de $\ln K_d$ sur $1/T$ de la sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2 \text{ g}$, $V_{\text{sol}}= 500 \text{ ml}$, Vitesse d'agitation = 300 rpm.....35

Liste des tableaux :

Tableau 1 : formules chimiques de quelques substances pharmaceutiques.....	4
Tableau 2 : présentant les concentrations actives, les concentrations maximales mesurées Dans les milieux aquatiques, et le rapport entre ces concentrations.....	6
Tableau 3 : les différences entre l'adsorption physique et chimique.....	8
Tableau.4 : Réactifs utilisés dans ce travail.....	18
Tableau 5 : les caractéristiques physico-chimiques de la ciprofloxacine	19
Tableau 6: Les données cinétiques de l'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/Chitosane}$	30
Tableau 7 : les paramètres thermodynamiques de la sorption du ciprofloxacine....	34

A decorative golden vine graphic that starts at the top left, spirals upwards, and then curves downwards and to the right, ending in a small loop. It has a metallic, reflective texture.

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est indispensable pour toute sorte de vie, c'est le principal constituant des êtres vivants. Ainsi que le développement et l'évolution des sociétés dépendent fortement de la disponibilité et l'abondance de l'eau. Malgré que l'eau est la substance la plus présente sur notre planète mais elle représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité d'eau disponible et utilisable pour l'homme n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Sa pollution qui est provoquée par l'usage excessif des substances pharmaceutiques devienne de plus en plus inquiétante à la fois pour les chercheurs et les scientifiques. Les industries pharmaceutiques constituent le premier maillon dans la chaîne du médicament. Depuis cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses dans les eaux usées urbaines. Toutes les classes pharmaceutiques sont concernées par la pollution des écosystèmes aquatiques. Le traitement biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux en zones urbaines ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart persistant et pour la plupart des composés organiques non biodégradables et/ou bactéricides. Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble les points suivants:

- ✓ L'impact des résidus médicamenteux sur l'environnement et sur l'écosystème
- ✓ Généralités sur l'élimination des résidus pharmaceutiques par adsorption
- ✓ Synthèse des oxydes mixtes par le procédé Sol-Gel, ainsi les paramètres influençant sur la texture et la morphologie des oxydes mixtes

INTRODUCTION GENERALE

La deuxième partie est consacrée aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, les dispositifs expérimentaux...

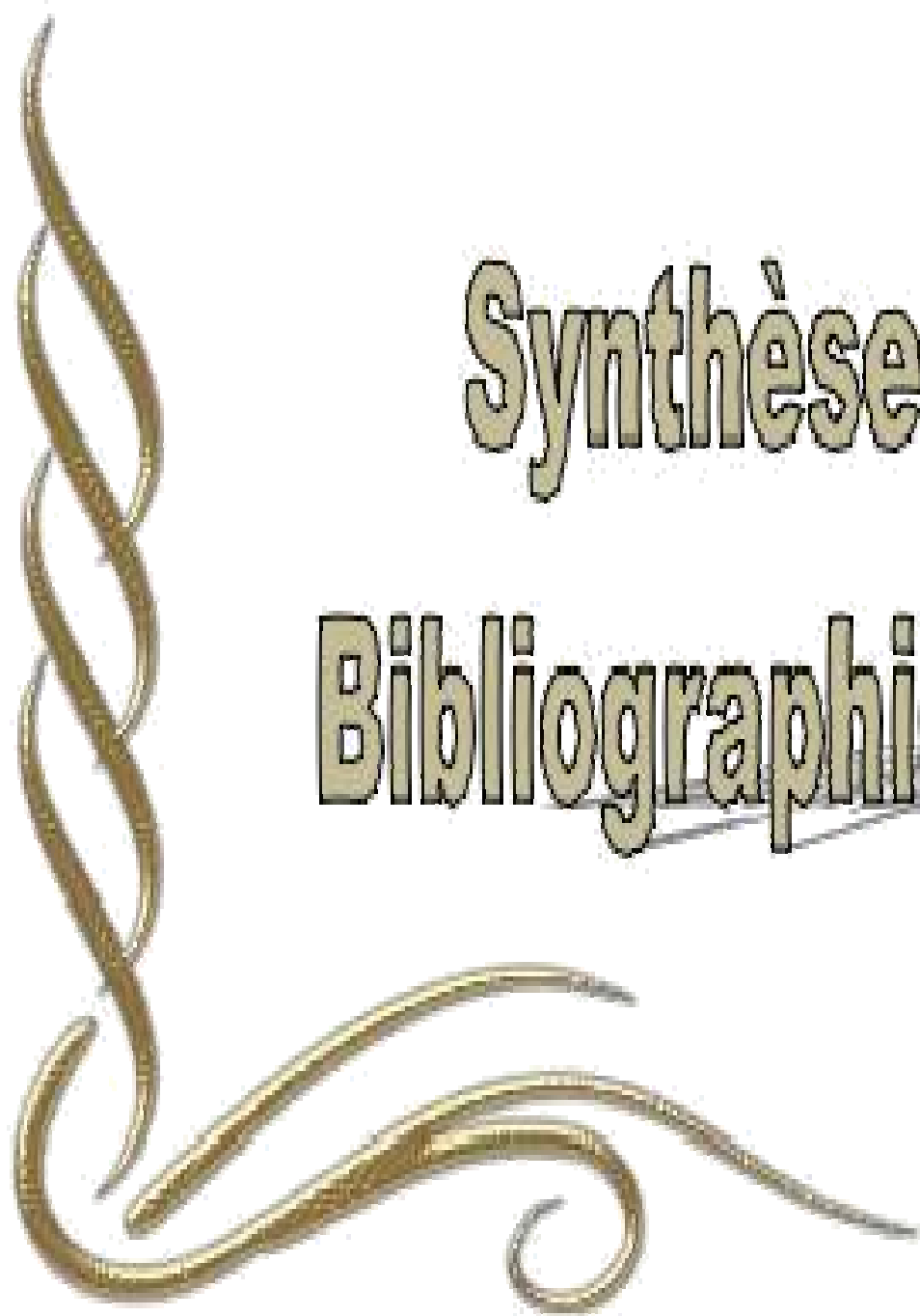
Le troisième chapitre décrit les résultats et discussion sur l'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /chitosane en étudiant les paramètres : l'effet de temps de contact, l'étude cinétique, l'effet de PH et l'effet de température.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Synthèse

Bibliographique



CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Impact des micropolluants d'origine pharmaceutique sur l'environnement

1. Médicament

Le Code de la santé publique (Article L5111-1) définit le terme « médicament » comme Substance ou composition employée pour combattre les maladies. Un médicament possède des caractéristiques préventives ou curatives pour prévenir, soulager ou guérir des maladies humaines comme animales [1].

2. Principe actif (PA)

C'est le composant principal actif d'un médicament qui lui confère sa capacité et sa spécificité pour traiter ou prévenir une maladie [1].

3. Métabolites

Molécules issues du métabolisme des médicaments dans un organisme vivant (Homme, animal, bactéries...). Ce terme sera utilisé pour définir les molécules issues du métabolisme humain ou animal au cours de l'usage thérapeutique [1].

4. Résidus de médicament

Ensemble des molécules (molécules parents, métabolites et produits de transformation) issues de la production, de l'usage thérapeutique ou de l'élimination des médicaments destinés à un usage thérapeutique humain ou animal [1].

a. Concentrations actives

Concentrations dans le milieu pour lesquelles un effet est observé chez les organismes lors d'études sur la toxicité d'une substance chimique [2].

b. Eco-toxicologie

Étude des effets des produits chimiques sur les espèces, les populations et les environnements naturels [2].

5. L'impact des résidus médicamenteux sur l'environnement

Le problème de résidus de médicaments (RdM) dans l'environnement ayant émergé depuis les années 2000 [3]. Les médicaments sont essentiels plus de 3 000 principes actifs (PA) sont disponibles pour la prise en charge de la santé des populations humaines et animale à travers le monde. Ces PA, de nature très variée, issus pour beaucoup de la synthèse chimique, sont produits à plus de 100 000 tonnes par an [4]. La production et la consommation élevées de produits pharmaceutiques ont leur apport constant dans l'environnement avec des concentrations du même ordre de grandeur que celle d'autres micropolluants comme les produits phytosanitaires. Les problèmes environnementaux liés aux produits pharmaceutiques sont principalement dus à leur persistance et leur activité biologique critique (c'est-à-dire : toxicité élevée et altération des fonctions clés biologiques telle que la reproduction) [5]. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes [6-7].

6. Substance pharmaceutique

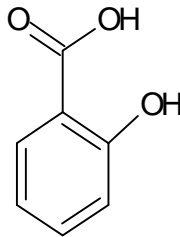
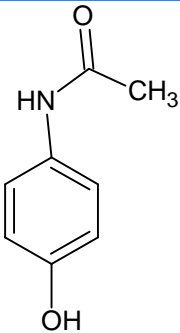
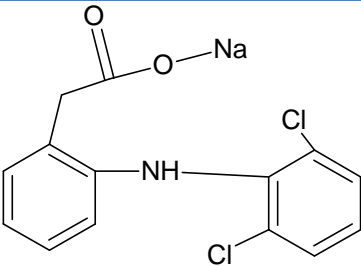
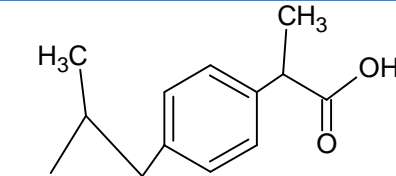
Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon:

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkyles)
- Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchir des membranes biologiques [2].

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre [8-9].

