



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# 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> TERKI HASSAINE NESRINE**  
**M<sup>elle</sup> BELACHOUI MARWA DJAZIA**

Sur le thème

---

## **Fonctionnalisation des nanoparticules ferromagnétique par des polysaccharides et leurs applications à la rétention du bisphénol A.**

---

Soutenu publiquement le 05 juin 2023. à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr FERRAH Nacer	MCA	Centre Universitaire	Encadrant
		Naama	
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

*Année Universitaire: 2022 ~ 2023*

## DÉDICACE

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

A ma mère BOUKLI HACEN MANSOURIA qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'étude. Que Dieu la protège.

A mon père ABOU-BEKR décéder il y a 10 ans et mon frère AMINE décéder il y a 6 ans, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. ALLAH Tout- Puissant l'ont fait dans sa sainte miséricorde.

À mon cher mari TALEB BENDIAB Med EL AMINE et mon fils Med EL MEHDI, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude. Merci infiniment.

A mes sœurs MERYEM et IBTISSAM qui m'ont soutenu tout le long de mon cursus

A mes nièce RITEDJ et YASMINE et mon neveux HOUCIN ma source de joie et de bonheur.

A ma belle-famille HBIBI et HBIBA, Saad Allah, Anes, Nihel, Assia, Selma, Mira, Ahmed.

A toutes mes amies qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire et exceptionnellement à mon binôme MARWA DJAZIA à qui souhaite bonne chance pour ces futurs projets.

## **DÉDICACE**

Je dédie ce travail :

A mes chère parents, ma mère BOUSSAID MERIEM et mon père ACHOUR, qui n'ont jamais cassé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A ma chère grand-mère MANSOURIA A qui je souhaite une bonne santé.

A mon frère YASSINE IBRAHIM et mes sœurs HADJER, AOUICHA et SARA que dieu vous garde pour moi.

A mes nièces ANFEL, ANIA et mon neveu MEHDI ma source de joie et de bonheur.

A KAMEL et à ma belle-famille pour leur soutien

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, LIELA , HADJER et NESRINE à qui je souhaite plus de succès.

### 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, nous rends grâce au bon dieu pour m'avoir mené jusqu'ici, pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve ou seul le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu. Sous la direction de Monsieur FERRAH NACER, 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 BOUKLI HACEN LEILA Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honorées de présider le jury de cette mémoire.

Ma gratitude va à Mme BENFILAL IMEN, 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.

## TABLE DES FIGUERES

<b>Figure N°</b>	<b>Titre des figures</b>	<b>Page</b>
1	La formule de bisphénol A.	5
2	Réaction de synthèse du BPA	6
3	La synthèse de chitosane d'après la chitine.	11
4	Schéma explique les types d'adsorption	14
5	Les différentes étapes du mécanisme de l'adsorption.	15
6	Organigramme de la synthèse de l'adsorbant Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT.	25
7	Courbe d'étalonnage de bisphénol A.	26
8	Effet du temps de contact de l'adsorption du bisphénol A par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT; Concentration initial= 50 ppm, m=0.025 g, V <sub>sol</sub> =100 ml, vitesse d'agitation= 250 rpm.	29
9	Modèle le pseudo-premier ordre à la cinétique d'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT; Concentration initial du bisphénol A =50 ppm; m=0.025 g; V <sub>sol</sub> =100ml ; vitesse d'agitation=250 rpm ; T=20 °C.	31
10	Effet de concentration initial sur la capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT; m=0.025 g, V <sub>sol</sub> =100 ml, la vitesse d'agitation=250 rpm.	33
11	Effet de concentration initial sur la capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT; m=0.025 g, V <sub>sol</sub> =100 ml, la vitesse d'agitation=250 rpm.	34
12	Effet du pH sur le rendement d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane; Concentration initial= 50 ppm, m=0.025 g, V <sub>sol</sub> =100ml, Vitesse d'agitation =250 rpm.	36
13	Effet de la force ionique sur le rendement de sorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane ; Concentration initiale = 50 ppm, m= 0.025 g, V <sub>sol</sub> = 100 ml, Vitesse d'agitation = 250 rpm	37
14	Effet de température sur l'adsorption de BPA par la magnétite de chitosane ; Concentration initiale = 50 ppm, W= 0.050 g, V <sub>sol</sub> =100 ml, Vitesse d'agitation = 250 rpm	38
15	Spectre d'FT-IR de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT après l'adsorption du bisphénol A	39
16	Spectre d'FT-IR de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT avant l'adsorption du bisphénol A.	40
17	Spectre DRX de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CHIT avant et après l'adsorption du bisphénol A.	41

## TABLE DES TABLEAUX

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre des tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Propriétés physico-chimiques du bisphénol A	7
<b>2</b>	Les valeurs de la courbe d'étalonnage de bisphénol A.	26
<b>3</b>	Donnes expérimental d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /chitosane.	32
<b>4</b>	Paramètre calculées de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich.	35
<b>5</b>	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bisphénol A.	39
<b>6</b>	Les pics caractéristiques de la magnétite du chitosane avec bisphénol A	42

## TABLE DE MATIERE

Photo N°	Titre des photos	Page
1	Crevette	10
2	Les carabes	10
3	Les homards.	10
4	Japonica de Laminaria.	11
5	Hyperborea de Laminaria.	11
6	Pyrifera de Macrocystis	12
7	Digitata de Laminaria.	12
8	Nodosume d'Ascophyllum.	12
9	La spectroscopie infrarouge.	20
10	La solution du bisphéno A.	21
11	La solution du Fe <sup>2+</sup> .	22
12	La solution de Fe <sup>3+</sup> .	22
13	La solution noire la magnétite.	23
14	La solution après rinçage.	23
15	La solution après séchage.	24
16	La solution Avant séchage.	24

## TABLE DE MATIERE

Introduction generale .....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
I. Revue bibliographique sur la pollution de l'eau .....	4
I.1. Introduction : .....	4
I.2. Pollution de l'eau : .....	4
I.3. Les sources de pollution : .....	4
I.3.1. Source urbaine : .....	4
I.3-2. Source industrielle : .....	4
I.4. Les types des pollutions : .....	5
I.4.1. Pollution chimique d'origine minérale : .....	5
I.4-2. Pollution chimique d'origine organique : .....	5
II. Généralités sur le bisphénol A      5	
II.1- Historique de bisphénol A : .....	5
II.2- Présentation du bisphénol A : .....	6
II.3. Propriétés physico-chimiques du bisphénol A : .....	6
II.4. Utilisation du bisphénol A : .....	7
II.5. Réglementation relative au bisphénol A : .....	8
II.6. Impact sur l'environnement : .....	9
III. Généralités sur les polysaccharides .....	9
III.1. Définition et nomenclature de polysaccharide : .....	9
III.2. Classification des polysaccharides selon leurs sources : .....	11
III.2.1. Polysaccharide animal : Chitosane : .....	11
III.2.2. Polysaccharide végétale : les alginates .....	11
IV. Les équilibres adsorption/désorption : .....	13
IV.1. Introduction : .....	13
IV.2. Type d'absorption : .....	13
IV.2.1. L'adsorption chimique : .....	13
IV.2.2. L'adsorption physique : .....	13



## TABLE DE MATIERE

IV.3. Facteurs influençant l'adsorption :	14
IV.4. Mécanisme d'adsorption :	15
IV.5. Classification des isothermes d'absorption :	16
V. Conclusion :	17
CHAPITRE II : Matériels Et Méthodes.....	18
I. Introduction :	19
II. Réactifs utilisés :	19
III. Appareillage :	20
III.1. Analyse par spectroscopie FT-IR :	20
IV. OUTILS :	21
V. Préparation des solutions :	21
V.1. Préparation de la solution mère du bisphénol A :	21
V.2. Préparation de l'adsorbant :	22
VI. La courbe d'étalonnage :	26
VII. L'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane :	26
VIII. L'analyse du bisphénol A :	27
CHAPITRE III : Résultats Et Discussions .....	28
I. Introduction :	29
II. Effet du temps de contact :	29
III. Effet cinétique de l'adsorption du bisphénol A :	30
III.1. Le modèle du pseudo-premier ordre :	30
III.2. Le modèle du pseudo second ordre :	31
IV. Effet de concentration initial du bisphénol A :	32

## TABLE DE MATIERE

IV.1. l'isotherme de Freundlich et Langmuir :.....	33
V. Effet du ph de la solution : .....	35
VI. Effet de la force ionique : .....	36
VII. Effet de la température : .....	37
VIII. Analyse par spectroscopie FT-IR : .....	39
IX. Analyse diffraction des rayons X :.....	42
Conclusion générale .....	43
Reference bibliographique .....	45

Liste des abréviations :

BPA : Bisphénol A.

CHIT : chitosane

HCl : Acide chlorhydrique

NaOH : Hydroxyde de sodium.

ml : millilitre

V : volume

R : rendement

# *Introduction générale*

---

## INTRODUCTION GENERALE

Dans notre vie le problème environnemental majeur, c'est la contamination de l'environnement par les substances toxiques, on parle précisément sur l'eau qui est le pilier de la vie est indispensable pour tout sort de vie et sa contamination va tuer les êtres vivants.

Parmi les polluants organiques dangereux impliqués dans le système aquatique, Le bisphénol-A (BPA) qui est défini comme une substance chimique artificielle très nocif pour la santé et l'environnement, capable de bloquer plusieurs activités biologiques.

Donc il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques efficaces afin de traiter les problèmes des eaux contaminées par le BPA. Il existe de nombreuses méthodes traditionnelles pour éliminer le BPA. Y compris les procédés de précipitation chimique, d'échange d'ions, d'osmose inverse, de filtration membranaire et d'extraction en phase solide qui a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années (adsorption).

L'objectif de ce travail s'inscrit dans le traitement des eaux polluées principalement par le bisphénol A, avec l'utilisation des biomatériaux, impliquant des polysaccharides tel que le chitosane et l'alginate. Ces polymères sont moins coûteux, largement disponibles et ils sont considérés comme des matériaux verts vis-à-vis l'environnement.

Dans notre projet de recherche, on parle sur l'adsorption de bisphénol A sur une nouvelle génération des biomatériaux verts à base de chitosane ou l'alginate, on étudier l'influence de certains paramètres opératoire sur l'adsorption.

On présente dans notre manuscrit trois parties :

La première partie, c'est la porte de l'étude bibliographie sur la pollution de l'eau dans l'environnement suivie d'une recherche sur l'adsorption de produit toxique qui est le bisphénol A sur les biomatériaux à base de chitosane et alginate.

## INTRODUCTION GENERALE

La seconde partie parle principalement sur la recherche expérimental, les technique et les méthodes expérimentales et aussi sur le matériel, les réactifs employés, les dispositifs expérimentaux qu'on a utilisé.

