

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Elimination des polluants pharmaceutiques par bio-
adsorbant (grain de ricin)**

Présenté par :

TEBBAL Meriem

KHALFAOUI Maroua

Encadré par :

M^{me} ALLEL Nora

Mr CHABANE Ahmed

Année universitaire 2022/2023

Résumé

L'objectif de cette étude consiste à l'extraction de l'huile de ricin et l'utilisation des restes comme un bio-adsorbant de quelques polluants issus de l'industrie pharmaceutique tels que : le paracétamol, l'amoxicilline et le polluant organique bleu de méthylène.

Le charbon actif a été utilisé pour l'adsorption d'un mélange binaire (paracétamol-diclofénac). Les meilleures rétentions ont été obtenues à pH=11 pour le bio-adsorbant (grain de Ricin) et à pH=9 pour le Charbon actif.

La quantité adsorbée est de 813.12 mg/g à rendement égal 67.76 % pour le bio-adsorbant et elle est de 830.31 mg/g à rendement 53.28 % pour le charbon actif.

Nous avons obtenu une meilleure performance du bio-adsorbant avec le bleu de méthylène.

Mots clés : adsorption, polluants pharmaceutiques, grain de ricin, bleu de méthylène

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو استخراج زيت الخروع واستخدام البقايا كمتص حيوي لبعض الملوثات من صناعة الأدوية مثل: الباراسيتامول والأموكسيسيلين والملوث العضوي الميثيلين الأزرق.

واستخدمنا الفحم النشط لامتصاص خليط ثنائي من للأدوية مثل: باراسيتامول مع ديكلوفيناك. تم الحصول على أفضل النتائج عند الاس الهيدروجيني = 11 للممتص الحيوي (بذور الخروع) وعند الاس الهيدروجيني = 9 للفحم المنشط.

وكانت الكمية الممتصة 813.12مغ/غ عند العائد 67.76 % بالنسبة للممتص الحيوي و830.31مغ/غ عند العائد 53.28 % بالنسبة للفحم النشط.

في الأخير تحصلنا على أحسن أداء للممتص الحيوي مع الميثيلين الأزرق.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، ملوثات صيدلانية، بذور الخروع، الميثيلين الأزرق.

Summary

The objective of this study is to extract castor oil and use the remains as a bio-adsorbent of some pollutants from the pharmaceutical industry such as: paracetamol, amoxicillin and blue organic methylene pollutant.

Activated charcoal was used for the adsorption of a binary mixture (paracetamol-diclofenac). The best retentions were obtained at pH=11 for bio-adsorbent (castor seed) and at pH=9 for activated charcoal.

The adsorbed amount is 813.12 mg/g at a yield equal to 67.76% for the bio-adsorbent and 830.31 mg/g at a yield of 53.28% for the activated charcoal.

We obtained a better performance of the bio-adsorbent with methylene blue.

Key word: adsorption, pharmaceutical pollutants, castor seed, methylene blue

Remerciements

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

« Louange à Allah le tout puissant, qui nous a permis de voir ce jour tant attendu ».

À l'issue de ce travail, nous tenons à remercier d'abord Allah de nous avoir donné durant toute la période d'étude, la volonté, ainsi que la conscience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à adresser toutes nos gratitudee et nos sincères remerciements à notre co-promoteur Monsieur **Chabane Ahmed**, pour le choix du thème, ses précieuses recommandations et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également à notre promotrice Madame **Allel Nora**, de nous avoir encadrer, bien aiguiller et conseiller sur la pertinence du sujet.

Nous adressons particulièrement nos sincères remerciements à madame **Zermane Faiza** pour la validation du thème, ses encouragements, et ses précieux conseils.

Nos vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de SAIDAL de Médéa.

Enfin, on voudrait présenter nos sincères remerciements aux membres de juré qui ont pris la peine d'évaluer ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes chers parents en reconnaissance de tous leurs sacrifices consentis pour leur éducation et ma formation le long de ma vie.

À mes frères, pour leur appui et leur encouragement permanent.

À tous les membres de ma famille, qui ont toujours marqué leur soutien.

À mon amie **Imane**, qui m'a toujours soutenu, et jamais un simple merci ne suffira à lui témoigner ma reconnaissance.

À tous mes enseignants qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

À tous mes amis et ceux qui me sont chers et qui j'ai involontairement omis de citer.

MERIEM

Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire. Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère et qui m'a protégé pendant toute ma vie que je devienne ce que je suis.

A mon père que Dieu le protège, qui m'a tant aidé et encouragé.

A ma chère sœur : Safaa

A mes chers frères : Riad et Abd elrahim

A mon fiancé : Abd elwahab

A Toute ma famille et mes amis.

Maroua

Liste des figures :

Figure II.1 : La plante de ricin-----	9
FigureII.2 : Situation géographique de la culture du Ricin en Algérie sous le colonialisme Français-----	10
Figure II.3 : Les grains de Ricins-----	11
Figure II.4 : Les différentes transformations chimiques possibles de l'huile de ricin-----	13
Figure III.1 : Préparation du bio-adsorbant-----	20
Figure III.2 : Détermination de lambda max du paracétamol-----	21
Figure III.3 : Détermination de lambda max du diclofénac-----	21
Figure III.4 : Préparation des solutions d'Amoxicilline-----	22
Figure III.5 : Schéma représentant l'expérience-----	23
Figure III.6 : Préparation des solutions de B.M-----	27
Figure IV.1 : La courbe d'étalonnage d'Amoxicilline-----	31
Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage du Paracétamol-----	31
Figure IV.3 : La courbe d'étalonnage du B.M-----	32
Figure IV.4 : La courbe d'étalonnage du diclofénac-----	32
Figure IV.5 : Effet de la concentration du B.M sur l'adsorption-----	33
Figure IV.6 : Effet de la quantité d'adsorbant-----	34
Figure IV.7 : Quantité d'adsorbant en fonction du rendement-----	35
Figure IV.8 : Effet de la concentration du mélange (paracétamol + diclofénac) sur l'adsorption-----	36
Figure IV.9 : Effet de la quantité du CA sur la quantité adsorbée-----	38
Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du paracétamol et diclofénac par CA à 25mg-----	38
Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du paracétamol et diclofénac par CA à 50mg-----	39

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différence entre l'adsorption physique et chimique-----	4
Tableau III.1 : Matériel et son utilisation-----	16
Tableau III.2 : Les polluants utilisés-----	18
Tableau IV.1 : Rendement d'adsorption du B.M-----	33
Tableau IV.2 : Effet de pH du B.M sur la quantité adsorbée-----	34
Tableau IV.3 : Variation de la quantité adsorbée à pH fixe-----	34
Tableau IV.4 : Rendement d'adsorption du (paracétamol + diclofénac) -----	36
Tableau IV.5 : Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de CA-----	37
Tableau IV.6 : Effet du pH sur la quantité adsorbée à 50mg de bio-adsorbant-----	37
Tableau IV.7 : Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de bio-adsorbant-----	37
Tableau IV.8 : Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de bio-adsorbant-----	37

Liste des abréviations :

m : La masse (mg)

CA : Charbon actif

BM : Bleu de méthylène

C : Concentration (mg/ml)

Q_{ads} : Quantité adsorbée (mg/g)

pH : Potentiel hydrogène

UV/V : Ultra-violet visible

q_e : quantité adsorbée l'équilibre

R : Rendement %

C_e : Concentration à l'équilibre

T : Température

R^2 : Coefficient de détermination

SM : Solution mère

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
La listes des tableaux	
La listes des figures	
La listes des abréviations	

Sommaire

	Pages
Introduction Générale-----	1
Chapitre I	
I.1 Définition de l'adsorption-----	3
I.2 Les différents types d'adsorption -----	3
I.2.1 Adsorption physique -----	3
I.2.2 Adsorption chimique-----	3
I.3 Utilisations industrielles de l'adsorption-----	4
I.4 Les adsorbants -----	5
I.4.1 Les différents types d'adsorbants -----	5
I.4.1.1 Les graines de ricin-----	5
I.4.1.2 Charbon actif-----	5
I.5 Les modèles des isothermes d'adsorption -----	5
I.5.1 Modèle cinétique -----	6
I.6 La classification des isothermes-----	6
I.6.1 Isotherme de Freundlich-----	6
I.6.2 Isotherme de Langmuir-----	6
I.6.3 Isotherme de BET -----	6
I.7 Mécanismes d'adsorption -----	7
I.8 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption -----	7
I.8.1 Température -----	7

I.8.2	PH -----	8
I.8.3	Masse de l'adsorbant-----	8
I.8.4	La vitesse d'adsorption -----	8
I.8.5	La concentration -----	8

Chapitre II

II.1	Le Ricin -----	9
II.2	La culture du Ricin en Algérie -----	10
II.3	Les grains de ricin -----	11
II.4	Huile de ricin -----	11
II.4.1	Nature, composition et propriétés de l'huile de ricin -----	11
II.5	Toxicité du ricin -----	12
II.6	Valorisation chimique de l'huile de ricin -----	12
II.7	Domaines d'utilisation de l'huile de ricin -----	13
II.8	Effet sur l'environnement -----	14
II.8.1	Les polluants -----	15

Chapitre III

III.1	Matériel utilisé -----	16
III.2	Matières utilisées -----	18
III.2.1	Les polluants -----	18
III.3	Préparation du bio-adsorbant -----	19
III.4	Protocole d'adsorption -----	21
III.4.1	Dosage des polluants -----	21
III.4.2.	Détermination de λ_{max} -----	21
III.5	Les courbes d'étalonnage -----	23
III.5.1	Amoxicilline -----	23
III.5.2	Paracétamol -----	23
III.5.3	Bleu méthylène -----	23

III.5.4	Diclofénac	23
III.6	Choix du polluant	23
III.7	Etude de l'effet du pH sur la quantité adsorbée	24
III.8	Calcul de la quantité adsorbée et le rendement	25
III.9	Effet du pH sur la quantité adsorbée de deux polluants (paracétamol et B.M)	26
III.10	Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée	26
III.11	. Effet du pH sur la quantité adsorbée du B.M avec variation de la quantité du bio-adsorbant	27
III.12	. Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée	28
III.13	Étude de l'adsorption en système binaire	29
III.13.1	Effet de la quantité du charbon actif sur l'adsorption d'un polluant	29
III.13.2	Etude cinétique du mélange binaire	30
III.14	Calcul de la concentration du paracétamol et du diclofénac	31
III.15	Effet de la concentration initiale des polluants binaires sur la quantité adsorbée	31

Chapitre IV

IV.1	Les courbes d'étalonnage	31
IV.2	Effet de la concentration initiale du B.M sur la quantité adsorbée	33
IV.3	Effet du pH sur la quantité adsorbée	34
IV.4	Effet de la quantité du bio-adsorbant sur la quantité du B.M adsorbée	34
IV.5	Evolution du rendement du BM	35
IV.6	Effet de la température	35
IV.7	Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée de CA	36
IV.8	Effet du pH sur la quantité adsorbée de charbon actif	37
IV.9	Effet de la quantité Du charbon actif sur la quantité adsorbée	38
IV.10	Étude cinétique	38
	Conclusion Générale	40

Références Bibliographiques

Introduction Générale

Introduction Générale

L'Homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres. Pour répondre à ses besoins sans cesse plus importants en termes alimentaire et sanitaire, il a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments à usage médical ou vétérinaire, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants. Sans réelle maîtrise de leur gestion, il a modifié les cycles naturels.

Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est « recommandé » pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Pour protéger l'environnement, plusieurs plantes ont été testées afin de remplacer des produits synthétiques qui peuvent nuire la faune et la flore. L'exemple étudié, la plante pour test c'est, le Ricin (*Ricinus communis*). Cette plante est communément appelée en Algérie sous le nom de <<Kharouaa>>, elle appartient à la famille des Euphorbiacées qui est d'aspect très variable et peut être très toxique.

L'huile de ricin est extraite des graines de la plante tropicale *Ricinus communis*. Ses applications sont multiples soit dans le domaine industriel ou cosmétique. Toutefois ses effets oculaires sont mal connus [1].

Bien que toutes les parties de la plante soient plus ou moins toxiques, ce sont les graines de ricin qui sont les plus dangereuses, aussi bien pour l'homme que pour les animaux. Cette toxicité est essentiellement due à une protéine découverte et nommée " ricine " en 1888 par le chimiste allemand Hermann Stillmark.

Bien sûr l'huile de ricin pure ne contient pas de ricine. Après broyage des grains et extraction de l'huile, la ricine se trouve dans le tourteau résiduel dont elle peut alors être facilement isolée. Pourtant si l'huile est insuffisamment purifiée, elle peut contenir des concentrations importantes de ricine [2,3]

Alors l'homme a commencé à penser comment lutter contre ces effluents qui détruisent son environnement et il a réussi à effectuer de nombreux procédés parmi eux : la coagulation, le traitement biologique ou l'adsorption, ces procédés sont efficaces mais dans la plupart des cas, très onéreux ; ce qui a poussé les chercheurs à s'orienter vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que le grain de ricin et le charbon actif.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté dans ce mémoire. Nous avons choisi de travailler sur la technique de l'adsorption comme procédé d'élimination de polluant en utilisant des bio-matériaux, matériaux carbonés commerciaux ou en développement.

Introduction Générale

Il est bien connu que leur utilisation est gouvernée par des caractéristiques texturales (surface spécifique, la distribution poreuse,) ou encore par la chimie de surface. La concentration de ces éléments dépend de la nature du précurseur organique utilisé ainsi que de la méthode d'activation. Par ailleurs les différents groupements fonctionnels résultants vont contribuer au caractère acido-basique de la surface. Il s'ensuit que les adsorbats peuvent être retenus plus fortement et en quantité plus importante. A l'inverse, la présence de groupements fonctionnels à l'entrée des pores peut en bloquer partiellement l'accès et donc le limiter aux sites énergétiquement les plus favorables et ainsi limiter l'adsorption.

Notre travail comprend quatre chapitres dont deux bibliographiques et deux expérimentaux. Le premier chapitre une recherche théorique sur l'adsorption et ses différents isothermes.

Dans le deuxième, nous avons défini le ricin (grain et huile) ainsi que ses utilisations et sa toxicité.

La partie expérimentale est donnée par les matériel et les matières utilisées, les résultats et leurs interprétations figurent dans le chapitre IV.

On termine enfin par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Phénomène d'Adsorption

Introduction :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [4].

I.1 Définition de l'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Il provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [5].

I.2 Les différents types d'adsorption :**I.2.1 Adsorption physique :**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans la physisorption forte rejoignent celles qui interviennent dans la chimisorption faible.

I.2.2 Adsorption chimique :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre adsorbât et adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche seule. Les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 50 Kcal/mol.

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Le tableau I.1, regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [6].

Tableau I.1 : Différence entre l'adsorption physique et chimique [7]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5kcal/mol environ	10kcal/mol environ
Liaisons	Physique : Van der. Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouches

I.3 Utilisations industrielles de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faibles concentrations, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleur, odeur ou saveur désagréables, voir une toxicité
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite :
 - Le séchage, purification et désodorisation des gaz
 - Le raffinage des produits pétroliers
 - La catalyse de contact
 - La déshumidification et la désodorisation de l'air
 - La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation
 - La décoloration des liquides

- La chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basées sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné). Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux ou d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique [8].

I.4 Les adsorbants :

I.4.1 Les différents types d'adsorbants :

I.4.1.1 Les graines de ricin :

Les graines de ricin sont laxatives. Elles sont récoltées à pleine maturité. Une fois bien sèches, elles sont pelées et pressées à froid. Elles peuvent contenir jusqu'à 50 % d'huile, mais également une albumine vénéneuse, la ricine qui est éliminée par ébullition de l'huile avec de l'eau [9].

I.4.1.2 Charbon actif :

Le charbon actif est un matériau utilisé à grande échelle, celui-ci est une substance carbonée qui présente un très haut degré de porosité ainsi qu'une surface spécifique élevée allant de 500 jusqu'à 2000 m² /g [10]. Ce matériau est obtenu par pyrolyse d'un composé organique issu de fibres naturelles (noix de coco, chanvre, lin... [11] ou encore synthétique (résine phénolique, poly-imides, polyamides... [12-13].

On appelle charbon actif tout matériau ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température. Un charbon actif présente en général une surface spécifique élevée qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [14].

I.5 Les modèles des isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [15].

I.5.1 Modèle cinétique :

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.6 La classification des isothermes :

I.6.1 Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [16].

I.6.2 Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée Q_{ads} est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , la concentration à l'équilibre du soluté et à la constante d'affinité K [17].

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{k c_e}{1 + k c_e} \quad [I. 1]$$

I.6.3 Isotherme de BET :

La méthode BET utilise une mesure de la physisorption d'un gaz pour déterminer une valeur de "l'aire surfacique" d'un échantillon.

Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, les fissures et la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface microscopique de l'échantillon.

Très souvent, l'échantillon est en forme d'une poudre ou des granulés et le résultat est cité en aire par unité de masse, ou aire massique, ou encore aire spécifique. Il est également

possible de le calculer en aire par unité de volume, ou comme la surface absolue d'un objet [18].

I.7 Mécanismes d'adsorption :

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Liaisons de fortes énergies (<80KJ/mol) : liaisons ioniques et échanges de ligands.

Liaisons de faibles énergies (>80KJ/mol) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interaction hydrophobe.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

Adsorptions par liaisons ioniques ou échange d'ions.

Adsorption par liaisons hydrogène.

Adsorption par les forces de Van Der Waals.

Rétention hydrophobe

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

Etape 1 : Transfert de la particule —→ Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide —→ Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient

de concentration —→ Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore —→ Très rapide [19].

I.8 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbât et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.8.1 Température : L'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des

températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [20].

I.8.2 PH : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation ...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH, l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6 [21].

I.8.3 Masse de l'adsorbant : La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. De fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [22].

I.8.4 La vitesse d'adsorption : Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

I.8.5 La concentration : Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [23].

CHAPITRE II

Le Ricin

Introduction :

On trouve les traces de l'utilisation du ricin en Egypte à partir de 4 000 ans avant Jésus Christ, où l'huile était principalement utilisée pour alimenter des lampes.

En dépit de sa toxicité inconnue, l'huile de ricin était aussi dédiée à des usages cosmétiques. C'est aussi dans ces temps anciens, vers 2 000 ans avant Jésus-Christ, que l'on retrouve des usages équivalents de l'huile de ricin en Inde, comme combustible dans les lampes à huile, en médecine comme laxatif, mais aussi comme composé de choix pour la guérison des arthroses selon la médecine ayurvédique [24].

On ne sera ainsi pas étonné que l'huile de ricin soit classée parmi les huiles dites « non alimentaires ». Les propriétés agronomiques de la plante de ricin qui offre d'importants rendements en huile, sont un facteur supplémentaire qui légitimise l'huile de ricin comme molécule de base très intéressante pour des utilisations dans le domaine de la chimie [25].

II.1 Le Ricin :

Le ricin (*Ricinus Communis*), ou castor oil plant en anglais, est une euphorbiacée qui, bien que se présentant plutôt sous la forme d'un arbuste dans les zones tempérées, peut se développer dans les zones tropicales – dont il est natif – sous la forme d'un arbre pouvant atteindre plus de 10 m de haut. Ses feuilles, vertes ou rouges suivant les variétés et la maturité de la plante, sont dentées et palmatilobées. La floraison se fait grâce à des fleurs femelles et mâles regroupées en cyathes.

Les graines, riches en triglycérides, luisantes et de couleur grisâtre/marron clair marbrée de tâches brunâtres, sont enfermées par trois dans des fruits qui prennent la forme de capsules tricoques hérissées de pointes [26].



Figure II.1 : La plante de Ricin

II.2 La culture du Ricin en Algérie :

Depuis 1881 la culture du ricin n'a existé qu'à titre de tentatives infructueuses. Cependant le *Ricinus Communis* pousse librement dans le lit des Oueds du littoral; sur les Hauts-Plateaux et l'Atlas, il ne peut résister à la rigueur des hivers, mais il réapparaît très abondant dans la zone saharienne [27].

En 1929, les plantations d'Oued Rhiou existaient toujours. La teneur en huile des graines a été de 46,98 % soit 60,52 % du poids de l'amande et les rendements à l'hectare ont été de 1250 kg en coques la première année, soit 800 kg de graines nettes.

Un nouvel essai était en projet pour 1930. Des graines provenant de la Station expérimentale de Chleff et issues du *R. Sanguin* de Vérone introduit en 1927, devaient être distribuées aux agriculteurs qui en avaient fait la demande. Les graines de Ricin Sanguin cultivées dans les plaines, cependant très fertiles, de la Mitidja et du Bas-Cheliff sont moins grosses et moins riches en huile que les graines de la même variété récoltées sur les dunes d'Agadir et de Mogador (Maroc) [28].