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1 : formules chimiques de quelques substances pharmaceutiques :

salicylic acid	Paracetamol	Diclofenac Sodium	Ibuprofène
			
$C_7H_6O_3$	$C_8H_9O_2N$	$C_{14}H_{10}O_2NCl_2Na$	$C_{13}H_{18}O_2$

7. La quantité des résidus médicamenteux dans les eaux

Les RdM pénètrent principalement dans l'environnement via les effluents des usines de traitement des eaux usées (STEU), qui sont les principaux récepteurs des RdM en milieux urbains, en plus des rejets directs agricoles et industriels [10].

Des RdM, dégradés de façon variable (de moins de 10 % à plus de 90 %) dans les STEU, sont trouvés dans les effluents déversés dans le milieu récepteur avec des concentrations inférieures au mg/L notamment pour les hormones de synthèse et jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ notamment pour certains antalgiques (selon les quantités consommées, leur persistance ...) [11]. Outre les caractéristiques physicochimiques des RdM concernés, selon l'efficacité de la STEU et la qualité de sa gestion, les taux d'élimination dans l'eau sont variables et il convient de ne pas oublier que dans de nombreux pays les eaux usées ne sont pas ou peu traitées [12].

Dans les eaux de surface, les RdM sont trouvés à des concentrations pouvant atteindre la centaine de mg/L selon la proximité d'un rejet de STEU pour les médicaments à usage humain, ou la proximité d'un élevage intensif pour les médicaments à usage vétérinaire. Fort logiquement, les RdM sont moins fréquemment trouvés dans les eaux souterraines que dans les eaux superficielles. Quand ils y sont présents, leur concentration est le plus souvent inférieure à celle mesurée dans les eaux de surface [13].

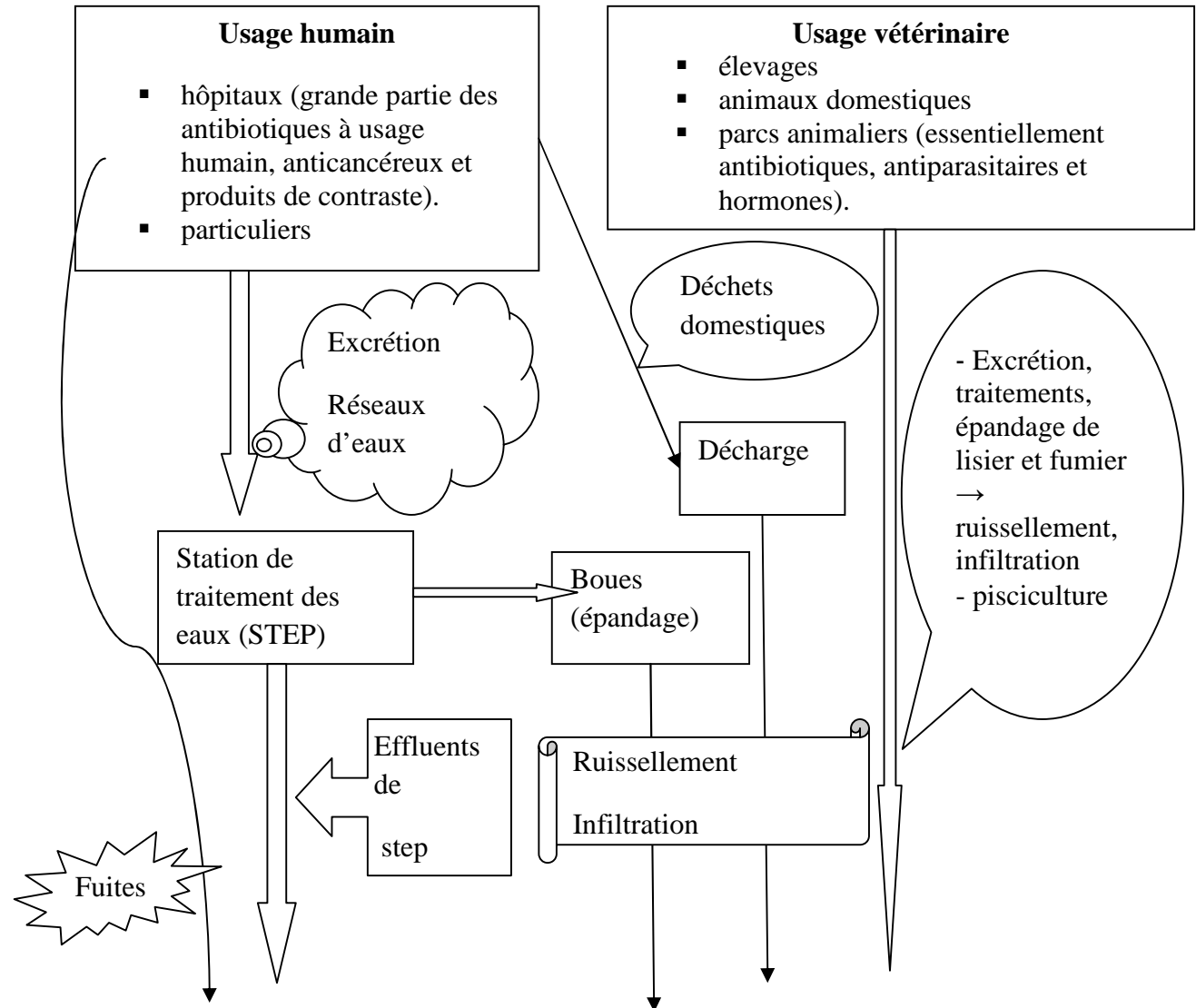
Ils sont également détectés dans les eaux des zones côtières, notamment celles soumises à des pressions anthropiques et avec des hydrodynamiques particulières. Les concentrations y sont

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

souvent très faibles par rapport à celles constatées dans les eaux de surface sauf pour les zones d'activité aquacole [12].

Le circuit des résidus pharmaceutiques est détaillé dans l'organigramme qui suit :

Organigramme.1 : le circuit des résidus pharmaceutiques.



Milieux aquatiques	
Eaux de surfaces (continentales et marines)	Eaux souterraines
←→	

Voie secondaire : →

Voie principale : ⇨

Tableau 2 : présentant les concentrations actives, les concentrations maximales mesurées Dans les milieux aquatiques, et le rapport entre ces concentrations [1].

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Classe pharmaceutique	Substance	Concentration max mesurée (µg/L)	Concentration active (µg/L)	Rapport Concentration max mesurée/ concentration active
Analgésiques et anti-inflammatoires	acétominophène	10	1.10^{-1}	1.10^2
	Acides acétylsalicylique	0,34	1.10^3	
	diclofénac	1,20	$7,5.10^3$	$1,6.10^{-4}$
	diazépam	0,033	1.10^1	$3,3 .10^{-3}$
	ibuprofène	5,044	1.10^1	$5,04 .10^{-1}$
	kétoprofène	0,3	$1,56.10^4$	$1,92 .10^{-5}$
	naproxène.	2	$1,23. 10^4$	$1,63 .10^{-4}$
Antibiotiques fluoroquinolones	Acide salicylique	8,8	1.10^{-1}	$8,8 .10^1$
	ciprofloxacine	0,03	5	$6,10^{-3}$
	enrofloxacine ofloxacine	0,02 0,306	$1,43.10^1$ 1.10^1	$1,4.10^{-3}$ $3,06.10^{-2}$
Antibiotiques macrolides	Clarithromycine	0,26	2	$1,3.10^{-1}$
	Roxithromycine	0,56	1.10^3	$5,6.10^{-4}$
	spiramycine	0,74	5	$1,48.10^{-1}$
Antibiotiques pénicillines	amoxiciline	0,006	2,2	$2,73.10^{-3}$
Antibiotiques sulfonamides	Sulfaméthazine	0,22	1.10^3	$2,2.10^4$
	sulfaméthoxazole	1,9	$2,68.10^1$	$7,09.10^{-2}$
Antibiotiques tetracyclines	chlorotétracycline	0,69	5.10^1	$1,38.10^{-2}$
	doxycyclineoxyt	0,08	$3,16.10^2$	$2,53.10^{-4}$
	étracycline	0,34	$6,11.10^1$	$5,56.10^{-3}$
	tétracycline	0,14	$2,51.10^1$	$5,58.10^{-3}$
Autres antibiotiques	Chloramphénicol	0,06	$4,13.10^1$	$1,45.10^{-3}$
	triméthoprim	0,71	$1,1.10^4$	$6,45.10^{-5}$
Antidépresseurs	fluoxétine	0,012	$2,4.10^1$	5.10^{-4}
Antiépileptiques	carbamazépine	7,1	$1,15.10^4$	$6,2.10^{-4}$
Agents antinéoplasiques	Methotrexate	0,0	$4,5.10^4$	$6,67.10^{-9}$
	tamoxifène	0,071	$4,9.10^1$	$1,45.10^{-3}$
Bêtabloquants	aténolol	0,241	1.10^4	$2,41.10^{-5}$
	carazolol	0,11	$1,48. 10^4$	$7,43.10^{-6}$
	metoprolol	2,2	$7,3.10^3$	$3,01.10^{-4}$
	propranolol	0,59	$1,87.10^3$	$3,16.10^{-4}$
Hormones et stéroïdes	17-alpha Ethinyloestradiol	0,831	$1,66.10^{-3}$	$5,01.10^2$
	17-alpha/bêta oestradiol	0,2 0,872	$1,5.10^{-2}$ $2,16.10^2$	$1,33.10^1$ $4,04.10^{-3}$
	19-norethistérone	0,407	5.10^2	$8,14.10^{-4}$
	Mestranol	1,6	1.10^2	$1,6.10^{-2}$
	Estrone	0,214	$1,5.10^3$	$1,43.10^{-4}$
	testostérone			

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Régulateurs lipidiques	clofibrate gemfibrozil	0,04 1,55	$1,06.10^2$ $1,88. 10^4$	$3,77.10^{-4}$ $8,24.10^{-5}$ $1,14.10^{-4}$
Autres	caféine cotinine digoxinediltiazè me flurosémideglibe nclamide	6 0,9 0,26 0,049 0,255 0,012	5,27. 104 1,103 1,101 1,52.105 1,56.102 1.105	9.10^{-4} $2,60.10^{-2}$ $3,22.10^{-7}$ $1,63.10^{-3}$ $1,2.10^{-7}$

8. Impact des résidus médicamenteux sur les écosystèmes

La présence des RdM dans l'eau récupérée a reçu une grande attention à cause de leurs influences potentiellement néfastes sur la santé des êtres humains et les écosystèmes [14].