La troisième partie ramasse tous les résultats et discussions sur l'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CHIT}$  en étudiant les paramètres :

- ❖ Effet cinétique de l'adsorption du bisphénol A.
- ❖ Effet de la concentration.
- ❖ Effet du ph de la solution.
- ❖ Effet de la force ionique.
- ❖ Effet de la température.

***CHAPITRE I :***  
***synthèse***  
***bibliographique***

---

## **I. Revue bibliographique sur la pollution de l'eau**

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

L'eau est essentielle à la vie, elle constitue le principal composant des organismes vivants. Le développement et l'évolution de la société dépendent fortement de la disponibilité et de l'abondance de l'eau. Bien que l'eau soit la substance la plus abondante sur terre, elle représente moins de 1 % de la quantité totale d'eau douce sur terre. La qualité de l'eau disponible pour l'homme continue de se détériorer, et dans certains cas dans une certaine mesure irréversible.

### **I.2. Pollution de l'eau :**

Le terme « pollution » désigne tous les composés toxiques que les humains rejettent dans l'environnement ainsi que les substances qui peuvent vraiment être nocives pour les organismes et avoir un impact défavorable sur l'environnement [1].

En d'autres termes, la pollution est un changement négatif de l'environnement naturel qui peut avoir un impact sur les gens directement ou indirectement par l'utilisation des ressources agricoles, hydriques ou biologiques. Elle a le potentiel de modifier l'environnement physique et les possibilités de loisirs dans la nature.

### **I.3. Les sources de pollution :**

#### **I.3.1. Source urbaine :**

Elles comprennent l'eau d'usage domestique ainsi que l'eau de ruissellement (pluviale, arrosage et eau de rue). Tous les types de déchets organiques et inorganiques, y compris les sols, les boues, les limons, les déchets végétaux et les micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents), sont introduits dans l'environnement par l'eau qui s'écoule des toits, des rues, des jardins, des espaces verts, les voies publiques et les marchés [2].

#### **I.3-2. Source industrielle :**

Tous les déchets d'eau provenant d'utilisations autres que les utilisations domestiques sont classés comme déchets industriels. Cette définition englobe les déchets industriels ainsi que les déchets provenant d'activités artisanales ou commerciales, y compris les restaurants, les laboratoires d'analyse médicale et la fabrication de produits chimiques [3].

#### **I.4. Les types des pollutions :**

##### **I.4.1. Pollution chimique d'origine minérale :**

La pollution des eaux minérales peut perturber la physiologie animale ou la croissance végétale. Les métaux lourds et les minéraux riches en éléments nutritifs constituent la majeure partie de la pollution minérale [3].

##### **I.4.2- Pollution chimique d'origine organique :**

Le premier effet de cette pollution est la consommation d'oxygène libéré par ces eaux usées. Ces eaux usées sont alimentées par les secteurs alimentaires et agricoles (réseaux, abattoirs, sucreries, etc.) ainsi que par les déchets domestiques (excrétions humaines, céréales, etc.).

En ce qui concerne les polluants organiques, les détergents, les insecticides et les hydrocarbures [3].

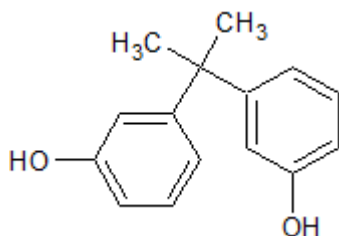
## **II. Généralités sur le bisphénol A**

### **II.1- Historique de bisphénol A :**

Le Bisphénol-A (BPA, 4,4' ; -dihydroxy-2,2-diphénylpropane), constitué de deux cycles aromatiques, reliés par un pont carboné, Il appartient à la famille des diphenyle-alcanes hydroxylés ou bisphénols. En 1891, le chimiste russe Alexander Dianan a découvert la réaction catalytique de synthèse du PBA [4].

Le BPA est formé par la condensation de deux groupements phénoliques et de l'acétone en milieu acide. Le BPA est largement utilisé dans l'industrie du plastique depuis le début des années 1960.

En 2006, la production mondiale annuelle était de plus de 3,5 millions de tonnes. Il est utilisé sous forme de polymère dans la production industrielle de polycarbonate Plastiques (71 %), résines époxy (21%) et comme antioxydants ou inhibiteurs avec certains plastifiants [5].



**Figure 1** : la formule de bisphénol A.



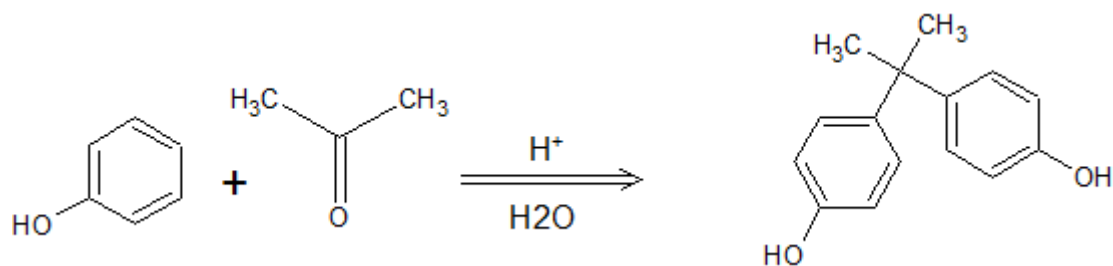


Figure 2 : Réaction de synthèse du BPA.

## **II.2- Présentation du bisphénol A :**

Le bisphénol A est un intermédiaire réactionnel dans la chimie des polymères. Extraire Naturellement à partir des plastiques qui sont exposés à des températures élevées ou en présence de détergents agressifs. De plus, la libération de molécules semble être plus importante lors d'utilisations multiples du récipient.

La nourriture est également une source majeure de contamination. Mais il est présent dans de nombreux produits ainsi que dans les poussières Ménage [6]. Le bisphénol A pénètre également dans l'organisme dermique et par inhalation.

Selon une étude menée dans une cohorte nationale d'enquête sur la santé et la nutrition, des traces de bisphénol A sont détectées dans les urines de plus de 93 % de la population américaine [7].

Le bisphénol A est un plastifiant présent dans de nombreux produits de consommation courante (bouteilles, plastique, aliments en conserve, sacs...). Le bisphénol A fait l'objet de nombreux débats concernant sa toxicité pour l'homme. La molécule a été identifiée comme un œstrogène au début du 20<sup>ème</sup> siècle [8,9].

Le bisphénol A est rapidement éliminé du corps, mais il est présent partout. Les produits du quotidien contiennent des niveaux non négligeables de bisphénol A. On le trouve dans tous les fluides corporels et il peut varier considérablement d'une personne à une autre [10].

## **II.3. Propriétés physico-chimiques du bisphénol A :**

Le bisphénol A a une structure très similaire à celle des œstrogènes naturels (Présence de groupes phénoliques)

Les propriétés physico-chimiques du bisphénol A sont présentées dans le Tableau ci-dessous :

**Tableau 1** : Propriétés physico-chimiques du bisphénol A [11].

Constante physico-chimique	Valeur
Forme physique (à T° ambiante)	Solide blanc pouvant se présenter sous forme de poudre écailles ou cristaux, avec une faible odeur phénolique
masse moléculaire (g/mol)	228.3
Point d'ébullition	250-252°C sous 1.7Kpa 360°C sous 101.3KPa
Point de fusion (°C)	150-157°C
Points éclair (°C)	207 à 227 °C
Limites inférieure d'Explosivités (LIE)	12 g/cm <sup>3</sup> avec oxygène inférieur à 5%
Limites supérieure d'Explosivités (LES)	Non précise
Densité liquide	1.1 à 1.2
Solubilité dans l'eau (mg/l)	120-300 à 25°C


#### **II.4. Utilisation du bisphénol A :**

Le BPA est largement utilisé dans la fabrication automobile depuis plus de 50 ans, plastique polycarbonate, résine époxy... Le polycarbonate est largement utilisé dans l'industrie du plastique et la fabrication d'un grand nombre de marchandises, y compris des conteneurs. En plus, on trouve le bisphénol A dans les produits alimentaires tels que les bouteilles d'eau réutilisables, les biberons, la vaisselle, lunettes, CD, ...

La résine époxy est principalement utilisée pour la fabrication des polymères. Un revêtement interne d'une canette, d'un bidon ou d'un amalgame dentaire qui protège l'équipement ou les objets qu'il contient. Le bisphénol A est également utilisé comme révélateur dans le papier thermique. Il existe également comme antioxydant dans la gamme des plastiques, et en tant que composant dans l'industrie automobile. On trouve également le bisphénol A dans les résines, les polyesters, les polysulfones, et dans le polyacrylate, il est impliqué dans la synthèse de retardateurs de flamme.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

**II.5. Réglementation relative au bisphénol A :**

Désignation	Produit
Nom de la substance	Bisphénol A :4 ,4-isopropylIdenediphenol
Numéro index	604-030-00-0
Classement ATP (adaptation au progrès technique)	30
Classification	Phrases des risques : - <b>R37</b> : Irritant pour les voies respiratoires - <b>R41</b> : Risque de lésions oculaires graves - <b>R43</b> : Peut causer une sensibilisation contact avec la peau - <b>R62</b> : Risque possible d'altération de fertilité(R3) - <b>R52</b> : Nocifs pour les organismes aquatiques
Etiquetage	conserver hors de la porte des enfants - en cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec l'eau et consulter un spécialiste. - porter un vêtement de protection approprié/ porte des gants appropriés. - Porter un appareil de protection des yeux /du visage. -En cas d'ingestion consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquetage. - Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de donnes sécurités.
Symbole d'indication de danger	 <p>Xn : Nocif</p> <p>SGH 05      SGH 07      SGH 08</p>

L'Union européenne a réglementé l'utilisation du bisphénol A dans les matériaux qui entrent en contact avec les aliments, conformément au règlement (UE) n° 10/2011 de la Commission européenne du 14 janvier 2011. Dans ce cadre, le bisphénol A est autorisé pour

la production de matériaux en contact avec les aliments, avec une limite de migration spécifique de 0,6 mg/kg dans les aliments [11].

### **II.6. Impact sur l'environnement :**

Une pollution avec le bisphénol A à des effets négatifs sur l'environnement. L'illustration de certaines espèces, par exemple les fulmars Boréaux et les albatros, consomment directement des déchets plastiques en les confondant par erreur avec des œufs de poisson.

Les premiers plastiques ont été trouvés dans les estuaires des oiseaux marins vers le début des années 1960. Ces déchets, en particulier provoquent une intoxication à long terme et entravent la digestion des aliments [12, 13].

### **III. Généralités sur les polysaccharides**

#### **III.1. Définition et nomenclature de polysaccharide :**

Les polysaccharides sont des matériaux incontournables. 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 distincts 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, qui connaît un engouement très important. En effet, le nombre de publications scientifiques qui s'intéresse au chitosane connaît une progression exponentielle depuis une trentaine d'années [14].