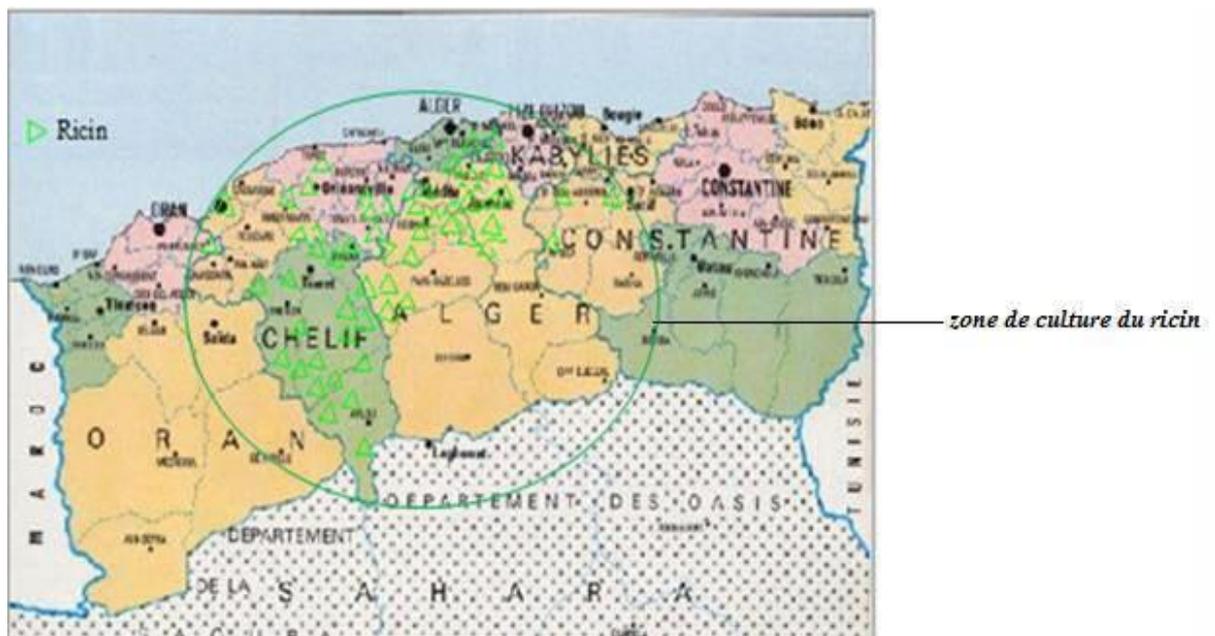


Figure II.2 : Situation géographique de la culture du Ricin en Algérie sous le colonialisme Français [28]

Après l'indépendance, la culture du Ricin a rarement préoccupé le cultivateur Algérien et reste toujours classer comme plante endémique. Les essais qui ont été faits avec cette Euphorbiacée n'ont pas été heureux. Il faudrait attribuer la cause de ces échecs réitérés aux gelées printanières et aux grêles, puis aux exigences de la plante en eau d'irrigation pendant

l'été pour assurer des rendements moyens. La cueillette impose l'emploi d'une main-d'œuvre assez considérable.

II.3 Les grains de ricin :

Les graines sont contenues dans chacune des loges du péricarpe, ont presque la forme d'un haricot moyen, sont piriformes, ovoïdes, allongées ou plates, luisantes marbrées de gris rougeâtre et de blanc. A l'intérieur de la graine se trouve une amande oléagineuse qui est très toxique [29].



Figure II.3 : Les grains de Ricin

II.4 Huile de ricin :

L'huile de ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines de ricin. Elle est incolore à jaune très clair.

Elle est constituée à plus de 90% par des triacylgérols (esters de glycérol et d'acides gras) impliquant un acide gras en C18, insaturé et hydroxylé : l'acide ricinoléique ou acide (R)-(+)-12-hydroxy-9Z-octadécénoïque [30].

II.4.1 Nature, composition et propriétés de l'huile de ricin :

Comme toutes les huiles végétales et animales, l'huile de ricin est un triglycéride, qui est chimiquement une molécule de glycérol estérifié avec un acide gras dont les chaînes sont

composés à peu près de 90 % d'acide ricinoléique [acide (9Z, 12R)-12 hydroxyoctadec-9-énoïque [31].

Les acides oléiques et linoléiques sont les deux autres composés significatifs, bien que présents en bien moindres quantités : ils représentent respectivement environ 2 et 6 % des chaînes d'acides gras [32]. Les autres composés, très minoritaires, sont les acides palmitiques, stéariques et linoléiques, qui représentent chacun moins de 1 à 0,5 %. Selon les données de G.R. O'shea Company Vertelius on trouve aussi de l'acide eicosanoïque et de l'acide dihydrostéarique en très faibles quantités [33].

II.5 Toxicité du ricin :

Bien que toutes les parties de la plante soient plus ou moins toxiques, ce sont les graines de ricin qui sont les plus dangereuses, aussi bien pour l'homme que pour les animaux. Cette toxicité est essentiellement due à une protéine découverte et nommée " ricine " en 1888 par le chimiste allemand Hermann Stillmark.

Bien sûr l'huile de ricin pure ne contient pas de ricine. Après broyage des grains et extraction de l'huile, la ricine se trouve dans le tourteau résiduel dont elle peut alors être facilement isolée. Pourtant si l'huile est insuffisamment purifiée, elle peut contenir des concentrations importantes de ricine.[34,35].

Etant quand même 1000 fois moins toxique que la botuline, la ricine n'en reste pas moins l'un des poisons naturels les plus mortels au monde. On dit qu'une à deux graines mâchées par un enfant ou huit graines mâchées par un adulte peuvent leur être fatales. Non volatile, elle peut pourtant être toxique si elle est inhalée au moyen d'aérosols, mais c'est surtout injectée que la ricine est la plus dangereuse [36,37].

Les premières molécules protégeant contre la ricine ont été découvertes récemment (2010) par des équipes françaises. Ces dernières ont identifié deux composés chimiques capables de bloquer de manière sélective le transport de la toxine vers les cellules humaines. Ces travaux ouvrent ainsi la voie à la mise au point d'un antidote [38].

II.6 Valorisation chimique de l'huile de ricin :

Les trois fonctionnalités présentes dans l'huile de ricin (groupement hydroxyle, double liaison et fonction ester) autorisent de nombreuses variations par transformations chimiques. La Figure ci-dessous détaille un grand nombre de possibilités de réactions qui font, pour la majorité, appel à des procédés basés sur la catalyse. Bien entendu, rien n'empêche de

modifier séquentiellement de manière sélective la nature chimique des différentes fonctions, ce qui ouvre d'autant plus de perspectives vers tout un éventail de composés chimiques multifonctionnels par rapport à la molécule de départ [39].

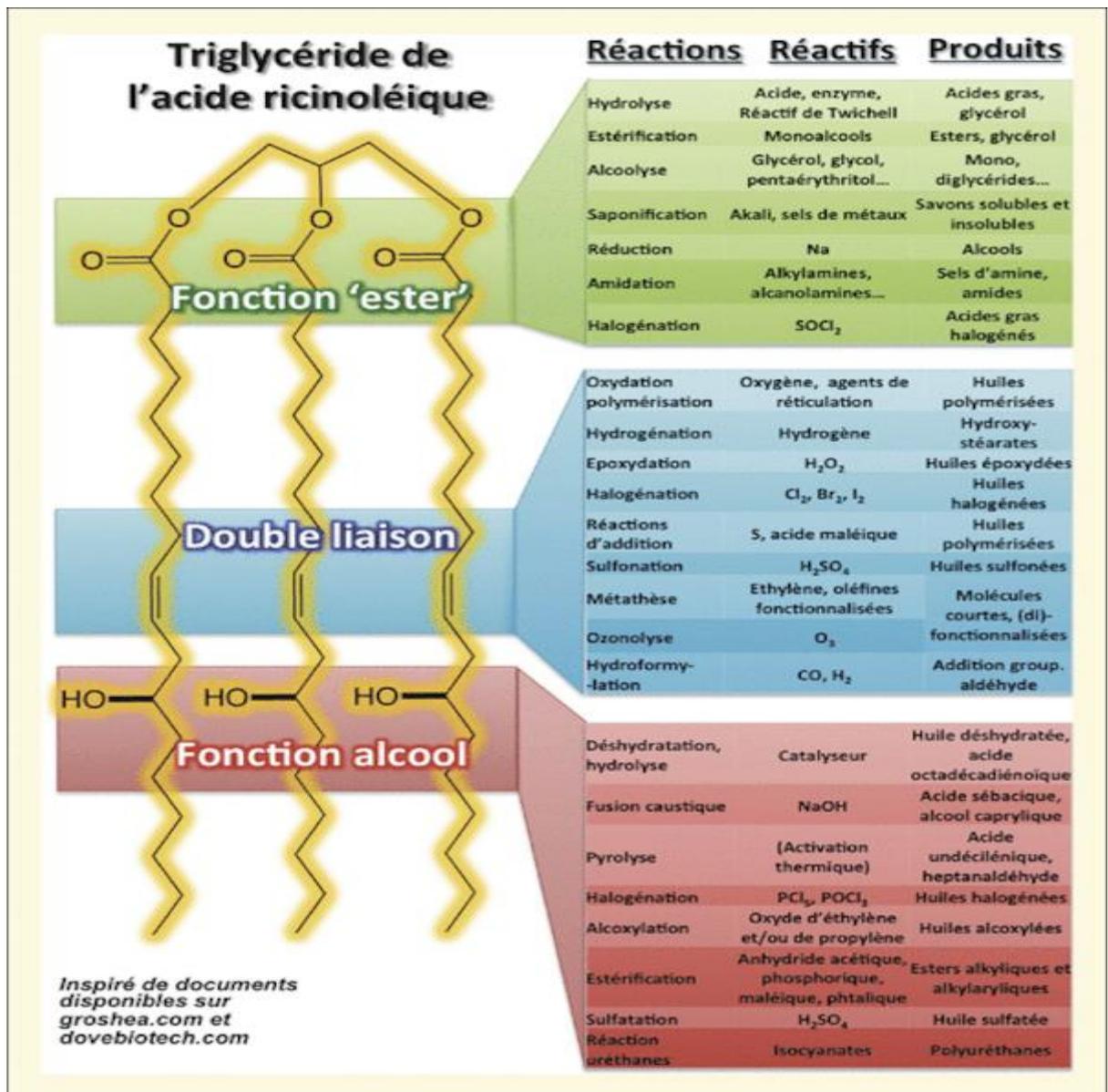


Figure II. 4 : Les différentes transformations chimiques possibles de l'huile de ricin[39].