La plupart des études sur l'écotoxicité des substances pharmaceutiques sont issues de tests de toxicité aiguë et chronique standardisés en laboratoire. Et d'après le projet KNAPPE (knowledge and needassessment on pharmaceuticalproduct in environmental waters) a comparé les concentrations actives (concentrations pour lesquelles un effet est observé), aux concentrations maximales mesurées sur le terrain. Il a prouvé qu'aux niveaux de contamination mesurés, les risques de toxicité de la très grande majorité des substances pharmaceutiques pour les organismes aquatiques sont négligeables, excepté pour les deux molécules : les deux hormones de synthèse : la 17 α -éthinyloestradiol et la 17 α/β -œstradiol. Ce sont des perturbateurs endocriniens qui dérèglent le système hormonal des individus et sont toxiques pour la reproduction [15-17].

II. Généralités d'adsorption

1. Introduction

Les processus d'adsorption utilisant des milieux solides se révèlent très efficaces dans l'élimination des polluants organiques des eaux usées [18]. Ce processus offre plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes tel que : faibles couts d'investissement et d'exploitation, facilité d'utilisation, application potentielle de divers milieux solides naturellement disponible pour l'adsorption, simple conception et une grande efficacité pour éliminer les substances dangereuses même à de faibles concentrations [19-20].

2. Les types d'adsorptions

L'étude expérimentale de nombreux cas d'adsorption révèle deux types d'adsorption :

- L'adsorption chimique

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- L'adsorption physique

Dans la 1^{ère} : les forces de liaison impliquées résultent d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons, alors qu'elles sont de type de Van-der-Waals pour la 2^{ème} [21].

Tableau 3 : les différences entre l'adsorption physique et chimique [21].

Adsorption chimique	Adsorption physique
Interaction à rayon court de type chimique	Interaction à large rayon
Liens de types hydrogène Liens entre orbitales de type π	Forces types Van-der-Waals ou électrostatiques et donc relativement faibles
Irréversible ou difficilement réversible	Facilement réversible
Hautes chaleurs de réaction (Kcal/mol)	Faibles chaleurs de réaction (1-10 Kcal/mol)
Très spécifique, formation d'une seule couche	Non spécifique : possible formation de multicouches
Désorption difficile	Désorption facile
Cinétique lente	Cinétique rapide
Température de processus plus élevée	Température de processus relativement basse à la température d'ébullition de l'absorbât

3. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

✓1 étape : (la diffusion externe) le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection) très rapide.

✓2^{ème} étape : (la diffusion interne) le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant → Rapide.

✓3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration → Lente.

✓4^{ème} étape : l'adsorption dans les pores → Très rapide [22].

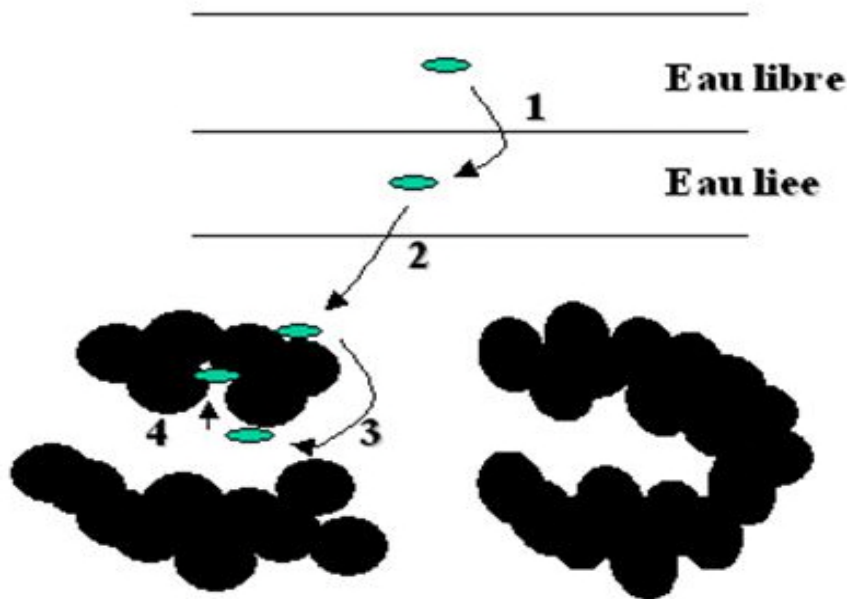


Figure.1 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif.

4. Paramètres affectant l'adsorption

Beaucoup de paramètres et de propriétés peuvent influencer le processus d'adsorption ainsi que la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles... 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. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. La structure de l'adsorbant et les caractéristiques de la molécule peuvent directement affecter :
- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant : c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre la partie de la molécule en contact avec la surface et les sites d'adsorption.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'y a pas de règle générale pour lier la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité (La forte réactivité de quelques molécules peut favoriser des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur). Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduit les capacités unitaires d'adsorption), Caractéristiques, solubilité (plusieurs chercheurs ont montré que les constantes

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue), poids et saturation moléculaire...

- Les paramètres physiques : tels que la température (pour augmenter les capacités d'adsorption il vaut mieux effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible) et le pH qui a une influence considérable sur le phénomène d'adsorption. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié [22-23].

5. Les modèles d'adsorption

Une isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration de soluté en solution [21].

$$X/m=f(C) T$$

X : est la masse de soluté adsorbé sur m grammes de solide

C : est la masse de soluté par unité de volume de phase aqueuse à l'équilibre

f(C) : est une fonction de C à une température T.

Les trois isothermes les plus connues sont ceux de [20] :

- ✓ L'isotherme de Langmuir : L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par la relation suivante :

$$q = \frac{X}{m} = q_m \times \frac{b.C_e}{1+b.C_e}$$

Où :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m: capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : constante de Langmuir. [21]

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime

q_m.

- ✓ L'isotherme de Freundlich : L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K . C_e^{1/n}$$

K, n : constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.[22]

✓ L'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (B.E.T) :

Cette dernière est la plus récente, car elle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant et admet la formation de nouvelles molécules.

L'isotherme de B.E.T, proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous

a- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.

b- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.

c- Chaque site est indépendant des sites voisins

d- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [22].

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$q = \frac{A.Ce.Q_m}{(C_s - Ce) * (1 + (A-1).Ce/C_s)}$$

Où :

Q_m : capacité ultime d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

L'isotherme B.E.T. à peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux [22].

Les adsorbants

Les cinq grands types d'adsorbants physiques avec une caractéristique commune leur grande surface spécifique (de 500 à 1500 m²/g et plus de m²/g pour les matières synthétiques):

Charbon actif : Pyrolyse de matière carbonée (combustion lente)

Zéolithes : Aluminosilicates cristallisés microporeux

Alumines : Thermolyse du tri-hydroxyde d'aluminium

Gels de silice : Si(OH)₄ en phase aqueuse

Argiles activées : Aluminosilicates de structure différente [18].

6. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes contenant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Afin d'obtenir des structures cristallographiques bien précises les ions oxydes O^{2-} s'unissent avec les cations. La nature chimique des cations, la composition chimique de ces oxydes ainsi que les méthodes de préparations sont d'une importance fondamentale. Les cations provoquent des changements des propriétés physiques telles que la surface spécifique, la conductivité électrique et la structure cristallographiques, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [24].

7. Quelques oxydes mixtes naturels

a. Les pérovskites : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn ...). le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro céramiques), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (où l'ensemble d'ions, plutôt que les électrons migrent dans le cristal), conductrices de type métallique et supraconductrices [25].

b. Les spinelles : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} (cas de $MnCo_2O_4$) [25].

c. Les pyrochlores : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [25].

III. Le procédé Sol-Gel

Définitions :

- **Précurseur** : Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de formule $M(OR)_n$: où M est un métal), par exemple Al, et R un sel métallique [26].
- **Particules colloïdales** : Ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals[26].
- Le terme sol-gel veut dire « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » [27].

Le sol-gel est le meilleur procédé qui permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organiques-inorganiques sous différentes configurations (films minces, fibres, monolithes, poudres, ...) [27].

1) Le principe de la méthode

Le principe du procédé sol-gel appelé aussi « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications [27].

2) Les voies de synthèse

Il y'a deux voies de synthèse sol-gel:

◆ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques [28].

◆ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [28].