Le chitosane est un produit biodégradable et largement disponible dans notre environnement. La mise en œuvre de ce polymère naturel dans le traitement des eaux usées rend le processus plus économique et facilite la gestion des déchets liquides. Ce biomatériau est une source renouvelable, ce fait a attiré plus d'intérêt pour l'exploitation potentiel de ce type de matériau dans notre vie courante, où la protection de l'environnement joue un rôle important [15].

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>). Le chitosane est le principal élément dérivé des coquilles d'arthropodes tels que les crabes, les crevettes, les homards et les insectes, également produit de manière extracellulaire par les parois cellulaires des champignons et des algues brunes [15].

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



**Photo 1** : Crevette.



**Photo 2** : Les carabes.



**Photo 3** : Les homards.

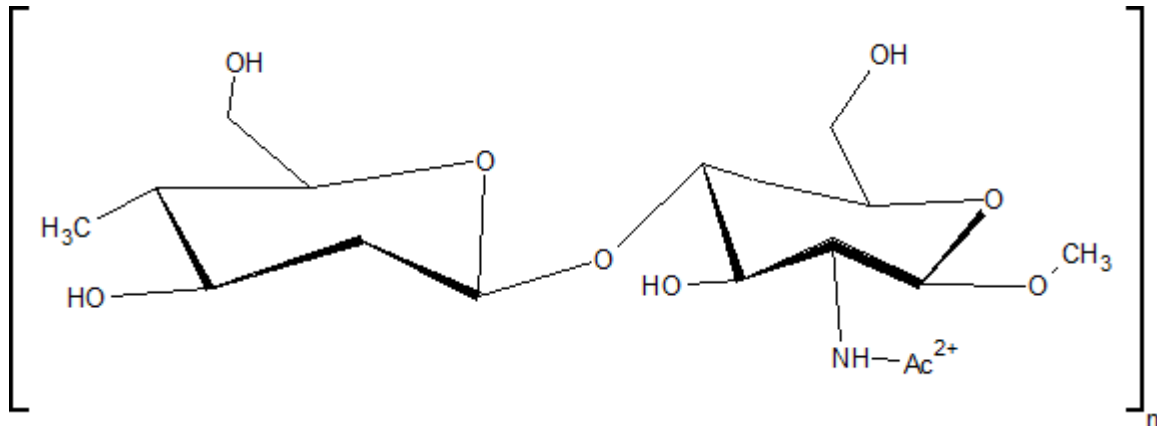
La production du chitosane est composée généralement de trois étapes :

- ❖ Déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les produits minéral.
- ❖ Déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines.
- ❖ Décoloration pour éliminer les pigments.

**III.2. Classification des polysaccharides selon leurs sources :**

**III.2.1. Polysaccharide animal : Chitosane :**

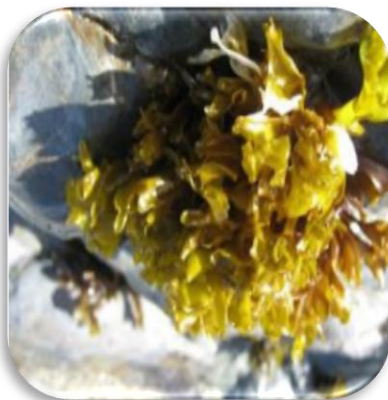
Le chitosane est un polysaccharide obtenu à partir de la chitine par désacétylation (Figure I.3) et est appelé chitosane lorsque le degré de désacétylation dépasse 50 %. Le chitosane est un polysaccharide soluble dans les milieux aqueux acides et se compose d'une distribution aléatoire de  $\beta$ -(1,4) -lié D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine [16,17].



**Figure 3 :** La synthèse de chitosane d'après la chitine.

**III.2.2. Polysaccharide végétale : les alginates**

Maintenant les alginates commerciaux ont extrait à partir d'algue brune et constitue 40 % de la matière sèche. Leurs sources extraites de hyperborea de Laminaria, pyrifera de Macrocystis, digitata de Laminaria, nodosum d'Ascophyllum, et japonica de Laminaria. La capacités de l'alginate pour former des gels poreaux en présence des cations divalents qui sont les ions calcium est très intéressant [18].



**Photo 4 :** Japonica de Laminaria.



**Photo 5 :** Hyperborea de Laminaria.

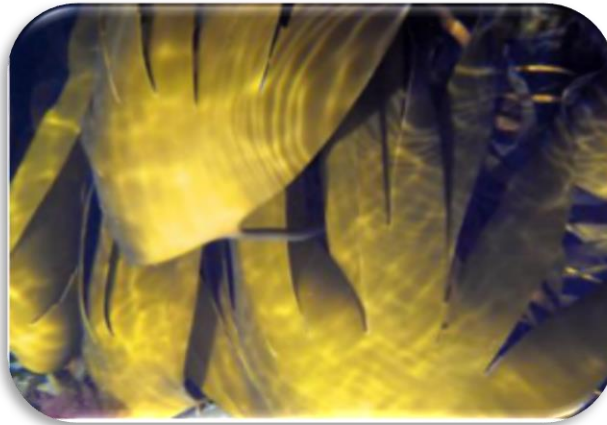
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



**Photo 6 :** Pyrifera de *Macrocystis*.



**Photo 7 :** Digitata de *Laminaria*.



**Photo 8 :** Nodosum d'Ascophyllum.

Les photos (4, 5, 6, 7, 8) Japonica de *Laminaria*, Hyperborea de *Laminaria*, Pyrifera de *Macrocystis*, Digitata de *Laminaria*, Nodosum d'Ascophyllum [19].

#### **IV. Les équilibres adsorption/désorption :**

##### **IV.1. Introduction :**

L'adsorption est un phénomène interfacial qui peut se produire entre un solide et un liquide ou un solide et un gaz. [20]

Ce phénomène à une analyse qualitative qui définit le passage d'espèce chimique d'une phase liquide vers une phase solide. Implique ça dans une toute attraction plus au moins fortes des solutés par des surfaces avec des énergies très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, la concentration de la surface influe sur l'adsorption [21].

Cette dernière permet de mesurer la disparition des espaces chimique de la phase liquide. L'adsorption est permise les phénomènes qui est certainement implique para port aux autres phénomènes de rétention [20]

L'adsorption est un traitement bien adapté pour éliminer les compose toxique qui se trouve dans notre environnement [21].

##### **IV.2. Type d'absorption :**

###### **IV.2.1. L'adsorption chimique :**

L'adsorption chimique, aussi appelée adsorption activée ou chimisorption, diffère considérablement de l'adsorption physique. Elle utilise la production de liens chimiques forts entre les composés ionisés de solutés est d'autres substance et les molécules d'adsorbant composant la surface de solide avec des énergies allant de 25 à 400 kcal/mole. [20]

Les groupements fonctionnels présents sur les surfaces des adsorbants. Environ dix fois plus de chaleur est générée pendant l'adsorption que pendant la physisorption. De plus, le processus est sélectif et souvent irréversible. En raison du fort contact entre l'adsorbant et l'adsorbat dans cette situation [21].

L'adsorption chimique besoin de haut température mis en jeu une énergie élever pour bien développe [20].

Leur caractérisions sont : [22]

- ❖ Un équilibre long à atteindre entre l'adsorbant et l'adsorbat
- ❖ Réaction Irréversible

###### **IV.2.2. L'adsorption physique :**

L'adsorption physique, aussi appelée adsorption de van der Waals par rapport aux forces attractives de nature physique, aussi est un phénomène réversible causé par l'attraction entre



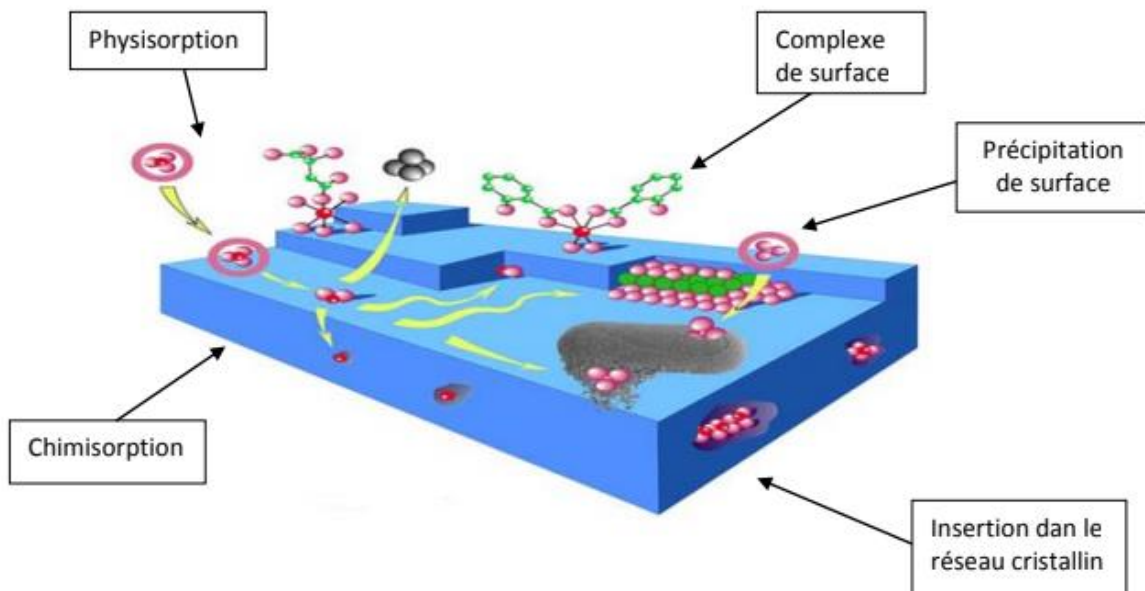
## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

les molécules du solide et la substance adsorbée de la phase fluide, C'est la diffusion de la molécule adsorbée qui contrôle ce phénomène d'adsorption.

La physisorption à température basse consiste essentiellement dans la condensation des espaces chimique sur la surface de solide [20].

Les caractéristiques d'adsorption physique sont [23] :

- ❖ Capacité d'adsorption faible température augmente.
- ❖ Chaleur d'adsorption 40KJ/mol.
- ❖ Réaction réversible relativement facile.
- ❖ Réaction rapide (dans quelque seconde).