II.7 Domaines d'utilisation de l'huile de ricin :

Ainsi, en plus des applications industrielles de l'huile de ricin citées précédemment, l'huile de ricin présente une série d'applications biologiques :

- A. **En industrie agro-alimentaire** : L'huile de ricin figure comme additif alimentaire dans le Codex Alimentarius (E1503) ; elle sert aussi à la préparation d'un émulsifiant, l'E476 ou PGPR (polyricinoléate de polyglycérol), utilisé notamment dans l'industrie du

chocolat pour fluidifier le chocolat lors de sa production et permettre aux fabricants autorisés à le faire de remplacer l'onéreux beurre de cacao par des matières grasses moins chères [40]

- B. **En industrie cosmétique** : Outre sa fonction nourrissante et revitalisante (en usage externe) , l'huile de ricin a été utilisée dans des produits de soins de la peau depuis des siècles et continue de jouer un rôle important dans la production de savons et de produits cosmétiques (les crèmes, les shampoings, les parfums, les rouges à lèvres, les huiles capillaires, les déodorants, les écrans solaires...) [41]
- C. **En industrie pharmaceutique et médecine** : Du point de vue thérapeutique, les médicaments modernes sont rarement administrés dans un état chimique pur, de sorte que la plupart des principes actifs sont combinés avec des excipients ou des additifs. L'huile de ricin ou un dérivé d'huile de ricin de part leur présence dans quelques médicaments comme principe actif, ils sont considérés comme excipients dans de nombreux médicaments modernes tel que [42] :
- Kolliphor EL (huile de ricin polyéthoxylée, un tensioactif non ionique chimiomodulateur qui minimise les effets négatifs de la radiothérapie) [43].
 - Miconazole, un agent antifongique [44]
 - Paclitaxel, un inhibiteur mitotique utilisé dans la chimiothérapie anticancéreuse [45].
 - Sandimmune (injection de cyclosporine, USP), un médicament immunosuppresseur largement utilisé dans le cadre de la transplantation d'organe pour réduire l'activité du système immunitaire du patient [46].
 - Le mésylate de nelfinavir, un inhibiteur de la protéase du VIH [47].
 - Aci-Jel (composé d'acide ricinoleique à partir d'huile de ricin, avec de l'acide acétique et de l'oxyquinoline) est utilisé pour maintenir l'acidité du vagin [48].
 - Optive Plus (carboxyméthylcellulose, huile de ricin) et Refresh Ultra (glycérine, huile de castor), sont des larmes artificielles pour traiter l'oeil sec [49].

II.8 Effet sur l'environnement :

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les antibiotiques de la classe des macrolides présentent quant à eux une toxicité importante envers les algues vertes.

Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et, par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues. Par ailleurs, la

présence de résidus d'antibiotiques dans l'environnement pose la question plus vaste de la sélection de souches bactériennes résistantes. Divers projets au niveau national et européen commencent à s'intéresser à cette problématique [50].

II.8.1 Les polluants :

A. Paracétamol :

Le paracétamol (4-hydroxyacétanilide, N-acétyl-p-aminophénol, acétaminophène et paracétamol) est un analgésique le plus populaire dans la plupart des pays du monde et antipyrétique en vente libre largement utilisé [51]. En doses normales, il est remarquablement exempt d'effets indésirables et d'interactions avec d'autres médicaments [52].

B. Amoxicilline :

AMOXIL est un antibactérien de classe pénicilline indiquée pour le traitement des infections dues à des souches sensibles de microorganismes désignés.

- Infections de l'oreille, du nez, de la gorge, des voies génito-urinaires, de la peau et de la structure cutanée, et des voies respiratoires inférieures.

Pour réduire le développement de bactéries résistantes aux médicaments et maintenir l'efficacité de l'AMOXIL et d'autres médicaments antibactériens, l'AMOXIL ne devrait être utilisé que pour traiter les infections qui sont prouvées ou fortement soupçonnées d'être causées par des bactéries [53].

C. Diclofénac :

Le diclofénac (acide 2-(2,6-dichlorophénylamino) phénylacétique, DCF) est l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens les plus utilisés pour traiter les maladies douloureuses. Bien que l'écotoxicité du DCF soit relativement faible, en combinaison avec d'autres médicaments présents dans l'eau, l'effet toxique augmente considérablement (Pérez-Estrada et coll., 2005) [54].

D. Bleu de méthylène :

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine, un colorant cationique, est un composé organique appartenant à la famille des Xanthines dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. Le bleu de Méthylène soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [55].

CHAPITRE III

Partie Expérimentale

Introduction :

Notre étude expérimentale a été menée dans un laboratoire de contrôle de qualité du groupe SAIDAL. Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : la méthodologie employée pour la préparation du bio-adsorbant, les réactifs utilisés, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du polluant utilisé.

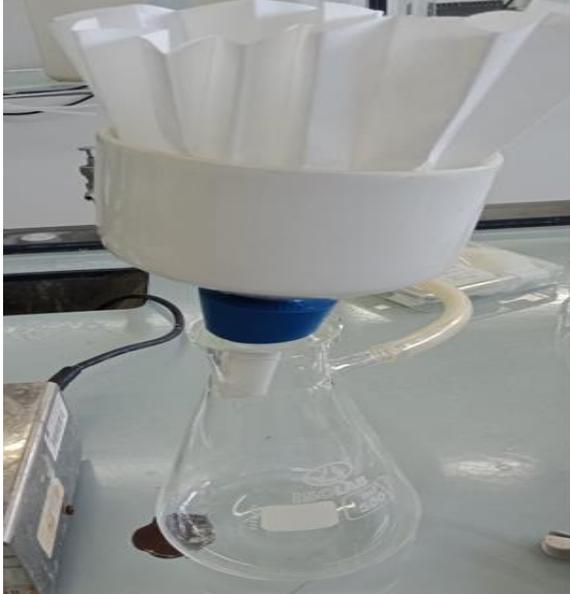
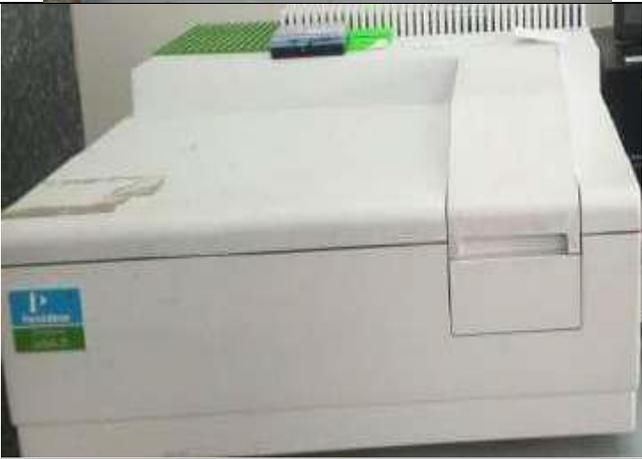
La procédure expérimentale consiste à caractériser l'adsorbant sélectionné et à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de ce matériau, tels que le pH, la concentration initiale du polluant et l'effet de la quantité du bio-adsorbant.

III.1 Matériel utilisé :

Le matériel utilisé est résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1: Matériel et son utilisation

Matériel	Utilisation	Photo
Karl ficher	Détermination de la teneur en eau par réaction chimique	

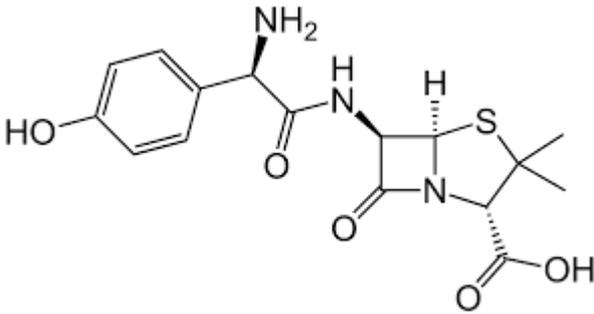
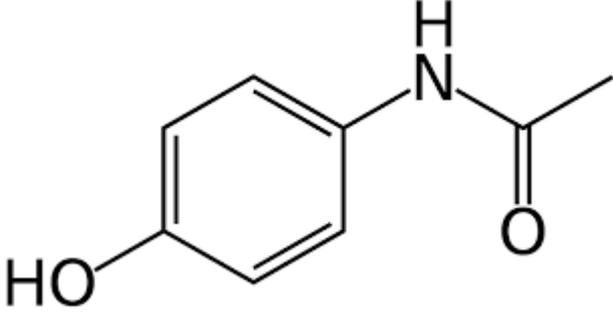
Filtration sous vide	Elle consiste à faire passer un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux. Le mélange à filtrer est alors aspiré au travers du papier filtre	
Spectrophotomètre UV - Visible	Est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde	
Dissolu teste	Utilisé pour but de contrôler l'adsorption	

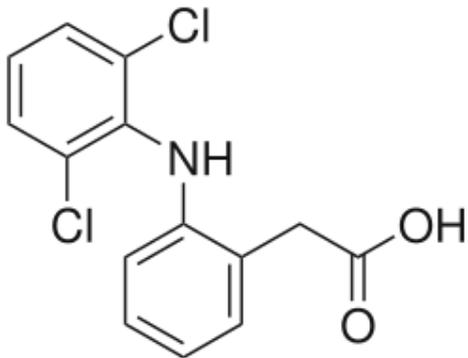
Étuve sous vide	Est l'équipement à l'aide duquel, on fait le séchage sous vide pour accélérer l'opération de séchage de notre adsorbant	
-----------------	---	--

III.2 Matières utilisées :

III.2.1 Les polluants :