3) les méthodes de séchage

Diverses méthodes de séchage peuvent être employées :

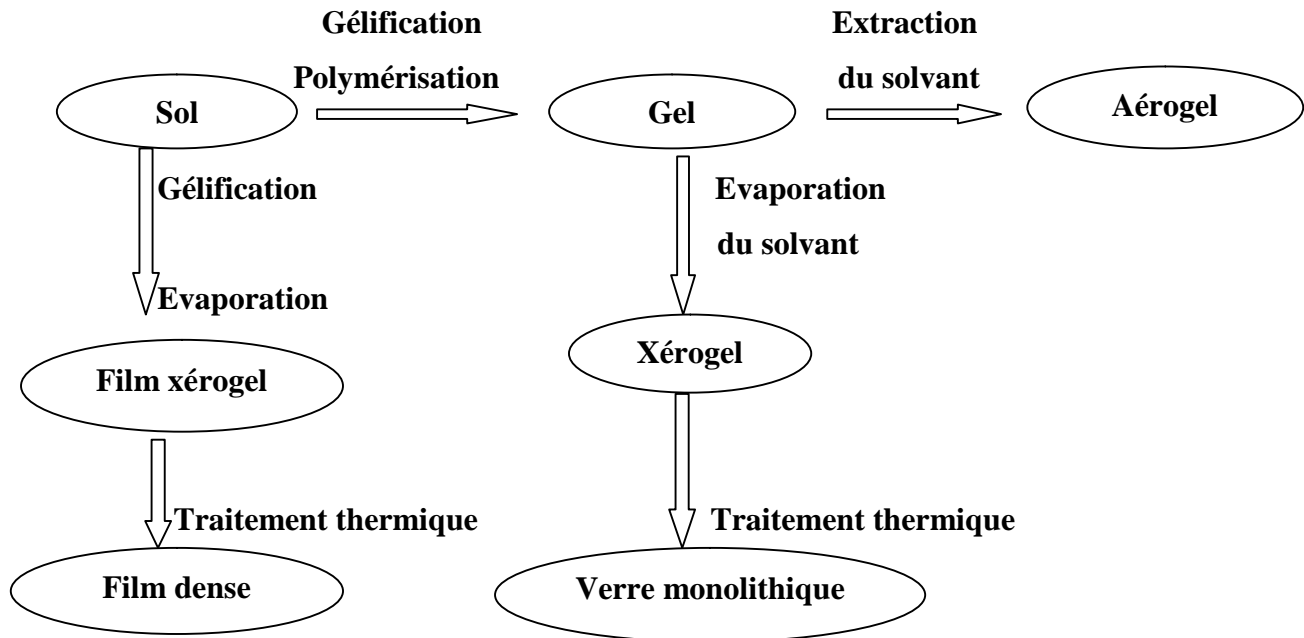
- Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (formation des verres et céramiques denses) [28].
- Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel [28].
- Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, pour former des films de xérogels il est possible de répandre le sol sur une surface en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) [28].

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

4) Le mécanisme

Le mécanisme de la méthode sol-gel est représenté dans l'organigramme suivant :

Organigramme.2 : le mécanisme sol-gel



5) Les paramètres influençant

Plusieurs paramètres influencent sur les réactions comme : la température, le PH, la nature du précurseur et du solvant, et les concentrations des réactifs [28].

6) Les applications

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV [26].

CHAPITRE .I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

7) Les avantages et les inconvénients

- ✓ La synthèse par voie sol-gel présente plusieurs avantages, les principaux sont :

La simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches, et des revêtements multi composants, et l'avantage majeur est la pureté chimique des matériaux obtenue [27].

- ✓ Les principaux inconvénients de cette méthode sont :

Le cout très élevé des précurseurs alcoxydes, et la manipulation d'une quantité importante des solvants [27].

CHAPITRE II

Partie

Expérimentale



Chapitre II : partie expérimentale

I. Introduction

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et environnement (LCIE), université de Tlemcen. Dans notre étude nous nous sommes intéressés à la sorption de quelques substances médicamenteuses principalement la ciprofloxacine avec des aluminosilicates synthétiques par voie Sol-Gel. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

II. Produits utilisés

Les produits utilisés au cours de ce travail sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Réactifs utilisés dans ce travail

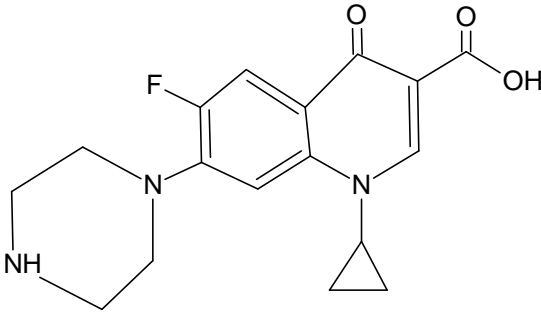
Le nom des produits	Formules brutes	Masse molaire	T° fusion	T° ébullition
Nitrates d'alumines hexahydratés	/	101.961	2050 °C	2980 °C
Propanol	C ₃ H ₈ O	60.095	-127 °C	97°C
Acide nitrique	HNO ₃	63.012	-41.6°C	121°C
Tétraisopropyl-orthosilicates	/	60.084	1713 °C	2700 °C
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.052	16.64 °C	117.9 °C
Glutaraldéhyde	C ₅ H ₈ O ₂	111.115	-14°C (pur) -6 °C (solution)	187 à 189 °C (pur) 101 °C (solution)

II.1 Ciprofloxacine

La ciprofloxacine (CIP) est un antibiotique de seconde génération faisant partie de la famille des fluoroquinolones. C'est l'un des antibiotiques les plus prescrits dans le monde grâce à son large spectre d'application et son efficacité sur les bactéries [29], Les caractéristiques physiques et chimiques de la ciprofloxacine sont représentées dans le tableau 5 suivant.

Chapitre II : partie expérimentale

Tableau 5 : les caractéristiques physico-chimiques de la ciprofloxacine

Nomenclature	Acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolonecarboxylique
Formule	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	331.30

II.2 chitosane

Le chitosane est un polysaccharide biodégradable, largement disponible dans notre environnement. La mise en œuvre de ce polymère naturel dans le traitement des eaux usées rend le processus plus économique, plus efficace et facilite la gestion des déchets liquides [30].

III. Appareils utilisés

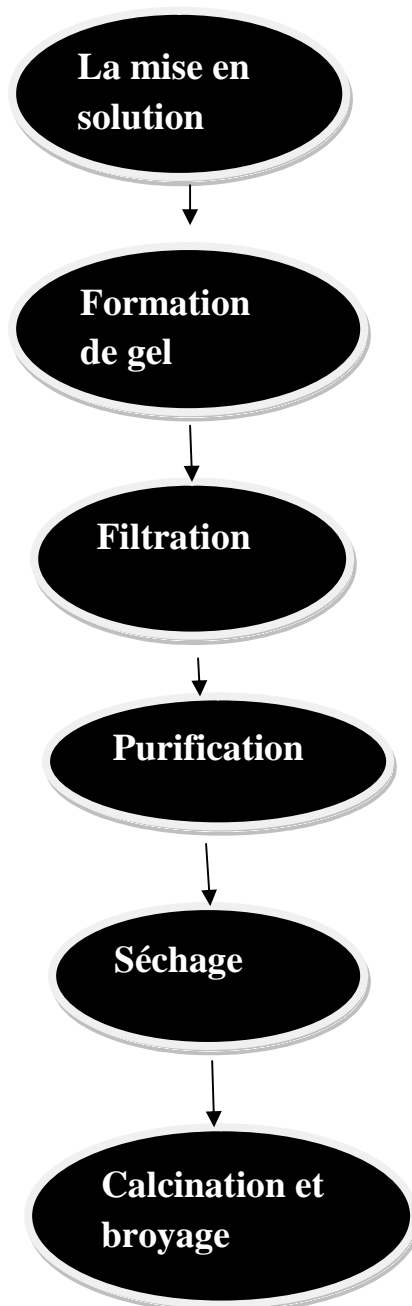
- Montage sous reflux
- pH mètre de marque CONSORT C 831 muni d'une électrode de pH combinée
- Spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer, Lambda 800)
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température
- Banc vibrant multiposte (Haier)
- Balance analytique (KERN ABS)
- Etuve
- Centrifugeuse

Chapitre II : partie expérimentale

VI. Synthèse des aluminosilicates par voie sol-gel

Dans un ballon on a introduit 10g d'oxyde d'alumine, 50ml de propanol, 50ml d'eau distillée et 5ml de HNO₃. Sous l'effet d'agitation pendant 30min à température 60°C, puis on a ajouté régulièrement 15ml de la solution de silice jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène gélifié. Ce dernier a subi à une étape de filtration, purification, séchage (il a été séché dans une étuve pendant 3 jours à 70°C) et broyage pour avoir à la fin un biomatériau sous forme de poudre.

- ✓ Les étapes de la synthèse sont schématisées dans l'organigramme qui suit :



Organigramme.3: les étapes de synthèse sol-gel de notre aluminosilicate

Chapitre II : partie expérimentale

❖ Fonctionnalisation des aluminosilicates avec du chitosane :

Dans un ballon on a introduit 20ml d'eau distillée, 5ml de glutaraldéhyde (agent structurant) sous agitation pendant 20min puis on a ajouté 1 g de chitosane on l'a dissout puis on a ajouté 10ml d'acide acétique 1M et on l'a laissé pendant 1h30. Ce dernier a subi à une étape de filtration sous pression puis séchage pendant 2jours dans l'étuve à 70°C.