**Figure 4** : Schéma explique les types d'adsorption [24].

### **IV.3. Facteurs influençant l'adsorption :**

Un certain nombre de facteurs physiques et chimiques peuvent influencer sur le processus d'adsorption, y compris la capacité et la cinétique de rétention d'une molécule sur un support, parmi ces facteurs

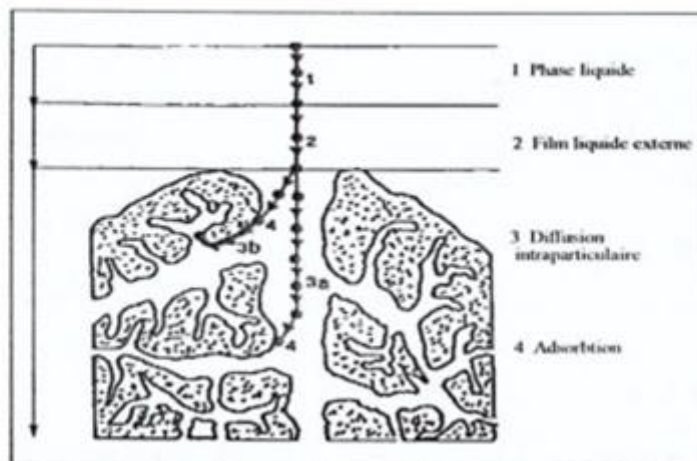
- ❖ **Structure de l'adsorbant** : par la taille de ces particules, elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En fait, plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande, ce qui augmente la capacité de rétention de l'objet.
- ❖ **Influence du pH** : les meilleurs résultats d'adsorption sont à des niveaux de pH relativement neutres. Cette propriété est particulièrement pertinente lors de l'adsorption de composés acides ou moléculaires.
- ❖ **Influence de la température** : lorsque la température monte, le phénomène de désorption prend le devant de la scène. Cependant, une adsorption n'est pas rapidement atteinte, et l'augmentation de la température rend une adsorption plus probable [25].

#### **IV.4. Mécanisme d'adsorption :**

Elle implique la transition de l'adsorption d'une phase liquide à une phase solide avec rétention sur la surface de l'adsorbant.

L'adsorption peut se décomposer en quatre étapes :

- ✓ Transfert de l'adsorbat de la solution à la surface en dehors de la limite de la couche entourant l'adsorbant.
- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la solution à travers la limite de couche sous l'impact du gradient de concentration.
- ✓ Diffusion de l'adsorbat dans la surface interne de l'adsorbant.
- ✓ Adsorption de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.



**Figure 5** : Les différentes étapes du mécanisme de l'adsorption [26].

**IV.5. Classification des isothermes d'absorption :**

- Les isothermes de type I: désigne les matériaux qui sont entièrement ou complètement non-poreux, c'est-à-dire qui ont des pores de 20Å. De diamètre. Comme le volume disponible est entièrement rempli, cette isotherme se caractérise par une adsorption monocouche ou un remplissage par saturation des micropores.
- Les isothermes de type II et III : correspondant à des solides dont les pores sont supérieurs à 500Å (présence de macropores). En raison de leurs multiples couches d'adsorption, ces courbes peuvent fonctionner.
- Les isothermes de type IV et V : correspondant à des adsorbants avec des pores dont la taille varie de 20 à 500Å (mésopore présent).
- Les isothermes de type VI : Cette forme d'isotherme représente une adsorption multicouche sur une surface non optimisée très homogène [27].

**V. Conclusion :**

Les milieux aquatiques sont impactés par de nombreux types de micropolluants. Cette étude s'intéresse à la rétention du bisphénol-A sur des biomatériaux comme le chitosane et l'alginate.

Les biomatériaux chitosane et alginate sont considérés comme des adsorbants très efficaces pour l'adsorption des polluants organiques comme le bisphénol A et cela grâce à leurs capacités d'adsorption élevée.

***CHAPITRE II :***  
***Matériels Et Méthodes***

---

### **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 l'adsorption du bisphénol A par des nanoparticules ferromagnétique. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Plusieurs tests d'adsorptions sont réalisés pour optimiser les conditions de l'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CHIT}$  tels que :

- ❖ Effet du temps de contact.
- ❖ Effet cinétique de l'adsorption du bisphénol A.
- ❖ Effet de la concentration.
- ❖ Effet du pH de la solution.
- ❖ Effet de la force ionique.
- ❖ Effet de la température.

### **II. Réactifs utilisés :**

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- ❖ Chitosane.
- ❖ Bisphénol A 50 ppm.
- ❖ Solution HCl 1M.
- ❖ Solution NaCl 1M.
- ❖ Acide chlorhydrique HCl.
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH.
- ❖ Ammoniac  $\text{NH}_3$ .
- ❖ Acide acétique.
- ❖ Glutaaldéhyde.
- ❖ Chlorure de fer (II) tétrahydraté.
- ❖ Nitrate de fer (II) hexahydraté.

**III. Appareillage :**

- ❖ pH mètre de marque CONSORT C 831 muni d'une électrode de pH combinée.
- ❖ Balance analytique.
- ❖ Plaque chauffante agitatrice.
- ❖ Thermomètre.
- ❖ Broyeur.
- ❖ Ultrasons.
- ❖ Spectrophotomètre UV-visible (Perkin-Elmer, Lambda 250 nm).
- ❖ Etuve.
- ❖ Spectroscopie infrarouge.
- ❖ Diffraction des rayons X.

**III.1. Analyse par spectroscopie FT-IR :**

L'analyse FT-IR définit les groupes fonctionnels de la surface du support.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été mise en œuvre au niveau du laboratoire de chimie inorganique et environnement.

Ce travail consiste à préparer une pastille en utilisant 1 mg d'échantillon avec 0.15 g de KBr.

L'analyse a été faite sur un intervalle de  $\lambda = 400-4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Photo 9:** La spectroscopie infrarouge.

**IV. OUTILS :**

- ❖ Erlenmeyer 500 ml.
- ❖ Eprouvette 100 ml.
- ❖ Spatule.
- ❖ Pissette.
- ❖ Pro-pipette.
- ❖ Pipette.
- ❖ Mortier et pion.
- ❖ Cristalliseur.
- ❖ Barreau magnétique.
- ❖ Fiole de jaugeée 1 L.
- ❖ Cuve en quartz.

**V. Préparation des solutions :**

**V.1. Préparation de la solution mère du bisphénol A :**

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on a introduit 0.5 g du bisphénol A .on a complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge. On a solubilisé la solution obtenue par l'ultrason (**Photo 10**).



**Photo 10:** La solution du bisphénol A.



**V.2. Préparation de l'adsorbant :**

Dans un bécher de 500 ml, on introduit 4 g de chlorure de fer(II) tétrahydraté dans 150 ml d'eau distillée, sous ultrasons (**Photo 11**).



**Photo 11** : La solution du  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dans un autre bécher de 500 ml, on introduit 16 g de nitrate de fer(II) hexahydraté dans 200 ml d'eau distillée, sous l'effet d'agitation (**Photo 12**).



**Photo 12**: La solution de  $\text{Fe}^{3+}$ .

En ajoute 5 ml d'acide chlorhydrique dans les deux bécher. Après 60 min on mélange les deux solutions qu'on a préparés et on met une ampoule à décantée qui contient 50 ml de

## MATERIELS ET METHODES

l'ammoniaque et on lance le goutte à goutte sous le mélange des deux solutions pour l'homogénéisation.

On obtient une solution noir c'est la magnétite. (**Photo 13**).



**Photo13:** La solution noire la magnétite.

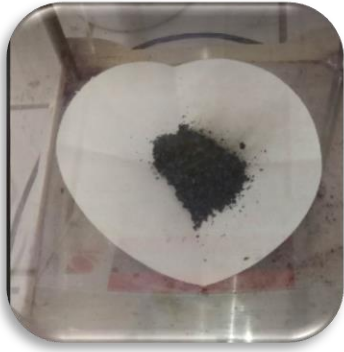
On prépare d'un autre coté une solution qui contient 1 g de chitosane avec 50 ml de l'eau distillée avec 10 ml de l'acide acétique et on met le mélange sous agitation avec chauffage. On mélange les trois solutions et on observe deux phase, on enlève la première phase qui est l'ammoniaque, on fait deux fois le rinçage avec 300 ml de l'eau distillée. Après on ajoute 10 ml de Glutaaldéhyde et on fait l'agitation pendant 4 h. après on rince pour la troisième fois avec 300 ml de l'eau distillée (**Photo 14**).



**Photo 14:** La solution après rinçage

## MATERIELS ET METHODES

Mettre la solution dans l'étuve à 70° pendant 24 h (**Photo 15 et 16**).



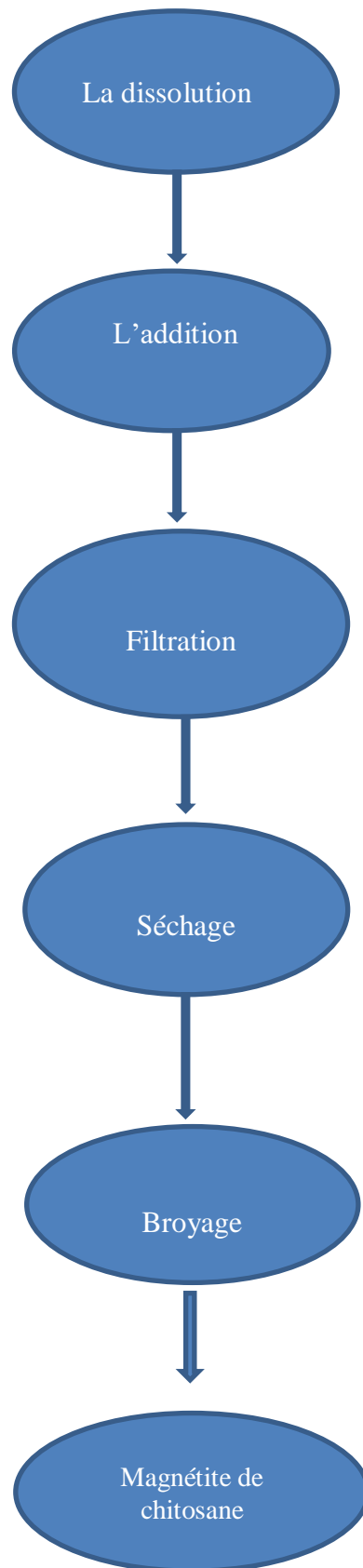
**Photo 15:** La solution après séchage.