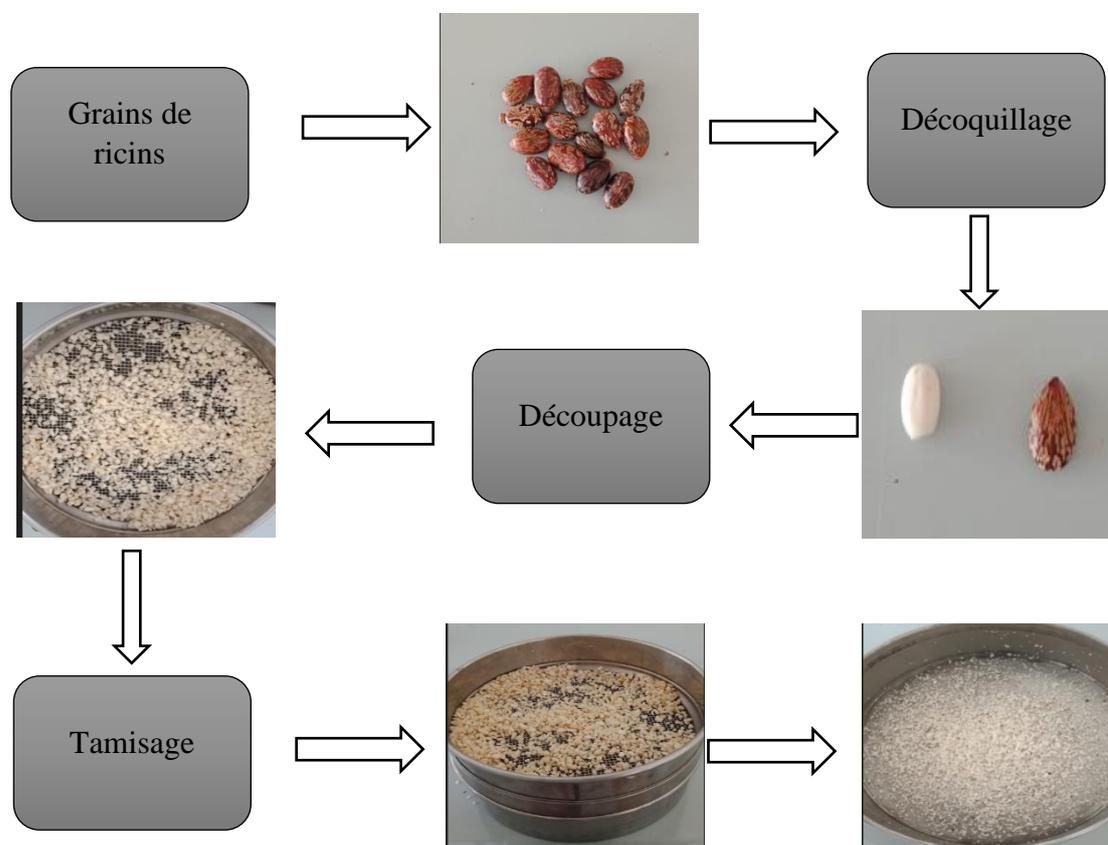
Tableau III.2 : Les polluants utilisés

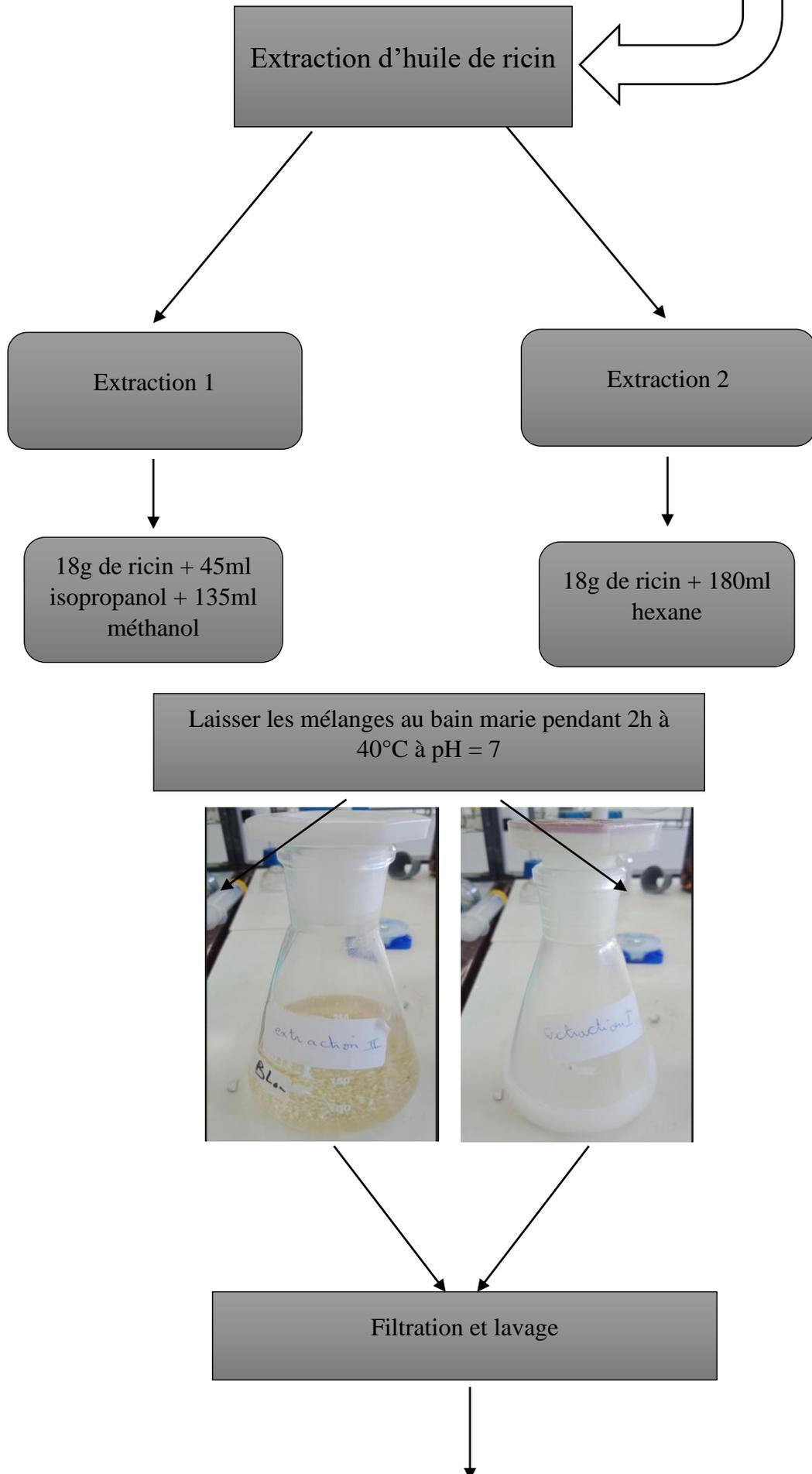
Nom	Formule chimique	Structure
Amoxicilline	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	
Paracétamol	$C_8H_9NO_2$	

Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Diclofénac	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	

III.3 Préparation du bio-adsorbant :

Le bio-adsorbant utilisé a été préparé selon les étapes données par la figure suivante :





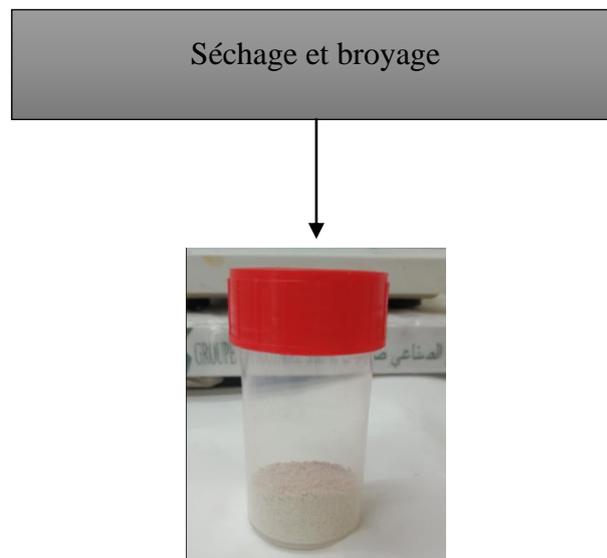


Figure III.1 : Préparation le bio-adsorbant

III.4 Protocole d'adsorption :

III.4.1 Dosage des polluants :

La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour le dosage des polluants.

III.4.2. Détermination de λ_{\max} :

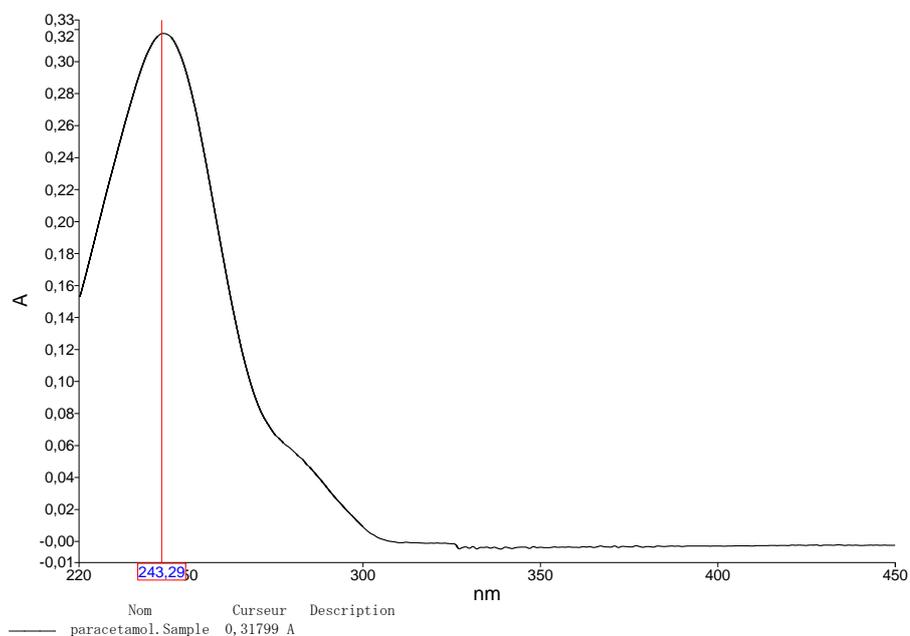


Figure III.2 : Détermination de λ_{\max} du paracétamol

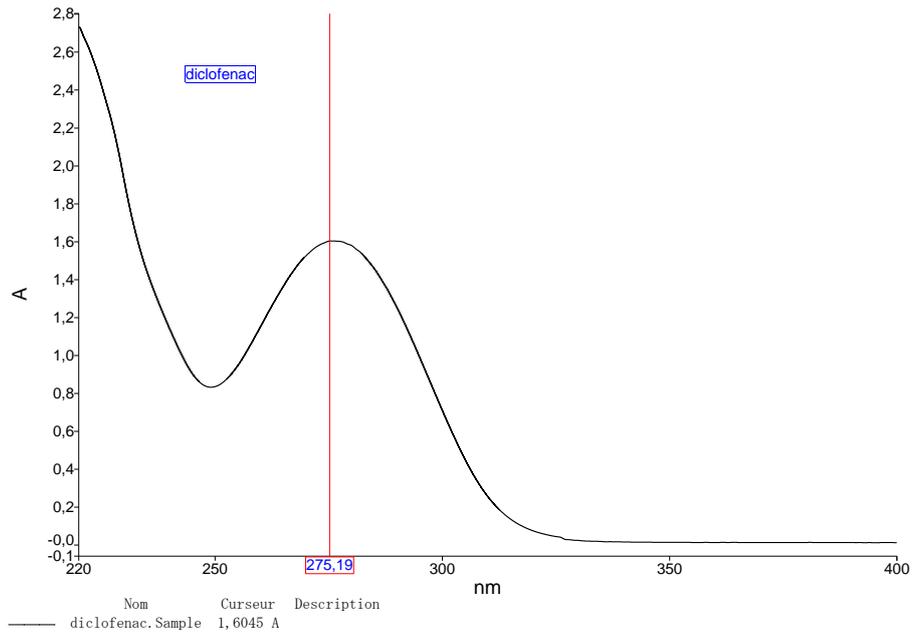


Figure III.3 : Détermination de λ_{\max} du diclofénac

III.5 Les courbes d'étalonnage :

III.5.1 Amoxicilline :

Nous avons préparé dans une fiole de volume 100 ml une solution mère d'amoxicilline ($m = 50$ mg), qu'on a dissoute dans de l'eau distillée.