Chapitre II : partie expérimentale

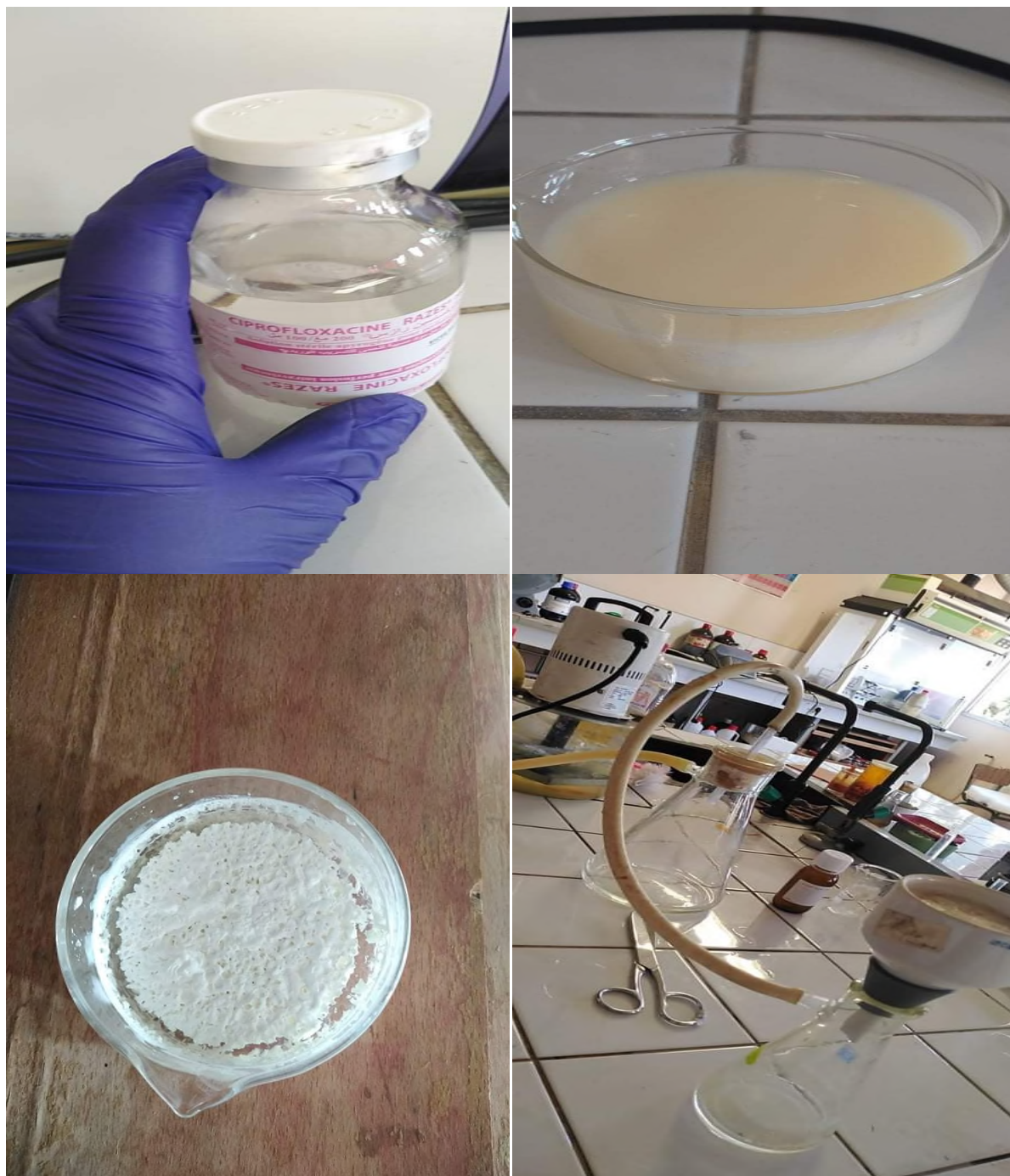


Figure.2: La synthèse de l'alumino-silicate par voie sol-gel

Chapitre II : partie expérimentale



Figure.3: Matériels et montage utilisés dans ce travail

Chapitre II : partie expérimentale

V. Préparation des solutions

▪ Préparation de la solution mère du ciprofloxacine

Dans une fiole jaugée de 1000ml on a introduit 90ml du ciprofloxacine de concentration massique de 200ppm et on a compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions de 10ppm utilisées pour les tests de sorption ont été préparées par dilution à partir de la solution mère.

▪ Dosage spectrophotométrique du ciprofloxacine

Le spectre d'absorption a été étudié en vue de déterminer la valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) de la ciprofloxacine. Le spectre est obtenu par analyse d'une solution de ciprofloxacine de concentration 10ppm, au spectrophotomètre à détecteur UV. On a observé une absorbance maximale de la ciprofloxacine à la longueur d'onde de 277 nm.

VI. La sorption du ciprofloxacine par l'alumino-silicates $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

La sorption du ciprofloxacine a été réalisés dans des réacteurs de 1000 ml. Une solution du volume 500ml et de concentration massique 10ppm est mise en contact avec environ 0,2000 g du l'alumino-silicates, sous des conditions opératoires bien déterminés 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 500 ml d'une solution du ciprofloxacine de concentration massique 10ppm avec environ 0,0200 g du $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Le mélange subit une forte agitation de 300 rpm pendant des temps bien déterminés.

L'influence du temps de contact est examinée en faisant varier le temps de 0 jusqu'à 180 minutes.

L'effet du pH initial de la solution est également suivi à différentes valeurs de pH. Le pH est ajusté par l'ajout des solutions diluées de HCl ou de NaOH.

De la même manière, l'influence de la température est réalisée en suivant la sorption du ciprofloxacine, à différentes température.

CHAPITRE III

Résultats &

Discussion



1) Dosage spectrophotométrique du ciprofloxacine

Pour l'étalonnage des solutions du ciprofloxacine, des solutions étalons ont été obtenues par dilution à partir de la solution mère de ciprofloxacine. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement : 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l, 10 mg/l et 12mg/l.

Les résultats obtenus nous ont permis de réaliser la courbe d'étalonnage (Figure 4)

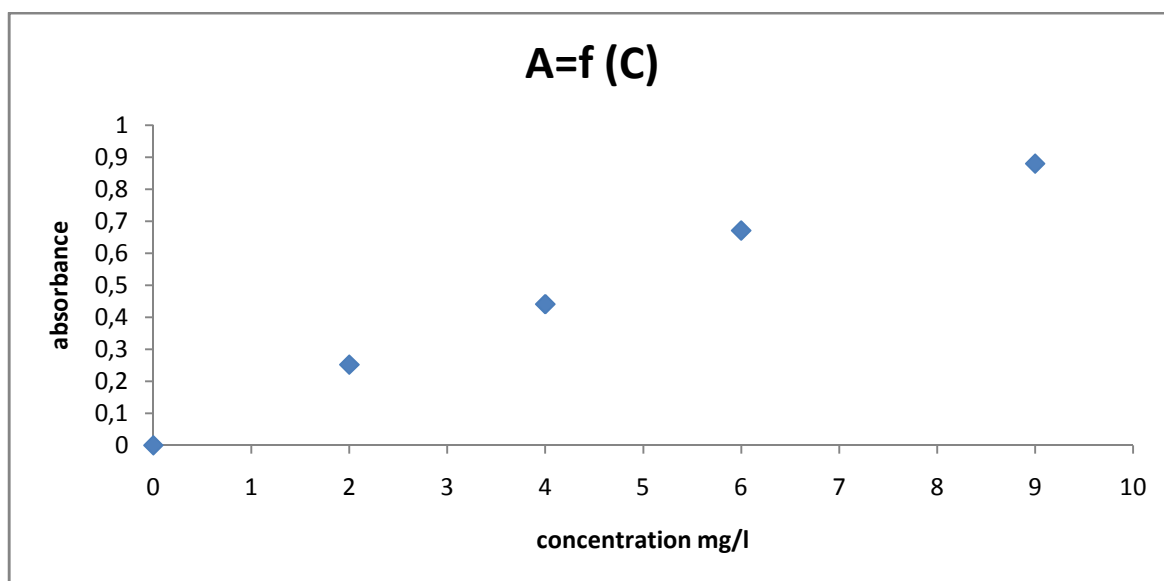


Figure.4 : La courbe d'étalonnage du ciprofloxacine par UV-Vis

La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Absorbance} = 0,10279 * \text{Concentration (mg/l)}$$

Avec un coefficient de corrélation (**R**) = **0,997**

Pour calculer la concentration c'est avec l'équation suivante :

$$\left[C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \right] = \frac{\text{Absorbance}}{0.10279} \quad \text{en mg/L}$$

2) Effet du temps de contact

La figure 5, représente l'évolution du rendement de sorption (R%) en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que la capacité de rétention du ciprofloxacine sur Al_2O_3 -

Chapitre III : Résultats et discussion

SiO₂/Chitosane est très importantes dès les premières minutes de sorption. L'équilibre est atteint après environ 60 minutes de contact, avec un rendement de (28%).

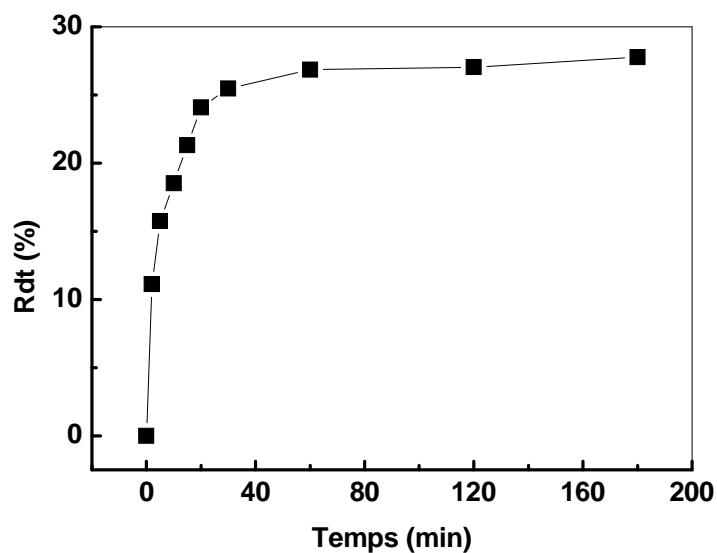


Figure.5 : effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du ciprofloxacine par Al₂O₃-SiO₂/Chitosane ; Concentration initiale = 10 ppm, W= 0.2 g, Vsol= 500 ml, Vitesse d'agitation = 3 rpm , T°= 20 °C