**Photo 16:** La solution avant

Les étapes de préparation du biomatériau à base chitosane sont schématisées dans la **Figure 6:**

## MATERIELS ET METHODES



**Figure 6:** Organigramme de la synthèse de l'adsorbant Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT.

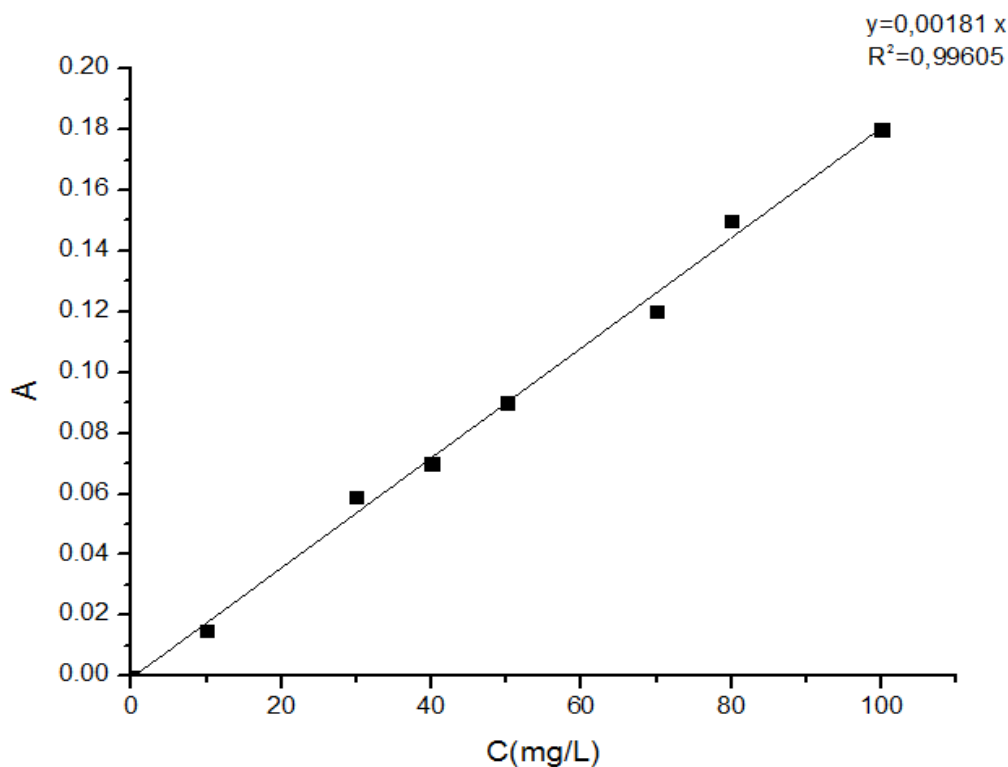
**VI. La courbe d'étalonnage :**

On prépare une solution 100 ppm de 10 ml, faire un prélèvement 10 fois dans 10 tubes de différentes concentration (10 20 30 40 50 60 70 80 90 100).

**Tableau 1** : Les valeurs de la courbe d'étalonnage de bisphénol A.

C (ppm)	20	30	40	50	60	80	100
A	0.028	0.039	0.051	0.064	0.094	0.097	0.162

L'adsorption des échantillons est mesurée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda = 276$  nm.



**Figure 7** : Courbe d'étalonnage de bisphénol A.

**VII. L'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane :**

L'adsorption du bisphénol A est réalisée dans les erlenmeyers de 100 ml. Une solution de volume de 100 ml et de concentration 50 ppm est mise en contact avec environ 0.025g de la magnétite de chitosane suivie sous des conditions fixées de concentration et pH initial,

## MATERIELS ET METHODES

temps d'agitation, et température. A la fin de chaque test d'adsorption, la solution est analysée par spectrophotométrie UV-Visible [200-400 nm].

L'adsorption du bisphénol A est optimisée en étudiant l'influence du paramètre opératoire suivant :

L'effet du temps du contact est étudié sur un mélange de 100 ml d'une solution de bisphénol A de concentration 50 ppm avec environ 0.025 g de la magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  et de soumettre le mélange à une forte agitation de 250 rpm pendant différents 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 bisphénol A de concentration 50 ppm à 1000 ppm.

L'effet du pH initial du bisphénol A est également suivi à différentes valeurs de pH. Ce dernier est ajusté par l'ajout de solution concentrée HCl 1M ou de NaOH 1M.

L'effet de la force ionique est suivi par l'ajout de sel, à la solution de bisphénol A avec des quantités de 1, 5, 10, 15, 20, 25g du sel NaCl.

L'effet de la température est réalisé en suivant l'adsorption du bisphénol A sous agitation, à différentes températures 18, 33, 45, 55, 65, 75°C.

### **VIII. L'analyse du bisphénol A :**

L'analyse de solution de bisphénol A est suivie par des prélèvements réguliers de (500  $\mu$ L), l'adsorption est contrôlée par spectrophotométrie d'UV-Visible à  $\lambda_{max}=276$  nm pour le bisphénol A. La concentration de bisphénol A est déterminée par translation sur la courbe d'étalonnage.

***CHAPITRE III :***  
***Résultats Et***  
***Discussions***

---

**I. Introduction :**

La recherche des conditions physiques et chimiques optimal pour l'utilisation du biomatériau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT nous a amenées à faire une étude d'optimisation pour voir les effets des paramètres pH , le temps de contact, la concentration du bisphénol A , la température, la force ionique et la modélisation cinétique de pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

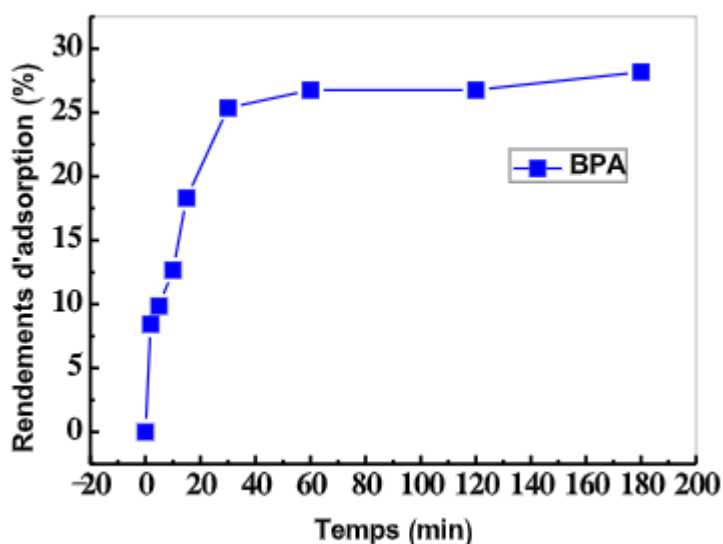
**II. Effet du temps de contact :**

Il est nécessaire d'obtenir le temps après avoir atteint l'équilibre d'adsorption, le but de déterminer les différents points qui composent l'isotherme ainsi que sa nature et puisque l'adsorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle du facteur limitant.

La **figure 8** montre respectivement l'évolution du rendement d'adsorption de bisphénol A en fonction du temps ; lorsque le temps d'agitation, varie de 0 min à 180 min (**figure 8**). On remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 mn. A l'équilibre le rendement d'adsorption est de 25 %.

Le résultat obtenu montre que la cinétique d'adsorption passe par deux phases une première phase rapide et une deuxième phase lente.

Ce résultat montre qu'il y'a une grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début du contact entre les deux phases et stabilisée par le temps fur et à mesure l'adsorption de bisphénol A.



**Figure 8:** Effet du temps de contact de l'adsorption du bisphénol A par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT ; Concentration initial= 50 ppm, m=0.025 g, V<sub>sol</sub>=100 ml, vitesse d'agitation= 250 rpm.



**III. Effet cinétique de l'adsorption du bisphénol A :**

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

- ❖ La forme linéaire de modèles cinétiques du pseudo-premier ordre :  $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$  [28]

- ❖ La forme linéaire de modèles cinétique du pseudo-second ordre :

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad [29]$$

Où  $K_1$  : constante cinétique de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>),

$K_2$  : constante cinétique de pseudo second ordre (g/mg. min).

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

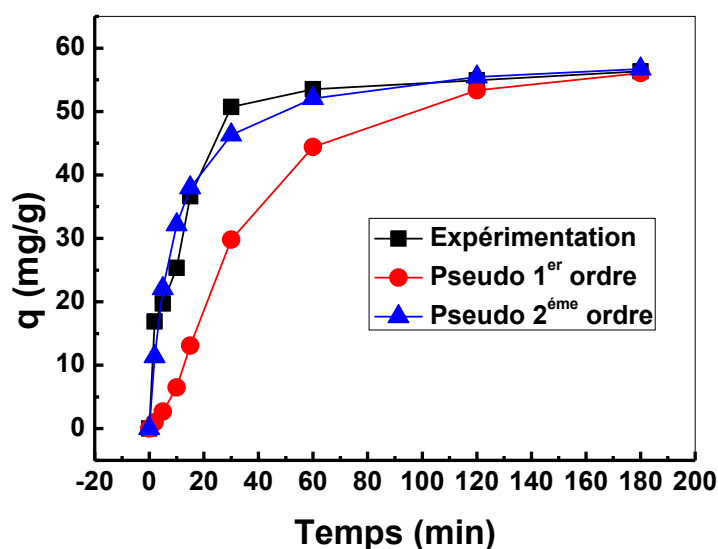
$q_e$  : capacité d'adsorption a l'équilibre (mg/g d'adsorbant),

t : temps (min).

**III.1. Modèle du pseudo-premier ordre :**

La **figure 9** représente le trace de la capacité d'adsorption du bisphénol A du pseudo-premier ordre par la magnétite de chitosane en fonction du temps.

On voit 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 2**). Ce résultat montre que le modèle du pseudo-premier ordre n'est pas compatible.



**Figure 9:** Modèle du pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  ; Concentration initial du bisphénol A =50 ppm;  $m=0.025$  g ;  $V_{sol}=100$ ml ; vitesse d'agitation=250 rpm ;  $T=20$  °C.

### III.2. Modèle du pseudo deuxième ordre :

La **figure 9** présente aussi les données expérimentales de modèle pseudo second ordre avec ceux attendus. Les coefficients de corrélation ( $R=0.96$ ) sont égaux et très satisfaisants à 0,999 pour l'adsorbat BPA. La capacité de rétention calculée (théorique) ( $q_e = 59.38$  mg/g) est très proche à celle déterminer expérimentalement ( $q_e=56.33$ mg/g) pour bisphénol A.