Figure III.4 : Préparation des solutions d'Amoxicilline

III.5.2 Paracétamol :

Nous avons préparé dans une fiole de volume 25 ml une solution mère de paracétamol ($m = 1$ mg), dans de l'eau distillée.

III.5.3 Bleu méthylène :

Nous avons préparé dans une fiole de volume 100 ml une solution mère de bleu de méthylène ($m = 50$ mg), en utilisant l'eau distillée.

III.5.4 Diclofénac :

Dans une fiole de 100 ml, nous avons préparé une solution mère de diclofénac ($m = 60$ mg), en utilisant de l'eau distillée.

III.6 Choix du polluant :

Pour cela, nous avons étudié le phénomène d'adsorption de plusieurs polluants par le bio-adsorbant préparé (grain de ricin) précédemment.

L'étude de l'adsorption de l'amoxicilline, paracétamol et bleu de méthylène par l'adsorbant préparé (grain de ricin) est réalisée dans différents béchers contenant des solutions aqueuses de 500 ml et 1000 ml de volume et différentes fioles contenant des solutions aqueuses de

25 ml et 250 ml de volume, mis en contact avec différentes quantités d'adsorbant en variant le pH, Les mélanges soumis à une agitation d'environ 250 et 100 tr/min. Les prélèvements ont été effectués en fonction du temps après deux heures et sont analysés par spectroscopie UV-Visible.

III.7 Etude de l'effet du pH sur la quantité adsorbée :

L'expérience a été réalisée pour différents polluants avec les quantités données ci-dessous :

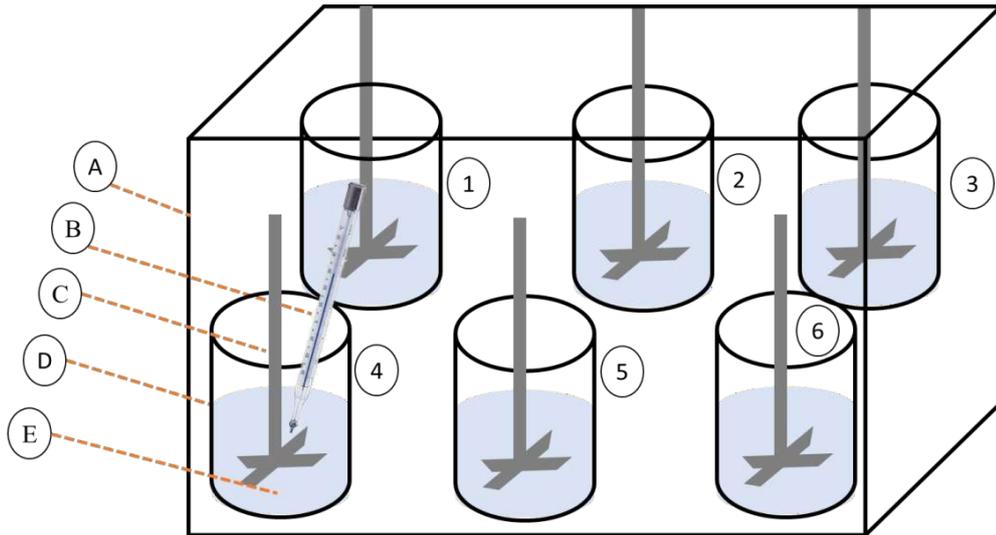


Figure III.5 : Schéma représentant l'expérience

- A. Dissolu test.
- B. Thermomètre.
- C. Agitateur.
- D. Bécher (godet).
- E. Solution.

Polluants	BM		Amoxicilline		Paracétamol	
[C] mg/ml	0.008		0.04		0.04	
pH	8	9	3	9	3	9

1/ 50 ml de solution mère de BM (250 ml d'eau distillée + 20 mg de BM) + 450 ml d'eau distillée + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 8

2/ 50 ml de solution mère de BM (250 ml d'eau distillée + 20 mg de BM) + 450 ml d'eau distillée + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 9

3/ 600 ml d'eau distillée + 24 mg d'amoxicilline + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 3

4/ 600 ml d'eau distillée + 24 mg d'amoxicilline + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 9

5/ 600 ml d'eau distillée + 24 mg de paracétamol + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 3

6/ 600 ml d'eau distillée + 24 mg de paracétamol + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 9

Conditions opératoires :

$T^\circ = 40^\circ\text{C}$

$V = 100 \text{ tr/min}$

Pour BM :

$\lambda [200-700]$

$Do = 657$

[0.008]

Pour l'Amoxicilline :

$\lambda [200-400]$

$Do = 230$

[0.04]

Pour le paracétamol :

$\lambda [200-400]$

$Do = 243$

[0.04] solution mère (prélever 1 ml dans 20 ml d'eau distillée [0.002])

III.8 Calcul de la quantité adsorbée et le rendement :

La quantité adsorbée et le rendement sont déterminés par les relations suivantes :

$$q = \frac{(c_0 - c_e)}{m} * v \quad \text{[III.1]}$$

$$R\% = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} * 100 \quad [\text{III.2}]$$

Avec :

Q_t : quantité de polluant (mg/g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (grain de ricin) dans la phase aqueuse (mg/ml)

C_e : concentration résiduelle de la solution de l'adsorbant (grain de ricin) à l'équilibre (mg/ml)

m : masse de bio-adsorbant (g)

V : le volume (ml)

R : le rendement

III.9 Effet du pH sur la quantité adsorbée de deux polluants (paracétamol et B.M) :

Dans une fiole de 250 ml, nous avons préparé une solution mère de paracétamol et BM ($m = 20$ mg avec de l'eau distillée.

- 1) 50 ml de SM de paracétamol et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 8
- 2) 50 ml de SM de paracétamol et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 9
- 3) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 8
- 4) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à pH = 9

Conditions opératoires :

$T^\circ = 25^\circ\text{C}$

$V = 250$ tr/min

[0.008] mg/ml

III.10 Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée :

Nous avons préparé dans une fiole de 250 ml une solution mère de paracétamol et BM ($m = 10$ mg) avec de l'eau distillée.

Polluants	Paracétamol			BM			
	[C] mg/ml	0.004	0.001	0.0005	0.004	0.001	0.0005

- 1) 50 ml de SM de paracétamol et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant
- 2) 12.5 ml de SM de paracétamol et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant
- 3) 6.25 ml de SM de paracétamol et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant
- 4) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillé jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant
- 5) 12.5 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant
- 6) 6.25 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant.

Conditions opératoires :

$T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$

$V = 100 \text{ tr/min}$

$\text{pH} = 9$

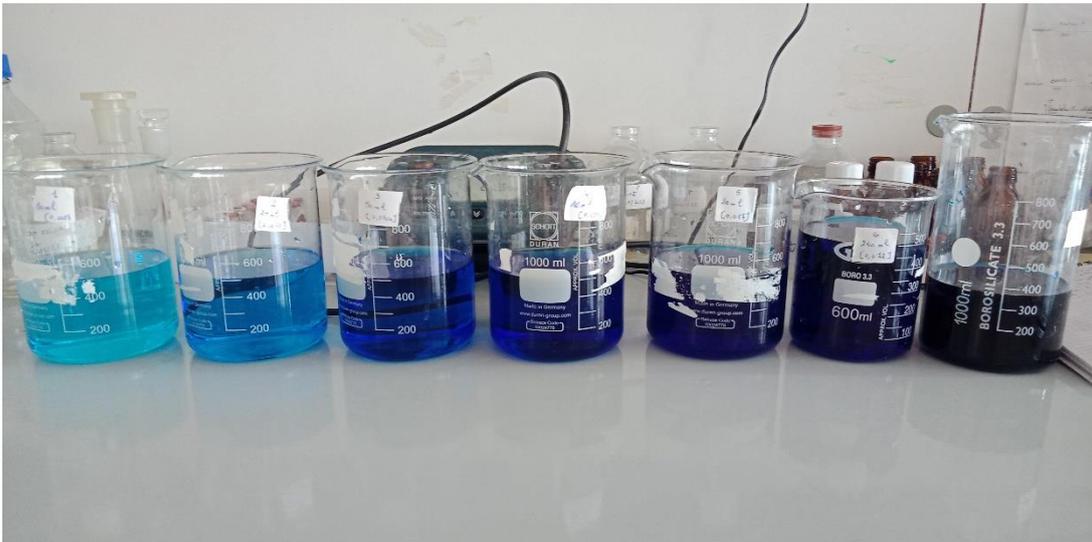
III.11. Effet du pH sur la quantité adsorbée du B.M avec variation de la quantité du bio-adsorbant :

Nous avons préparé dans un bécher de volume 500 ml une solution mère de BM ($m = 36 \text{ mg}$), en utilisant l'eau distillée.

- 1) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 10$
- 2) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 11$
- 3) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 100 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 12$
- 4) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 50 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 10$
- 5) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 50 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 11$
- 6) 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 50 mg de bio-adsorbant à $\text{pH} = 12$

Conditions opératoires : $T^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$ $V = 250 \text{ tr/min}$ $[0.0072] \text{ mg/ml}$ **III.12. Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée :**

Nous avons préparé dans un bécher de 1000 ml une solution mère de BM ($m = 72 \text{ mg}$), en utilisant l'eau distillée.

**Figure III.6 :** Préparation des solutions de B.M

Polluant	BM					
[C] mg/ml	0.0028	0.0072	0.0144	0.0294	0.057	0.072

1/ 10 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-adsorbant

2/ 25 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-adsorbant

3/ 50 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-adsorbant

4/ 100 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-adsorbant

5/ 200 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-

adsorbant

6/ 250 ml de SM de BM et on a ajouté l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 30 mg de bio-adsorbant.

Conditions opératoires :

$T^{\circ} = 40^{\circ}\text{C}$

$V = 250 \text{ tr/min}$

$\text{pH} = 11$

III.13 Étude de l'adsorption en système binaire :

Avant d'étudier l'adsorption en système binaire, nous avons fait des essais d'adsorption avec le charbon actif sur un seul polluant.

III.13.1 Effet de la quantité du charbon actif sur l'adsorption d'un polluant :

Une solution mère de paracétamol ($m = 20 \text{ mg}$) a été préparée dans une fiole de 200 ml en utilisant de l'eau distillée.