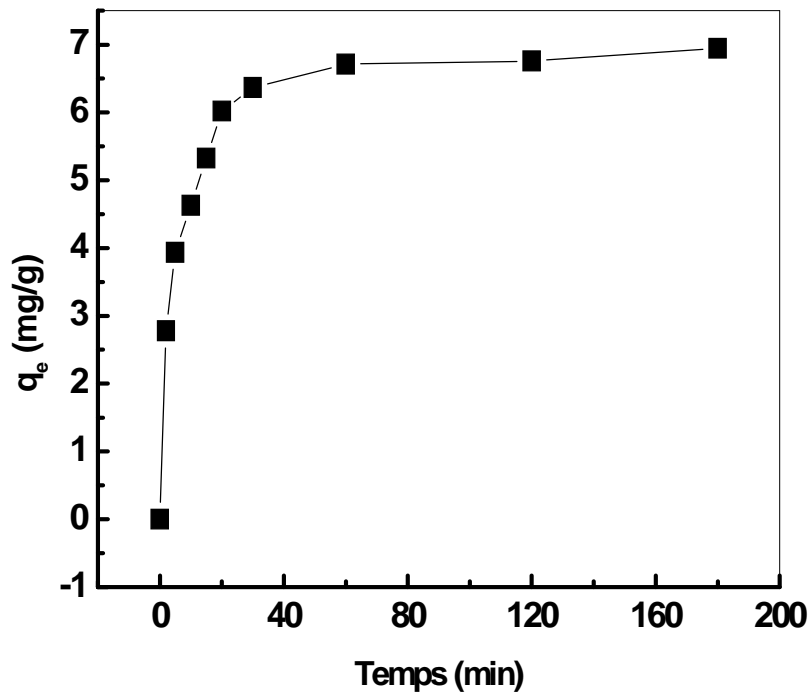


Figure.6 : effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W = 0.2$ g, $V_{\text{sol}} = 500$ ml, Vitesse d'agitation = 3 rpm , $T^\circ = 20$ °C.

3) Etude cinétique de sorption du ciprofloxacine

Nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus de sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/Chitosane}$.

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad [31]$$

Où k_1 : constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g d'adsorbant),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g d'adsorbant),

t : temps (min).

Chapitre III : Résultats et discussion

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$. Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation 5 sous la forme:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad [31]$$

❖ L'expression et la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre est représenté comme suit:

$$\frac{t}{q} = \frac{k_2 q_e^2}{1 + q_e t} \quad [32]$$

Lorsqu'on trace $(t/q) = f(t)$, on trouve une droite de pente $1/q_e$ et l'ordonnée à l'origine $1/(k_2 q_e^2)$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [32]$$

Où

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

t : Temps de contact (min),

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

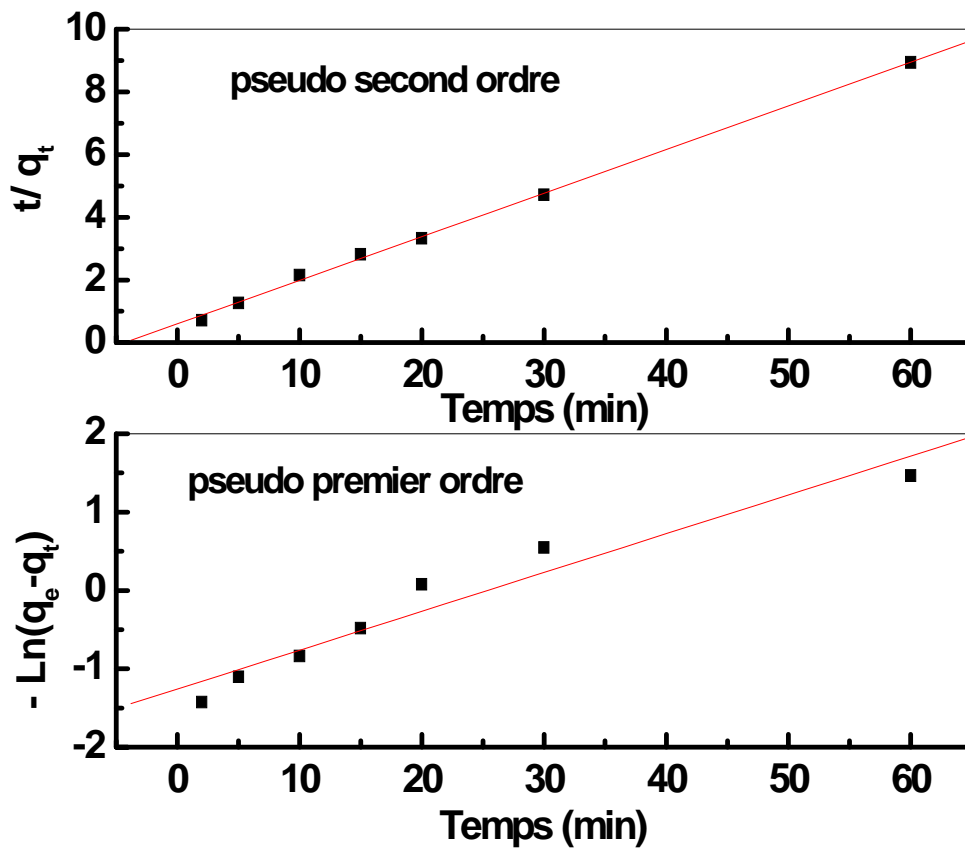


Figure .7 : Modélisation cinétique de l'adsorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W= 0.2$ g, $V_{\text{sol}}= 500$ ml,

Vitesse d'agitation = 3 rpm , $T^\circ= 20$ °C

- On constate que la représentation cinétique du modèle de pseudo second ordre donne une meilleure linéarité que celle du modèle de pseudo premier ordre, avec des coefficients de corrélations respectivement : $R= 0,999$ et $R= 0.969$

Les constantes cinétiques, les quantités adsorbées à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés sont présentés dans le tableau 6.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau 6: Les données cinétiques de l'adsorption du ciprofloxacine par Al₂O₃-SiO₂/Chitosane

ciprofloxacine	Paramètres	Valeur
Pseudo-premier ordre	q (cal.)	3.51
	q (exp.)	6.94
	k ₁ (min ⁻¹)	0.0495
	R ²	0.969
Pseudo-second ordre	q (cal.)	7.19
	q (exp.)	6.94
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0.0323
	R ²	0.999

on remarque que les valeurs des quantités adsorbées calculées ($q_{e \text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e \text{ exp}}$) et les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 . Ce résultat montre que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de sorption des ciprofloxacine par Al₂O₃-SiO₂/Chitosane dans les conditions opératoires adoptées.

4) Effet du pH de la solution

Le pH de la solution, joue un rôle très important sur la sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles du matériau adsorbant, ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné.

La capacité de sorption (mg/g) du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$ est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

Avec :

V : le volume de la solution du ciprofloxacine (0.5 l)

m : la masse de l'adsorbant (0.2g)

L'étude de l'effet du pH initial de sorption du ciprofloxacine a été réalisée en variant le pH de 3,5 à 9.5 par l'ajout soit d'une solution d'acide chlorhydrique ou de la base NaOH. Les figures ci-dessous, montrent l'évolution du rendement de sorption et de la capacité de sorption du ciprofloxacine en fonction du pH. Ces résultats montrent clairement que le rendement de sorption ainsi que la capacité de sorption sont plus remarquable dans un milieu neutre $5,5 < \text{pH} < 7,0$, avec un rendement qui dépasse 51%. Cette adsorption maximale pourrait s'expliquer par le fait que pour des valeurs de pH inférieures à 5.8, en effet, lorsque le milieu est acide provoque directement la protonation des amines primaires et secondaires du chitosane, les mêmes groupements fonctionnels impliqués dans la sorption du ciprofloxacine et donc la présence d'une concurrence de sorption entre les ions hydroniums et la ciprofloxacine sur les groupements amine du chitosane [33]. Pour des valeurs de pH basique (supérieures à 7), le taux d'adsorption diminue progressivement. Pour des valeurs de pH situées entre 6,25 et 8,85, la sorption du ciprofloxacine sur les groupements fonctionnels du

Chapitre III : Résultats et discussion

chitosane est défavorisé, du fait qu'on ait proche de la zone du point isoélectrique, une zone où les interactions électrostatique entre l'adsorbat (ciprofloxacine) et adsorbant (chitosane) sont très faible [34]. La capacité d'adsorption commence donc à diminuer. Le pH optimal de sorption est coïncidé entre 4 et 6.0. On a obtenu une capacité de sorption de 12.85 mg/g.

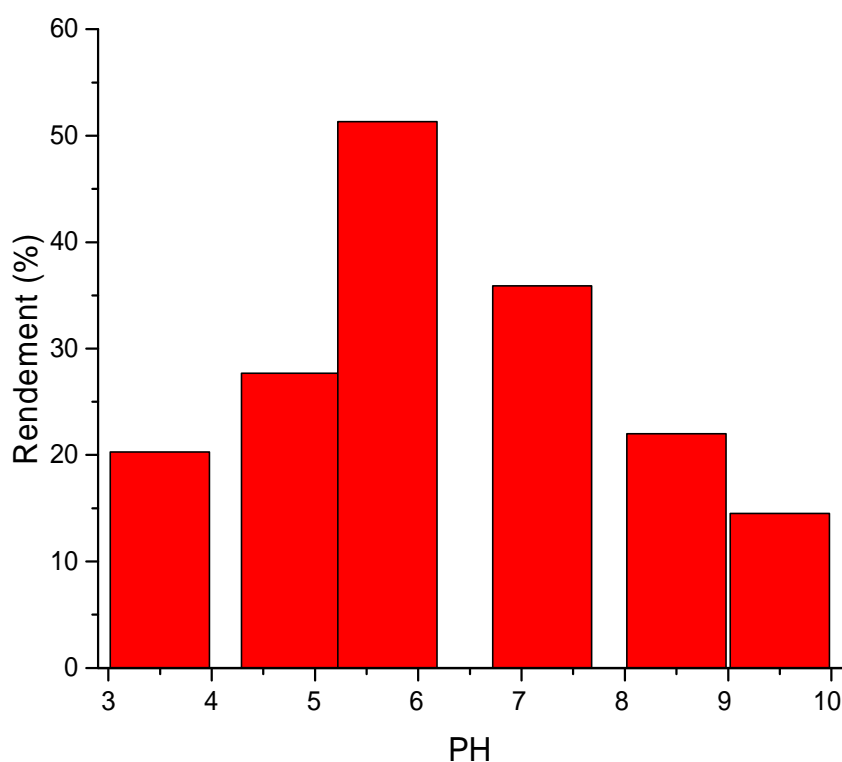


Figure. 8: Effet du pH sur le rendement de sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W = 0.2$ g, $V_{\text{sol}} = 500$ ml, Vitesse d'agitation = 3 rpm.