Les résultats expérimentaux et théoriques sont résumés dans le **tableau 3** A la fin on observe que la cinétique d'adsorption de cette adsorbat BPA par l'adsorbant  $Fe_3O_4/CHIT$  et compatible avec la cinétique de pseudo second ordre.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

**Tableau 3:** Données expérimentales d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosane.

Modèle	Paramètres	BPA
Pseudo-premier ordre	q (cal.)	30.55
	q (exp.)	56.33
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.029
	R <sup>2</sup>	0.86
Pseudo-second ordre	q (cal.)	59.38
	q (exp.)	56.33
	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0.002
	R <sup>2</sup>	0.99

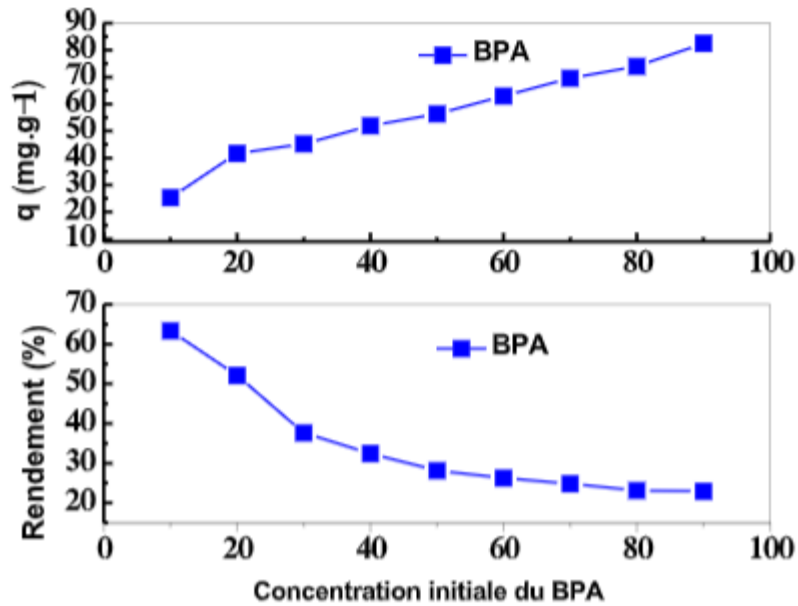
#### **IV. Effet de concentration initial du bisphénol A :**

La concentration initiale, est un facteur qui influe grandement affecté sur l'adsorption de bisphénol A. Dans cette partie dans notre recherche, nous avons réalisée des tests d'adsorption de bisphénol A, par la magnétite du chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT à base de chitosane, à différentes concentrations comprises entre (50 ppm et 1000 ppm) les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 11**.

Le processus d'adsorption est très influencé par la concentration initiale de bisphénol A. L'augmentation de cette dernière engendre une élévation de la capacité d'adsorption de bisphénol A.

D'après la **figure 11**, nous remarquons que les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de bisphénol A et cette augmentation est régulière jusqu'à l'apparition d'une saturation. Nous expliquons ce phénomène par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre magnétite de chitosane.

La variation du rendement d'adsorption du BPA en fonction de la concentration initiale sur la magnétite de chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT **figure 11** ; explique que la quantité du bisphénol A dans la solution est très forte par rapport à la quantité d'adsorbant. On conclure que si la concentration du bisphénol A est grande donne un rendement faible.



**Figure 11** : Effet de concentration initial sur la capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption du bisphénol A par la magnétite du chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT ; m=0.025 g, V<sub>sol</sub>=100 ml, la vitesse d'agitation=250 rpm.

#### **IV.1. Isotherme de Freundlich et Langmuir :**

Dans cette recherche, l'adsorption est testée avec deux modèles : l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. Le modèle d'adsorption de Freundlich est obtenu par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad [30]$$

Avec :

C<sub>e</sub>(mg/L) : la concentration de l'équilibre du bisphénol A.

K<sub>F</sub>(L/mol) : la constante d'adsorption de Freundlich.

n : le coefficient de la capacité de l'intensité de l'adsorption.

Le modèle de Langmuir est basé sur la supposition de la formation d'une monocouche de notre adsorbant la magnétite du chitosane sur le solide **Figure 12**.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

La formule linéaire de ce modèle est donnée par l'expression suivante :

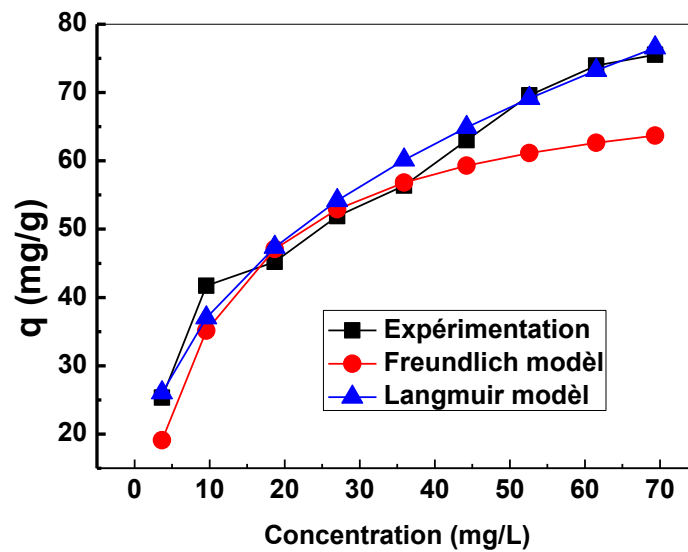
$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad [31]$$

Avec :

$q_m$  (mg/g) : la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant.

$K_L$  (L/mol) : 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  $C_e$ .



**Figure 12:** Effet de concentration sur la capacité d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  ;  $m=0.025g$ ,  $V_{sol}=100$  ml, vitesse d'agitation = 250 rpm,  $T= 20^\circ C$ .

Le processus de rétention est très influencé par la concentration en bisphénol A. on observe dans la **figure 12** que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bisphénol A jusqu'à l'apparition d'un plateau indiquant une saturation. Ce qui explique, l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre adsorbant. La capacité de rétention maximale  $q_{max}=62$  mg/g et atteint à la concentration initiale en bisphénol A 100 ppm.

Le modèle de Langmuir est adéquat avec les résultats de la **Tableau 4**.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

**Tableau 4 :** Paramètre calculées de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich.

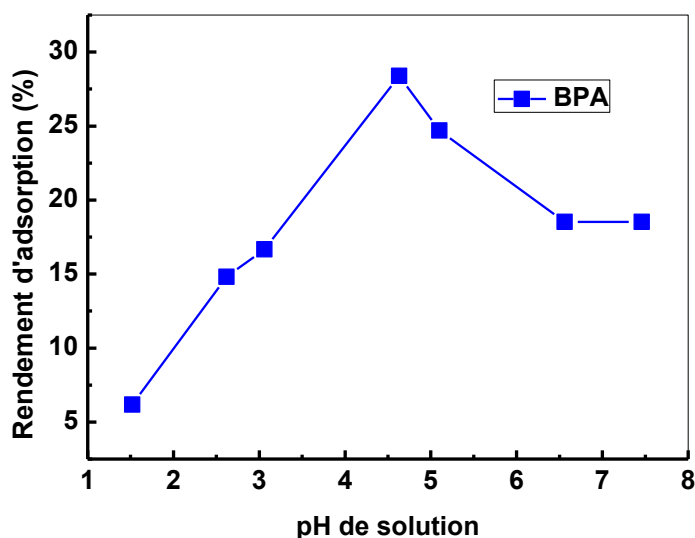
Models	Parameters	4-chlorophénol
Langmuir model	$K_L$	0.0076
	$q_m$	90.52
	$q_{m(\text{théo})}$	92.42
	$R^2$	0.98
Freundlich model	$K_F$	16.18
	$n$	2.73
	$R$	0.96

### **V. Effet du pH de la solution :**

Le pH (acidités ou basicité), joue un rôle très important sur l'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane, en effet, le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels (adsorbant) accessible de la magnétite de chitosane ainsi que sur la nature des espèces présentent en solution (adsorbat) à un pH donné.

L'étude de l'effet du pH initial d'adsorption du bisphénol A a été réalisée en variant le pH de 1,5 à 7.5 par l'ajout soit d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M ou de la base hydroxy de sodium NaOH 1M. **Figure 13**, montre l'évolution du rendement d'adsorption du bisphénol A en fonction du pH.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS



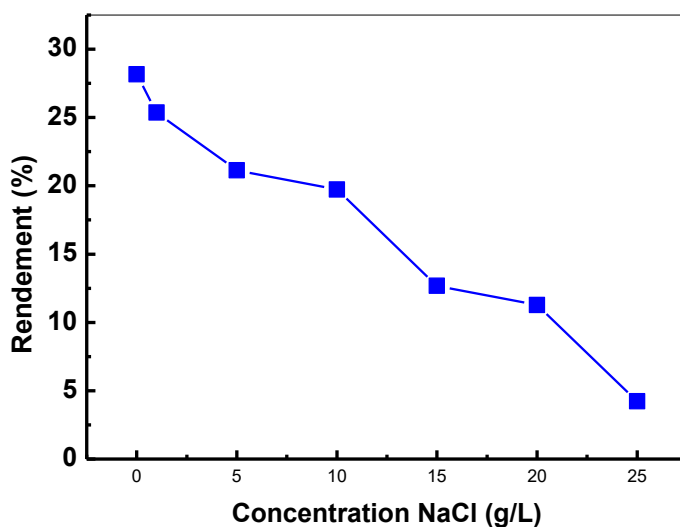
**Figure 13:** Effet du pH sur le rendement d'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane ; Concentration initial= 50 ppm,  $m=0.025$  g,  $V_{sol}=100$ ml, Vitesse d'agitation =250 rpm.

Lorsque le milieu est acide  $pH \leq 4.75$  les sites d'adsorption des composés chimiques sont saturés par les protons, donc il y a une compétition d'adsorption entre les protons et les substrats étudiés, ce qui donne le rendement d'adsorption est faible. Lorsque le pH est supérieur à 5, on est proche du point isoélectrique du chitosane et la **figure 13** montre que le rendement d'adsorption est faible. Le pH optimal d'adsorption est faible. Le pH optimal d'adsorption coïncidé entre 3.5 et 5.

### VI. Effet de la force ionique :

L'adsorption à partir d'une solution réelle de bisphénol A est souvent influencée par la présence d'éléments interférents. La majorité de cet élément résulte des traitements acides et basique, et sont des sels d'acides et de bases fortes, tel que chlorure de sodium NaCl. L'effet de la force ionique sur l'adsorption du bisphénol A est étudié en utilisant le sel chlorure de sodium NaCl à des concentrations qui varient de 1 à 25g/l. Les résultats qu'on a obtenus sont présentés dans la **figure 14** suivante:

## RESULTATS ET DISCUSSIONS



**Figure 14** : Effet de la force ionique sur le rendement de sorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane ; Concentration initiale = 50 ppm,  $m = 0.025$  g,  $V_{sol} = 100$  ml, Vitesse d'agitation = 250 rpm

L'effet négatif de la présence de ce sel peut être expliqué par une compétition entre les ions  $Na^+$  et le bisphénol A et à une éventuelle adsorption de  $Na^+$  sur le bio-polymère le rendement l'adsorption légèrement faible. Les résultats présentés dans cette figure montrent que le rendement d'adsorption, ainsi que la capacité de rétention du bisphénol A diminuent avec l'augmentation de la concentration en NaCl dans l'intervalle.

Cette élévation est due à une compétition de solubilité entre bisphénol A et le sel, ce qui conduit à la transmission du substrat vers la phase solide et par conséquent l'augmentation de l'adsorption de bisphénol A.

### **VII. Effet de la température :**

L'étude de l'effet de la température sur le processus d'adsorption est une recherche importante pour diminuer l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité.