Polluants	Paracétamol	Diclofénac
[C] mg/ml	0.01	0.03

1/ 50 ml de solution mère de paracétamol et on ajoute l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 25 mg de CA

2/ 50 ml de solution mère de paracétamol et on ajoute l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 50 mg de CA

3/ 50 ml de solution mère de paracétamol et on ajoute l'eau distillée jusqu'à 500 ml + 75 mg de CA

4/ 500 ml d'eau distillée + 15 mg diclofénac + 25 mg de CA

5/ 500 ml d'eau distillée + 15 mg diclofénac + 50 mg de CA

6/ 500 ml d'eau distillée + 15 mg diclofénac + 75 mg de CA

Conditions opératoires :

$T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$

$V = 250 \text{ tr/min}$

Pour le paracétamol :

λ [200-400]

Do = 243

Pour le diclofénac :

λ [200-400]

Do = 275

III.13.2 Etude cinétique du mélange binaire :

Pour cette étude, nous avons préparé une solution de mélange des solutions mères (diclofénac et paracétamol). On a dissous 15 mg de diclofénac dans 400 ml d'eau distillée, on fait agiter jusqu'à dissolution du polluant, on ajoute ensuite 50 ml de solution mère de paracétamol (20 mg de paracétamol + 200 ml d'eau distillée).

1/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 25 mg de CA à pH = 9

2/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 50 mg de CA à pH = 9

3/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 25 mg de CA à pH = 11

4/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 50 mg de CA à pH = 11

5/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 25 mg de CA à pH = 12

6/ 15 mg diclofénac + 50 ml de la SM de paracétamol + 400 ml l'eau distillée + 50 mg de CA à pH = 12

Conditions opératoires :

T° = 25°C

V = 250 tr/min

Do = 275, 243

[0.01], [0.03] mg/ml

III.14 Calcul de la concentration du paracétamol et du diclofénac :

Les concentrations ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert [56] :

$$D_o = \varepsilon L C \quad [\text{III.3}]$$

Où :

ε : L'absorptivité d'extinction molaire (L / mol.cm).

l : Longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm).

C : Concentration molaire du soluté (mol / L).

$$D_o(\lambda_1) = \varepsilon_p(\lambda_1) L C_p + \varepsilon_d(\lambda_1) L C_d \quad [\text{III.4}]$$

$$D_o(\lambda_2) = \varepsilon_p(\lambda_2) L C_p + \varepsilon_d(\lambda_2) L C_d \quad [\text{III.5}]$$

D'après l'équation [III.5] :

$$C_d = \frac{D_o(\lambda_2) - \varepsilon_p(\lambda_2) L C_p}{\varepsilon_d(\lambda_2) L} \quad [\text{III.6}]$$

Et on a :

$$C_p = \frac{D_o(\lambda_1) * \varepsilon_d(\lambda_2) - \varepsilon_d(\lambda_1) * D_o(\lambda_1)}{\varepsilon_d(\lambda_2) * L * \varepsilon_p(\lambda_1) + \varepsilon_d(\lambda_1) * L * \varepsilon_p(\lambda_2)} \quad [\text{III.7}]$$

III.15 Effet de la concentration initiale des polluants binaires sur la quantité adsorbée :

1/ 20 mg de diclofénac + 500 ml l'eau distillée + 9 mg de paracétamol + 25 mg de CA

2/ 10 mg de diclofénac + 500 ml l'eau distillée + 6 mg de paracétamol + 25 mg de CA

3/ 5 mg de diclofénac + 500 ml l'eau distillée + 30 ml de SM de paracétamol + 25 mg de CA

4/ 2.5 mg de diclofénac + 500 ml l'eau distillée + 15 ml de SM de paracétamol + 25 mg de CA

Conditions opératoires :

$T^\circ = 25^\circ\text{C}$

$V = 250 \text{ tr/min}$

$D_o = 275, 243$

$pH = 9$

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

Les résultats obtenus au cours de nos expériences sont représentés dans ce chapitre soit sous forme de tableaux ou de courbes comme suit :

IV.1 Les courbes d'étalonnage :