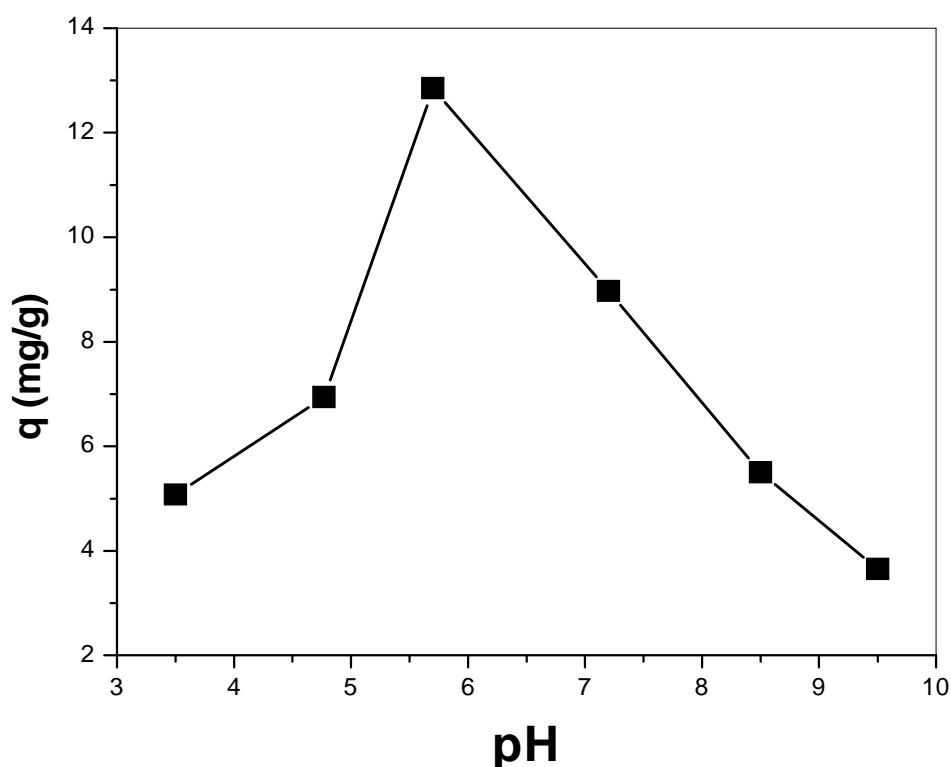


Figure. 9: Effet du pH sur la capacité de sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$; Concentration initiale = 10 ppm, $W = 0.2$ g, $V_{\text{sol}} = 500$ ml, Vitesse d'agitation = 3 rpm, $T = 20$ C°.

5) Effet de température

Les études en chimie de la surface ont toujours montrés que la température de la solution influe directement sur le processus de la sorption. L'étude de l'effet de température est réalisée en effectuant des sorptions aux températures 10, 20, 30, 50°C dans un bain marie sur une plaque chauffante agitatrice. Le suivie de la température est réalisés régulièrement par un thermomètre.

La figure ci-dessous montre clairement que le processus de sorption du ciprofloxacine augmente avec l'augmentation de la température de solution, ce qui permet de conclure que le processus de sorption du ciprofloxacine sur l'alumino-silicates est endothermique jusqu'à une température de 50°C.

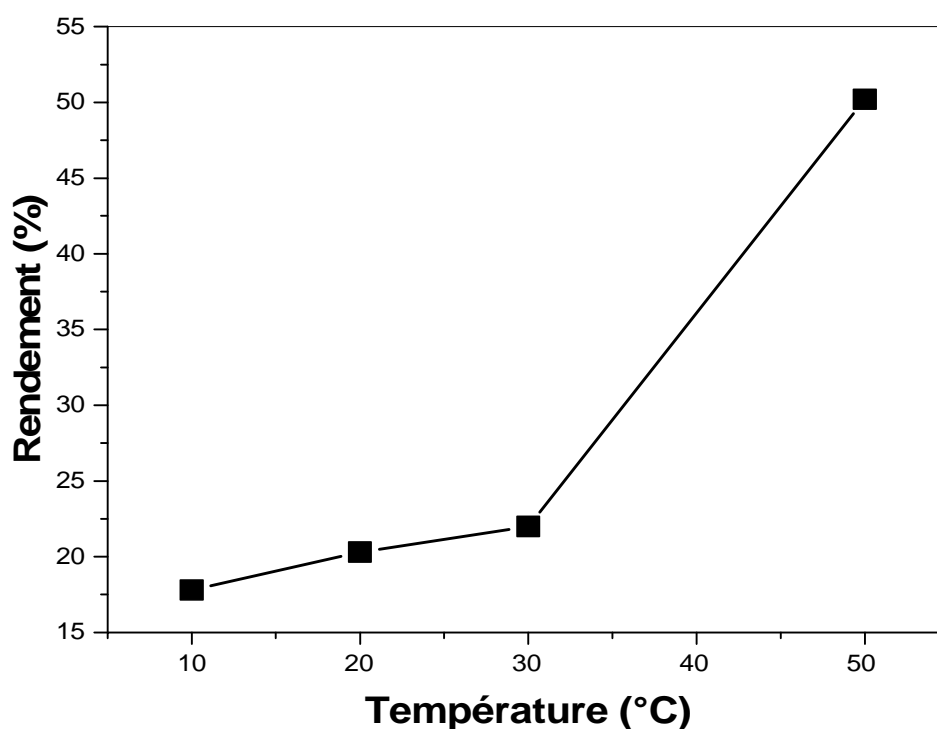


Figure. 10: Effet de température sur la sorption du ciprofloxacine par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$;
Concentration initiale = 10 ppm, $W = 0.2$ g, $V_{\text{sol}} = 500$ ml, Vitesse d'agitation = 300 rpm.

L'étude de cet effet nous a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de la sorption tels que l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (ΔG).

Tableau 7 : les paramètres thermodynamiques de la sorption du ciprofloxacine

ciprofloxacine	$\Delta H,$ (J/mol)	$\Delta S,$ (J/mol.K)	ΔG (J/mol)		
			283.15 K	293.15 K	303.15 K
	+ 9441.6	+ 28.33	+1445.42	+1101.63	+879.61

Ces paramètres thermodynamiques sont calculés par la méthode des pentes en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

De ces deux, on tire l'équation (3) suivante :

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Ou K est la constante de l'équilibre de la sorption, T est la température exprimée en Kelvin,

Chapitre III : Résultats et discussion

R est la constante des gaz parfaits (8,314 j/mol.K). La courbe qui donne les variations sur le logarithme népérien de K en fonction de $1/T$ est donnée dans la figure 11.

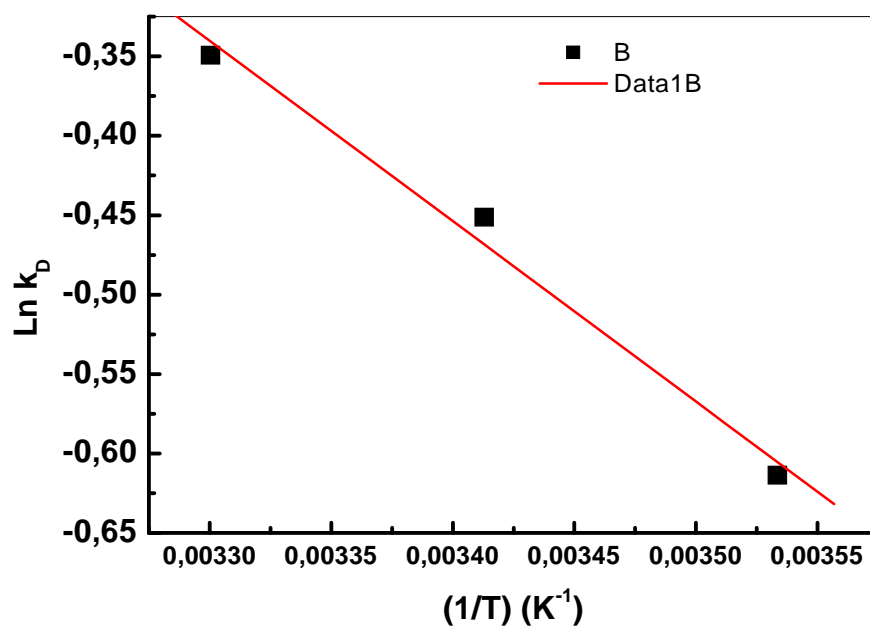


Figure.11: Evolution de $\ln K_d$ sur $1/T$ de la sorption du ciprofloxacine par $Al_2O_3-SiO_2/Chitosane$; Concentration initiale = 10 ppm, $W = 0.2$ g, $V_{sol} = 500$ ml, Vitesse d'agitation = 300 rpm.

D'après les résultats des paramètres thermodynamiques de sorption du ciprofloxacine qui sont mentionnés dans le tableau 7 on constate que :

- La valeur positive de ΔH confirme le caractère endothermique déjà supposé pour le processus de sorption,
- Les valeurs positives de ΔG montrent le caractère non spontané de la sorption.
- La valeur positive de ΔS montre que l'avancement de la sorption est accompagné par une augmentation dans l'entropie du milieu.



Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les milieux aquatiques sont impactés par de nombreux types de micropolluants. Parmi les sources multiples de pollution qui s'exercent sur ces milieux, on peut citer, la contamination par les résidus médicamenteux. En effet, l'usage excessif des médicaments à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les chercheurs. Cette étude s'intéresse sur la sorption de ciprofloxacin avec des aluminosilicates synthétiques par voie Sol-Gel.

Les résultats des tests d'adsorption obtenus montrent que la ciprofloxacin s'adsorbe facilement par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$, avec un taux d'adsorption allant jusqu'à 51.32 % pour un temps de contact de 180 min et un pH optimal de 5.77. On a trouvé aussi que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus de sorption du ciprofloxacin. Ces résultats permettent ainsi d'affirmer que l'adsorption du ciprofloxacin par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Chitosane}$ est une alternative très efficace pour éliminer la séparation et la préconcentration du ciprofloxacin.

Pour mieux apprécier ces résultats il serait important d'approfondir cette étude par d'autres recherches au niveau de:

- Effet de la masse de l'adsorbant
- effet de la concentration



Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques:

- [1] J.U.Mullot, rapport de l'académie nationale de la pharmacie Rapport : Médicaments et environnement. Paris: Académie Nationale de Pharmacie, (2019).
- [2] M. Bocaly, élève d'AgroParisTech-ENGREF, La synthèse documentaire « Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques », (2010).
- [3] A. Serna-Galvis , S.A.Javier, A.M. Botero-Coy , A. Moncayo-Lasso , F. Hernández , R. A. Torres-Palma, Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process, *Science of the Total Environment*, 670 (2019) ,623–632.
- [4] J.K.Challis, M.L.Hanson, K.J.Friesen, C.S.Won, A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16(2014), 672–696.
- [5] M.I.Badawy, R.A.Wahaab, A.S.El-Kalliny, Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 167(2009), 567–574.
- [6] J.L.Bertrand-Krajewski, Pharmaceuticals and detergents in hospital and urban wastewater: comparative monitoring, treatment, and assessment of impacts. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(2018), 9195–9196.
- [7] A.M. Botero-Coy, D.Martínez-Pachón, C.Boix, J.R.Rincón, N.Castillo,L.P. Arias-Marín, L.Manrique-Losada, R.A.Torres-Palma, A.Moncayo-Lasso, F.Hernández, An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in colombian wastewater. *Sci. Total Environ.* 62(2018), 842–853.
- [8] J.M. Brausch, K.Connors, B.W.Brooks, G.M.Rand, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review of recent toxicological studies and considerations for toxicity testing. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 218(2012), 1–99.
- [9] E. Carraro, S.Bonetta, C.Bertino, E.Lorenzi, S.Bonetta, G.Gilli, Hospital effluents management: chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *J. Environ. Manag.* 168(2016), 185–199.
- [10] J.P.Besse, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse, Université de Metz. (2010).
- [11] M.Biel-Maeso, C.Corada-Fernández, P.A.Lara-Martín , Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environ Pollut*; 235(2018): 312-21.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] F.Botta,V. Dulio, Étude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises - Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la Métropole et des DOM. Rapport final N° DRC-13-136939-12927A. (2014). 139p. https://professionnels.afbiodiversite.fr/sites/default/files/pdf/2014_006.pdf .
- [13] C.L.Chîţescu, A.I.Nicolau, Preliminary survey of pharmaceutical residues in some important Romanian rivers. *Toxicol. Environ. Chem.* 96(2014), 1333–1345.
- [14] A.J.Ebele, M.A.E.Abdallah, S.Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 3(2017), 1 -16.
- [15] B. Ferrari, N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359–370.
- [16] I.T.Carvalho, L.Santos, Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario. *Environ. Int.* 94(2016), 736 -757.
- [17] N.A.Alygizakis, P.G.Ferrero, V.L. Borova, et al. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. *Sci. Total Environ.* 541(2016), 1097–1105.
- [18] M.A. Awad, M.R.Shifa, Shaikh, R. Jalaba, M.H. Gulied, S.Mustafa, S. Nasser, A.Benamor, S. Adham, Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review, separation and purification technology,228(2019),115719.
- [19] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 438–462.
- [20] N. Topanou, B.Dimon, T. Aminou, Étude de la Cinétique d'adsorption des molécules anti-paludéennes par les résines, *Journal of Applied Biosciences* 65(2013): 4978 – 4988.
- [21] S.Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état en chimie,Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM, 2011.
- [22] L. Lourghi, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master, 2014.
- [23] S. Karimi, M. Tavakkoli Yarak, R. Rao Karri, A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107(2019), 535-553.
- [24] Vanessa, M.E.Melang ,C.Fontaine, J.R. Barbier, Preparation and characterization of MgAlCe mixed oxides for catalytic oxidation of acetic acid, *Comptes Rendus Chimie* 20 (2017), 67-77.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] R.Djenhi, F.Chouikh, synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddelsen-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseurs, magister « génie des matériaux », université de Jijel, 2007.
- [26] R. Nistico, D. Scalarone, G.Magnacca, Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings, *Microporous and Mesoporous Materials* 248(2017),18-29.
- [27] X.ERROTABEHERE, nouveaux revêtements hybrides élaborés par voie sol-gem pour la protection de substrats ligno-cellulosiques, étude microstructures et des propriétés mécanique de surface, thèse« mécanique», L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1(2012).
- [28] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEUA, université de Bejaia (2010).
- [29] L. Zhaohui, H.Hong, K.Yin, L. Tie,(2010). Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science vol. 50 (2)*; pp 204 - 211.
- [30] M. Brikani, E.Oliaoi, H. Seddiqui, H. Hanarkan, *Iran Polym*, 2014. 23 (4): p. 307-326.
- [31] G.Crini, P.M.Badot. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (33)*; pp 399.
- [32] Y.S.Ho, G.Mekay, (1999). Pseudo second ordre model for sorption processes, *Process Biochem (34)* ; p 451-465.
- [33] T. Berhane , J. Levy, M.Krekeler, N. Danielson,(2016). Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite – montmorillonite: effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Applied Clay Science vol. 132-133*; pp 518 - 527.
- [34] E. R. Jalil, M. Baschini, K. Sapag,(2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 104 (8)*; pp 60 - 76.

Résumé

L'adsorption constitue une voie pour le traitement des eaux chargées en résidus médicamenteux. Cette étude a pour objectif d'éliminer l'un des antibiotiques les plus prescrits dans le monde faisant partie de la famille des fluoroquinolones qui est la ciprofloxacine en utilisant les aluminosilicates ($Al_2O_3-SiO_2$) synthétiques par voie sol-gel et fonctionnalisée par la chitosane qui est un polymère naturel largement utilisé dans le traitement des eaux usées rend le processus plus économique, plus efficace et facilite la gestion des déchets liquide. Des tests d'adsorption ont été effectués pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact, l'effet de PH et l'effet de température. L'adsorption de la ciprofloxacine a été suivie par spectrophotométrie uv-visible. Les résultats trouvés montrent qu'un rendement de 51.32 % est obtenu pour un temps de contact de 180 min et un ph optimal de 5.77. Ainsi que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus de sorption de la ciprofloxacine.

Mot clés : adsorption, ciprofloxacine, $Al_2O_3-SiO_2$ /Chitosane.

Abstract

Adsorption provides a route for the treatment of water loaded with drug residues. The objective of this study is to eliminate one of the most prescribed antibiotics in the world belonging to the fluoroquinolone family, ciprofloxacin, by using aluminosilicates ($Al_2O_3-SiO_2$) synthetic by sol-gel route and functionalized by chitosan which is a natural polymer widely used in wastewater treatment makes the process more economical, more efficient and facilitates the management of liquid waste. Adsorption tests were performed to determine the order of the adsorption kinetics as well as the influence of certain parameters such as: contact time, PH effect and temperature effect. The adsorption of ciprofloxacin was monitored by uv-visible spectrophotometry. The results found show that a yield of 51.32 % is obtained for a contact time of 180 min and an optimal ph of 5.77. The pseudo second order kinetic model is the most adequate to describe the sorption process of ciprofloxacin.

Keywords: adsorption, ciprofloxacin, $Al_2O_3-SiO_2$ /Chitosan.

ملخص

الامتزاز هو أحد طرق معالجة المياه المحملة بمخلفات الأدوية. تهدف هذه الدراسة إلى التخلص من أحد أكثر المضادات الحيوية الموصوفة في العالم والذي ينتمي إلى عائلة الفلوروكينولونات وهو سيبروفلوكساسين باستخدام الألومينوسيليكات عن طريق سول-جل ويتم تفعيله بواسطة الشيتوزان. وهو بوليمر طبيعي يستخدم على ($Al_2O_3-SiO_2$) الاصطناعية نطاق واسع في معالجة مياه الصرف ، مما يجعل العملية أكثر اقتصادا وأكثر كفاءة ويسهل إدارة النفايات السائلة. تم إجراء اختبارات الامتزاز لتحديد ترتيب حركية الامتزاز وكذلك تأثير عوامل معينة مثل: وقت التلامس وتأثير حموضة الوسط وتأثير درجة الحرارة. تمت مراقبة امتصاص سيبروفلوكساسين عن طريق قياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية. أظهرت النتائج التي تم العثور عليها أنه تم الحصول على كفاءة بنسبة 51.32% لوقت تلامس 180 دقيقة ودرجة حموضة مثلى 5.77. بالإضافة إلى أن النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائف هو الأنسب لوصف عملية امتصاص سيبروفلوكساسين.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الألومينوسيليكات الشيتوزان