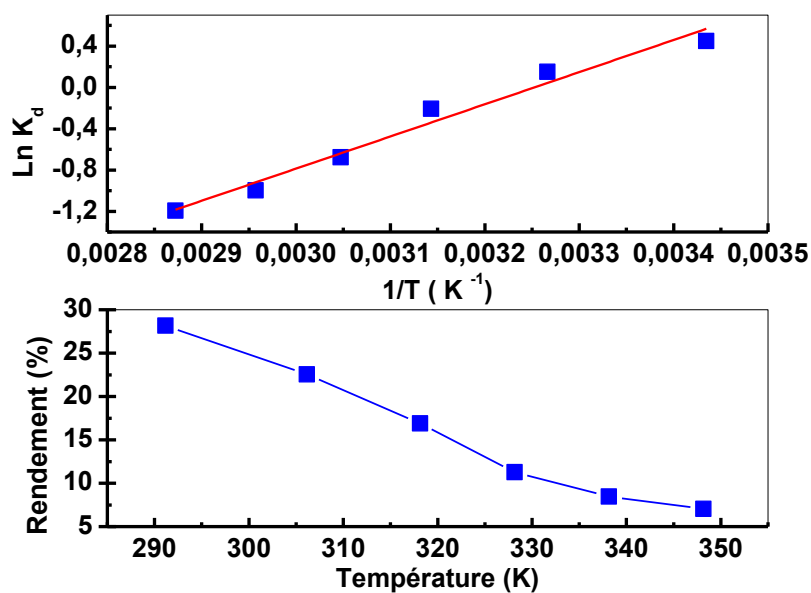
Cette recherche est réalisée en effectuant l'adsorbant  $Fe_3O_4/CHIT$  aux températures 18, 33, 45, 55, 65, 75°C. Dans un bain-marie et sur un agitateur avec un barreau magnétique plus thermomètre pour suivre la température. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau(5)** et la **figure 15**.

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

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e m} \quad [32]$$



## RESULTATS ET DISCUSSIONS



**Figure 15** : Effet de température sur l'adsorption de BPA par la magnétite de chitosane ; Concentration initiale = 50 ppm,  $W = 0.050 \text{ g}$ ,  $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$ , Vitesse d'agitation = 250 rpm

D'après les résultats des paramètres thermodynamiques d'adsorption du BPA qui sont mentionnés dans le **tableau 5** on constate que :

La valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H$  montre le caractère exothermique de l'adsorption. Les valeurs négatives des enthalpies libre  $\Delta G$  montrent que l'adsorption du bisphénol A est un processus spontané. La valeur négative de l'entropie  $\Delta S$  indique la diminution du désordre dans le milieu par la formation de complexes plus stable dans la phase solide la magnétite de chitosane  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CHIT}$ .

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

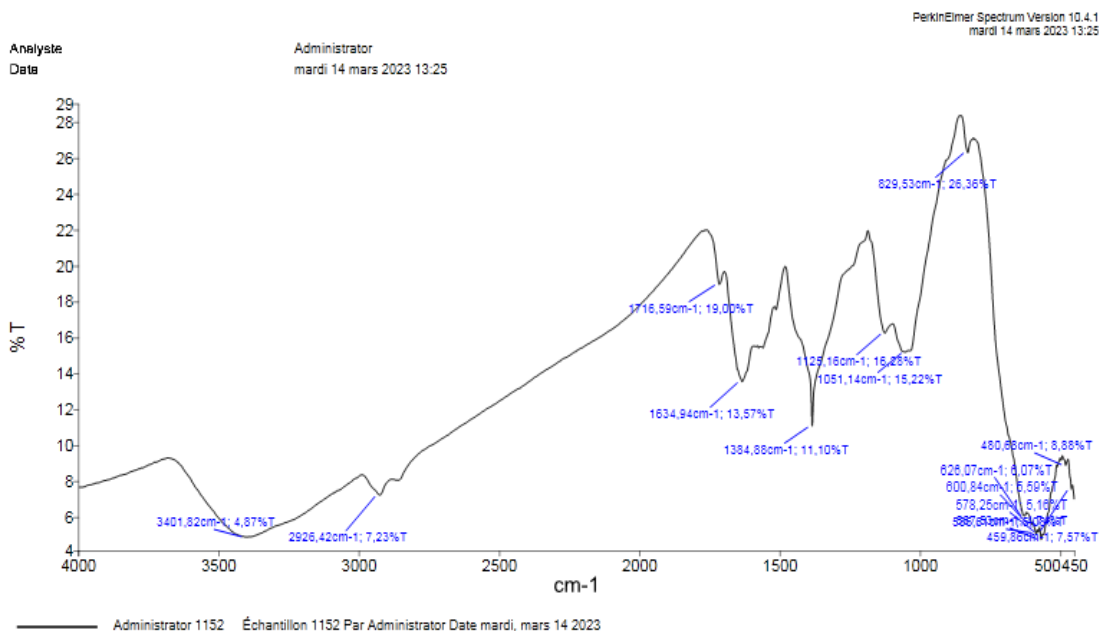
**Tableau 5:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bisphénol A.

$R^2 = 0.97$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)					
			291 K	306 K	318 K	328 K	338 K	348 K
		<b>- 25.888</b>	<b>- 84.203</b>	<b>-1.37</b>	<b>-0.11</b>	<b>0.90</b>	<b>1.74</b>	<b>2.58</b>

### VIII. Analyse par spectroscopie FT-IR :

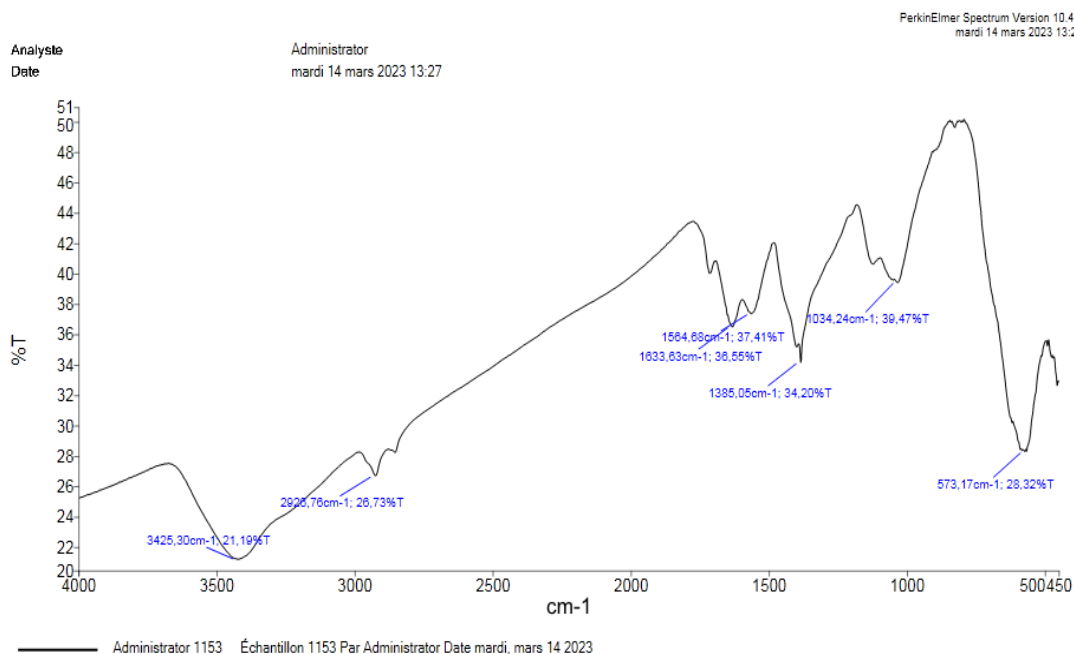
L'analyse FT-IR donne un spectre pour déterminer le groupe fonctionnel des composés chimiques.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été mise en œuvre au niveau du laboratoire de chimie inorganique et environnement en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer.



**Figure 15 :** Spectre d'FT-IR de la  $Fe_3O_4$  /CHIT après l'adsorption du bisphénol A.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS



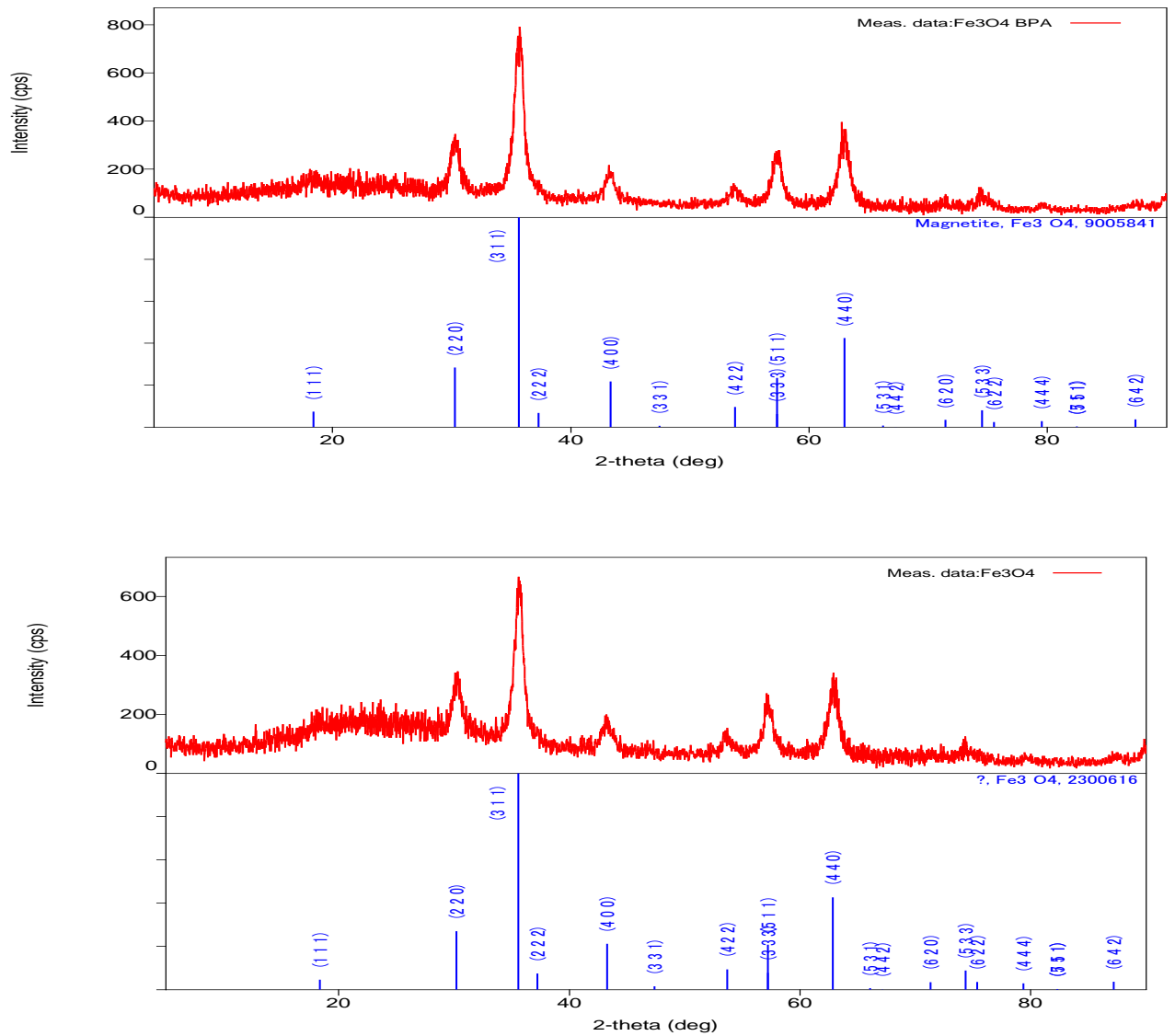
**Figure 16** : Spectre d'FT-IR de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT avant l'adsorption du bisphénol A.

Figure 15 et 16 montrent qu'on a la combinaison Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT, avant et après l'adsorption du bisphénol A été évaluée à l'aide de la spectroscopie FT-IR et les deux spectres FT-IR sont représentés dans la **figure 15**. Les bandes proéminentes à 1572 cm<sup>-1</sup> et 1410 cm<sup>-1</sup> dans les deux spectres FT-IR correspondent à la bande amine (-NH<sub>2</sub>) et groupement -CH<sub>2</sub>, respectivement. Les bandes d'adsorption à 1633 cm<sup>-1</sup> et 1073 cm<sup>-1</sup> correspondent à -OH primaire et N-H élongation vibration. Les bandes, entre 2922 cm<sup>-1</sup> et 2876 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la secondaire N-H et C-H élongation, respectivement. Les bandes d'adsorption entre 1457 cm<sup>-1</sup> et 1319 cm<sup>-1</sup> correspondent à la bande N-H déformation dans les groupes amines et acétamide.

La grande bande de 1300 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au groupe C-O élongation vibration. La bande 580 cm<sup>-1</sup> est caractérisée pour le groupement Fe-O de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticules. En particulier les bandes caractéristiques à 2928 cm<sup>-1</sup> et 2872 cm<sup>-1</sup>, attribuées à la vibration de N-H et les bandes à 1457 cm<sup>-1</sup> et 1319 cm<sup>-1</sup> attribuées à N-H vibration de flexion.

**IV. Analyse diffraction des rayons X :**

Les figures 17 et 18 montrent respectivement les diffractogrammes de la magnétique de chitosane après et avant l'adsorption du bisphénol a.



**Figure 17 :** Spectre DRX de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT avant et après l'adsorption du bisphénol A.

La magnétite chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT présente avec 6 pics caractéristiques observés dans le tableau suivants :

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Pics caractéristique</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>La distance réticulaire</b>
(220)	18.2	4.88
(331)	30.21	2.956
(400)	35.70	2.5132
(422)	43.35	2.086
(511)	63.00	1.4742
(440)	74.32	1.2753

**Tableau 6 :** les pics caractéristique de la magnétite du chitosane avec bisphénol A.

On remarque que ces pics caractéristiques correspondent à la forme cristallin de la magnétite.

## *Conclusion générale*

---

## CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la pollution de L'eau contaminée avec de bisphénol A, il a pour objectif de tester le biomatériau magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  pour l'adsorption de polluant bisphénol A.

En essayant dans notre travail de purifier l'eau qui contenait le bisphénol A et notre résultat qu'on a réalisé est très satisfaisant.

Le matériau magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$ . Est considéré comme une substance chimique très efficace pour l'adsorption de polluant bisphénol A grâce à leur capacité d'adsorption qui est élevée.

Notre résultat de rendement d'adsorption qu'on a obtenu avec du biomatériau magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  est de 30 % pour le bisphénol A ce dernier est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : la vitesse d'agitation = 250 rpm, température = 20 °C, la quantité d'adsorbant  $Fe_3O_4/CHIT$  = 0.025 g, le temps de contact = 180 min.

Pour la conclusion on peut dire que la magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  était un adsorbant moyen pour le bisphénol A. L'adsorption du bisphénol A par la magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  est favorisée en milieu relativement neutre de pH=4.75 où on a obtenu un rendement d'adsorption de 30% pour le bisphénol A.

Pour l'effet de concentration, on a comme résultats pour une concentration élevée de l'initial du bisphénol A de 1000 ppm. L'étude thermodynamique est exothermique de l'adsorption et l'étude cinétique montre que l'adsorption d'adsorbats sur la magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  est représentée par une cinétique du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation  $R=0.999$ .

La capacité d'adsorption diminue à des concentrations élevées en sel Na Cl pour le bisphénol A. Donc on dit que l'efficacité d'adsorbant magnétite de chitosane  $Fe_3O_4/CHIT$  est la même dans le milieu salin.

*Reference  
bibliographique*

---



## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Guergour Saida, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Mémoire de magister, (2014).
- 2] Daffri Amel, Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine, Université Mentouri constantine, Mémoire de magister, (2008).
- [3] Soror Wahiba, Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bourdj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA, Université Mohamed El Bachir Ibrahim, Mémoire de magister, (2012).
- [4] TYL RW, MYERS CB, MARR MC, THOMAS BF, KEIMOWITZ AR, et coll. Three-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A in CD Sprague–Dawley rats. *Toxicol Sci* 2002, 68 :121-146.
- [5] BIEDERMANN, S., TSCHUDIN, P. & GROB, K. 2010. Transfer of bisphenol A from thermal printer paper to the skin. *Anal Bioanal Chem*, 398, 571-6.
- [6] LOGANATHAN, S. N. & KANNAN, K. 2011. Occurrence of bisphenol A in indoor dust from two locations in the eastern United States and implications for human exposures. *Arch Environ Contam Toxicol*, 61, 68-73.
- [7] CALAFAT, A. M., YE, X., WONG, L. Y., REIDY, J. A. & NEEDHAM, L. L. 2008. Exposure of the U.S. population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003-2004. *Environ Health Perspect*, 116, 39-44.
- [8] TOPPARI, J., LARSEN, J. C., CHRISTIANSEN, P., GIWERCMAN, A., GRANDJEAN, P., GUILLETTE, L. J., JR., JEGOU, B., JENSEN, T. K., JOUANNET, P., KEIDING, N., LEFFERS, H., MCLACHLAN, J. A., MEYER, O., MULLER, J., RAJPERT-DE MEYTS, E., SCHEIKE, T., SHARPE, R., SUMPTER, J. & SKAKKEBAEK, N. E. 1996. Male reproductive health and environmental xenoestrogens. *Environ Health Perspect*, 104 Suppl 4, 741-803.
- [9] DELBES, G., LEVACHER, C. & HABERT, R. 2006. Estrogen effects on fetal and neonatal testicular development. *Reproduction*, 132, 527-38.
- [10] VANDENBERG, L. N., CHAHOUD, I., HEINDEL, J. J., PADMANABHAN, V., PAUMGARTEN, F. J. & SCHOENFELDER, G. 2010. Urinary, circulating, and

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A. *Environ Health Perspect*, 118, 1055-70.

[11] ANSES (2011a) Dossier de presse : effets sanitaires et usages du Bisphénol A. Disponible à l'adresse : <https://www.anses.fr/fr/content/bisph%C3%A9nol> [consulté le 23 septembre 2015].

[12] Ryan, P.G. (1988), « Intraspecific Variation in Plastic Ingestion by Seabirds and the Flux of Plastic Through Seabird Populations, University of California Press, Vol. 90, n°2, pp. 446-452. doi:10.2307/1368572.

[13] Collignon, A., Hecq, J.H., Galgani, F., Collard, F., Goffart, A. (2014), « Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica) », *Marine pollution bulletin*, Vol. 79, n°1, pp. 293-298. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.023.

[14] 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

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

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

[17] 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.

[18] 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.

[19] Aïssa 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.

[20]. Sivashankari, P. R.; Prabakaran, M. 5 - Deacetylation Modification Techniques of Chitin and Chitosan. In *Chitosan Based Biomaterials Volume 1*; Jennings, J. A., Bumgardner, J. D., Eds.; Woodhead Publishing, 2017; pp 117–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100230-8.00005-4>.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [21] Thomas Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales, Thèse, Université d'Orléans, 2015.
- [22] Moore D. M and Reynolds R. C. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition, Oxford University Press.
- [24] Magali S.(2007).« Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.France.
- [25] 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.
- [26] Guesmia Cherifa Yasmine, Etude De La Cinétique De L'adsorption Du Vert De Malachite Sur Un Adsorbant A Base De Grains De Citrouille, Université Badji Mokhtar-Annaba, (Algerie), Mémoire de magister, (2017).
- [27] Abdulhadi Aljawish, Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par décomposés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, L'université De Lorraine, p 37, 2013.
- [28] Lagergren, Zur théorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, K.Sven. vetensk. akad.handle 24(1898), p 1-39.
- [29] Y.S.Ho, G.Mekay, Pseudo second order model for sorption processes, Process Biochem.34 (1999), p 451-465.
- [30] Y.Tang, M.Che, Y.Hao, High efficient removal of Pb (II) by aminofunctionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles, Chem.Eng.J.191 (2012), p104-111.

## REFERENCÉ BIBLIOGRAPHIQUE

### Résumé :

Dans ce travail nous avons appliqué le phénomène d'adsorption sur le bisphénol A par le biomatériau magnétite de chitosane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT.

L'adsorption est bien réussie avec le modèle cinétique de pseudo seconde ordre et pour l'isotherme de Langmuir c'est deux phénomènes appliqués pour l'évaluation d'adsorption pour l'adsorbant Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT.

Les paramètres thermodynamiques qu'on a réalisés indiquent que le processus d'adsorption est exothermique et spontanée.

**Les mots-clé :** adsorption, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT, bisphénol A

### Abstract :

In this work we applied the phenomenon of adsorption on bisphenol A by the biomaterial magnetite of chitosan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT.

Adsorption is successful with the second order pseudo kinetic model and for the Langmuir isotherm it is two phenomena applied for the adsorption evaluation for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT adsorbent.

The thermodynamic parameters achieved indicate that the adsorption process is exothermic and spontaneous.

**Keywords :** adsorption, bisphenol A, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT ,

### تلخيص

في هذا العمل طبقنا ظاهرة الامتزاز على البيسفينول A بواسطة المغنيتيت المادي الحيوي Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT الكيتوزان. الامتزاز ناجح من النموذج الحركي الزائف من الرتبة الثانية وبالنسبة لإيزوثرم لانغموير فهو ظاهران مطبقان لتقييم الامتزاز لامتزاز Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CHIT. تشير البارامترات الديناميكية الحرارية التي تم تحقيقها إلى أن عملية الامتزاز طاردة للحرارة وعفوية.

الكلمات المفتاحية : امتزاز , الكيتوزان/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , البيسفينول A