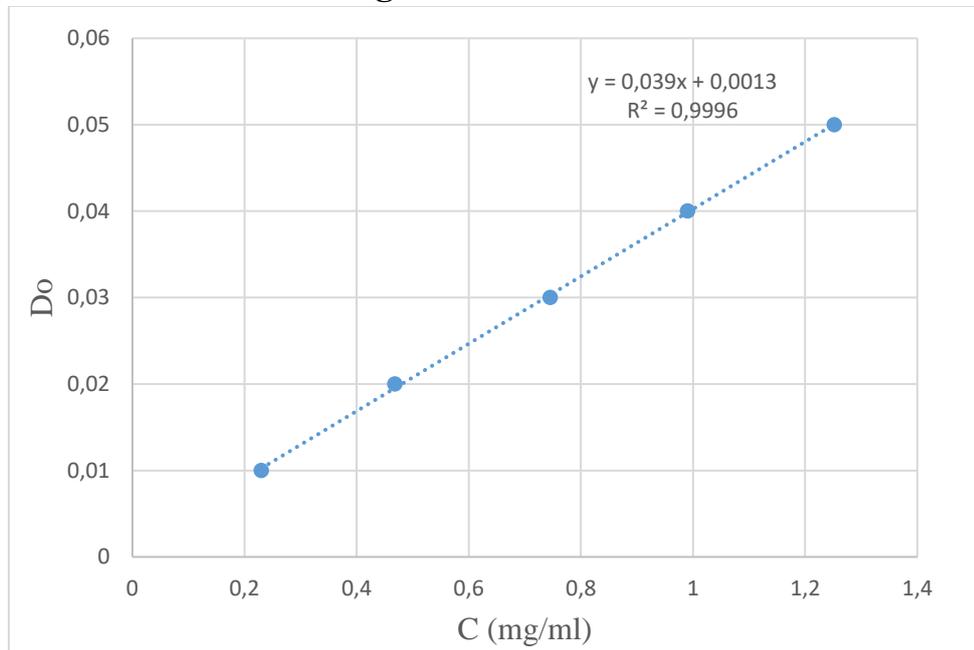


Figure IV. 1 : La courbe d'étalonnage d'Amoxicilline

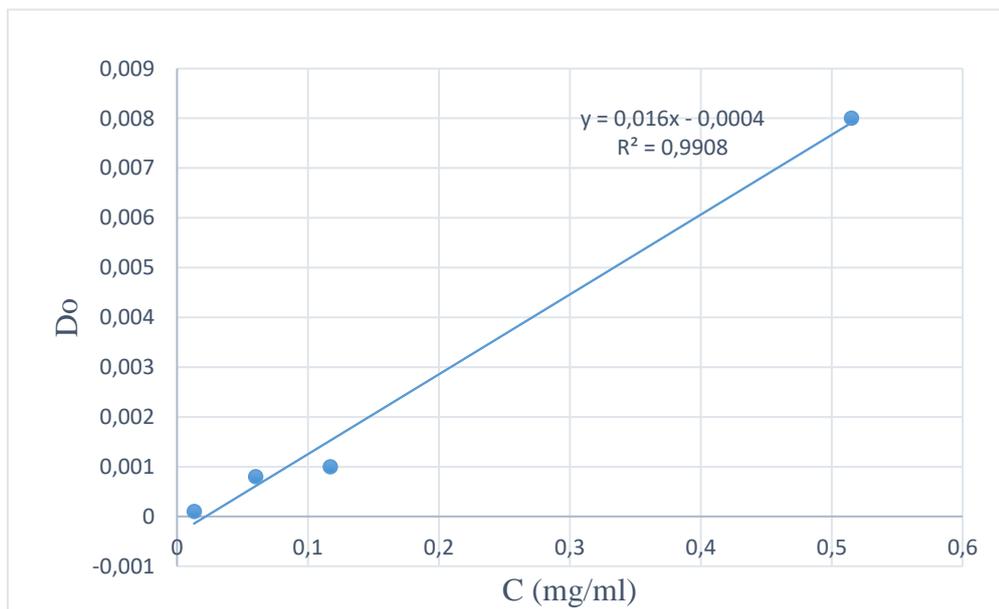


Figure IV. 2 : La courbe d'étalonnage du Paracétamol

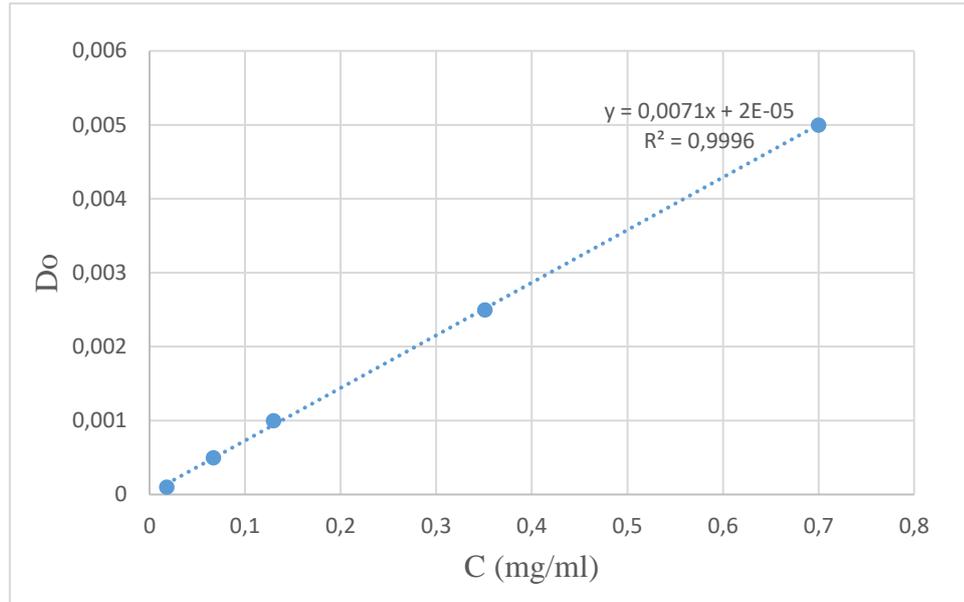


Figure IV. 3 : La courbe d'étalonnage du B.M

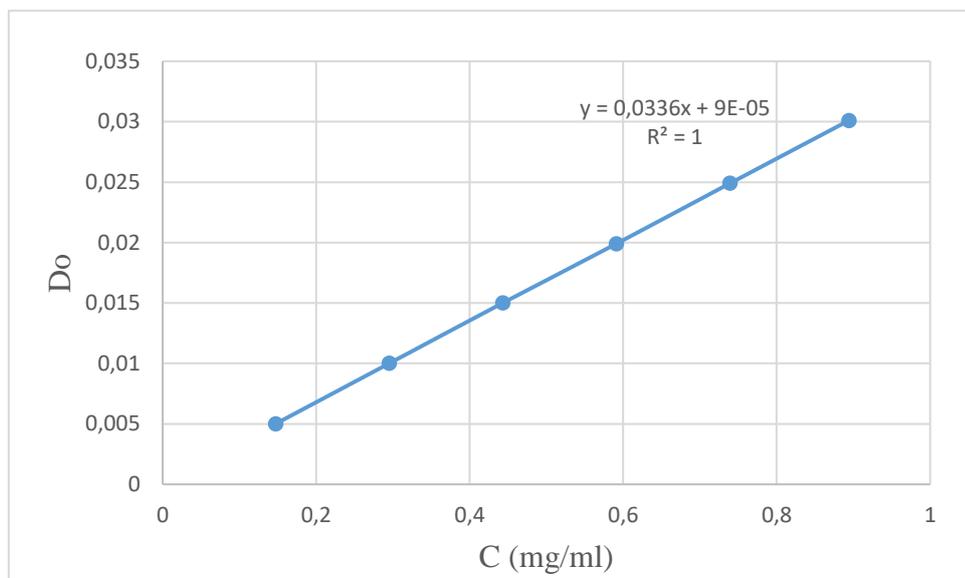


Figure IV. 4 : La courbe d'étalonnage du diclofénac

Les équations des droites donnant la concentration en fonction de l'absorbance sont :
 $A=0,039C$ pour l'amoxicilline, $A=0,016C$ pour le paracétamol, $A=0,0072C$ pour le BM et
 $A=0,0336C$ pour diclofénac. Sachant que A est l'absorbance et C est la concentration, avec
un coefficient de régression égal à 0,9996 pour l'amoxicilline, 0,9908 pour le paracétamol,
0,9998 pour BM et 1 pour diclofénac. Ces résultats sont considérés comme un bon
ajustement linéaire, ces équations sont utilisées pour calculer la quantité adsorbée des
solutions données (Q_{ads} mg/g). Les courbes d'étalonnage sont présentées sur les figures
(IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4)

IV.2 Effet de la concentration initiale du B.M sur la quantité adsorbée :

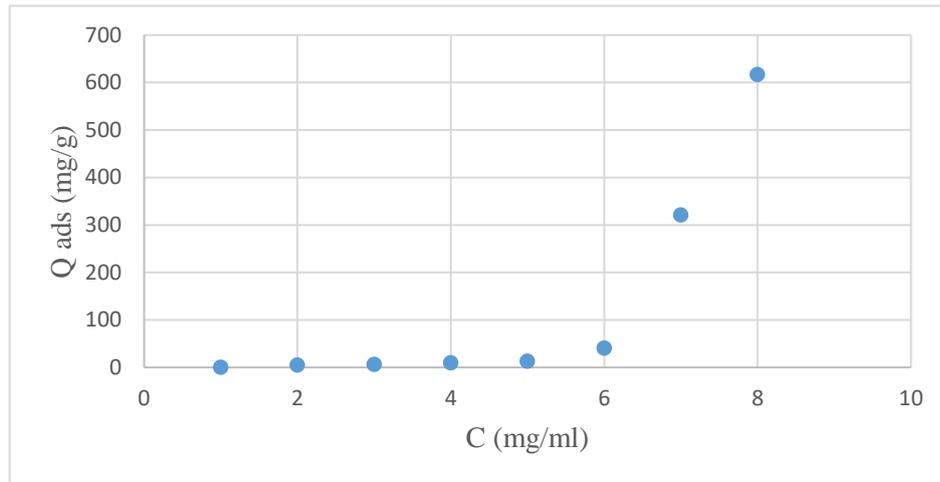


Figure IV. 5 : Effet de la concentration du BM sur l'adsorption.

D'après la figure (IV.5), nous constatons que la quantité adsorbée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration de ce dernier dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 617,12 mg/g à une concentration égale à 0,057 mg/ml. Parallèlement, le rendement d'adsorption instable qui varie de 15,278 % pour une concentration égale à 0,0005 mg/ml jusqu'à 21,282 % pour une concentration égale à 0,0144 mg/ml, par contre il augmente à partir de ce pourcentage jusqu'à 67,76 % pour une concentration égale à 0,057 mg/ml.

Les rendements cités ci-dessus sont donnés par le tableau suivant :

Tableau IV. 1 : Rendement d'adsorption du B.M

C_0	C_e	Q_e (mg/g)	R %
0.0005	0.0004392	0.396	15.277778
0.004	0.0021168	5.184	32.876712
0.0072	0.0045936	6.624	22.384428
0.0072	0.0031032	10.188	39.635854
0.008	0.0035928	13.068	42.111369
0.0144	0.009108	41.04	21.281892
0.0294	0.0101232	321.28	65.567347
0.057	0.0199728	617.12	64.96

IV.3 Effet du pH sur la quantité adsorbée :

La variation du pH en fonction de la quantité adsorbée est donnée par le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Effet de pH du BM sur la quantité adsorbée

pH	8	9	10	11	12
Q ads (mg/g)	13.068	0,396	2,412	27,648	10,188

D'après les résultats obtenus dans le tableau (IV.2), nous constatons que la quantité maximale est adsorbée à pH= 11.

Tableau IV.3 : Variation de la quantité adsorbée à pH =11

pH	11	11	11	11	11	11	11
Q ads (mg/g)	21.346667	41.04	71,28	135,24	321,3	617,12	813,12

A partir de ces résultats et à pH= 11, nous avons obtenu une meilleure quantité adsorbée qui est de 813.12 mg/g.

IV.4 Effet de la quantité du bio-adsorbant sur la quantité du B.M adsorbée

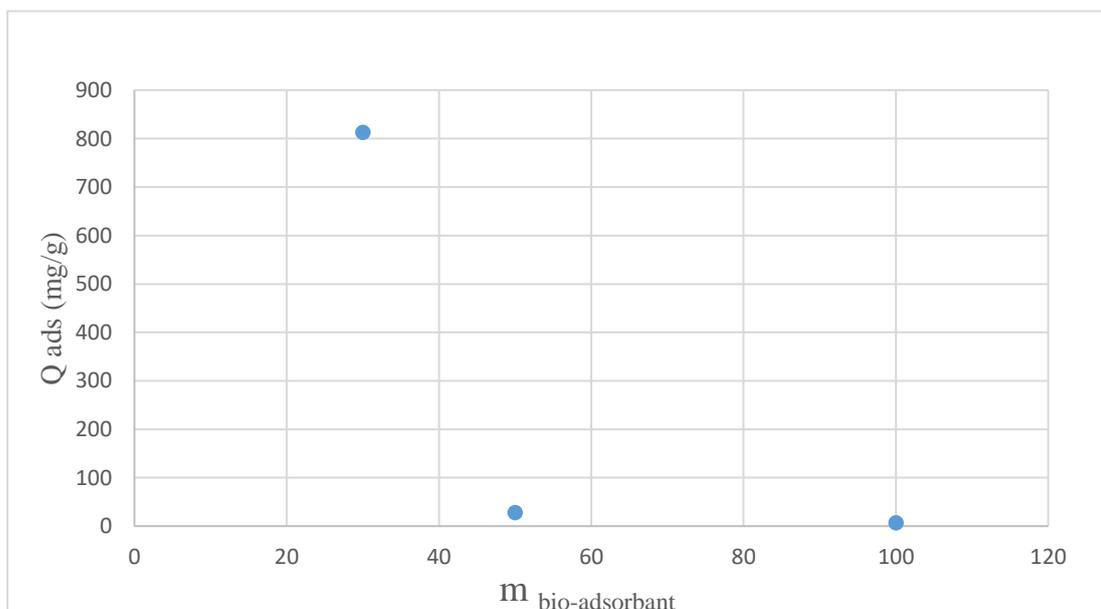


Figure IV.6 : Effet de la masse de bio-adsorbant

D'après la figure (IV.6), nous constatons que plus la quantité d'adsorbant est élevée, la quantité absorbée du BM diminue dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 6.624 mg/g à une quantité égale à 100 mg. La quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation et donc une quantité des ions qui reste libre dans la solution.

IV.5 Evolution du rendement du BM :

L'évolution du rendement en fonction de la quantité du B.M adsorbée est donnée sur la figure suivante :

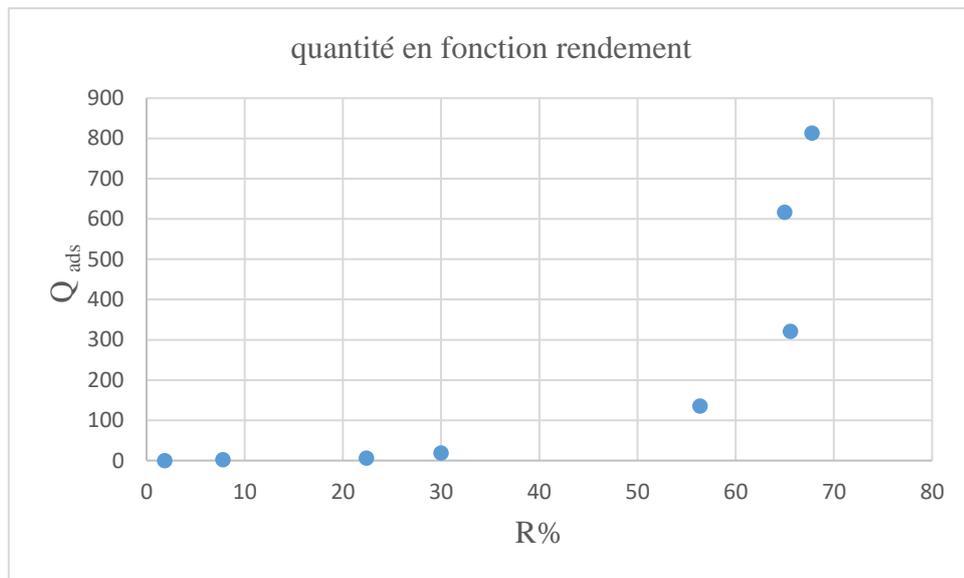


Figure IV.7 : Quantité adsorbée en fonction de rendement

La figure (IV.7) montre qu'il y a une corrélation entre le rendement et la quantité adsorbée du BM et indique que le rendement varie proportionnellement à la quantité adsorbée jusqu'à atteindre 67.76% pour une quantité adsorbée du BM égale à 813.12 mg/g.

IV.6 Effet de la température :

La température joue un rôle essentiel dans l'adsorption. Plus la température est élevée donc l'adsorption sera instantanée.

Température = 40 et 25°C

IV.7 Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée de CA :

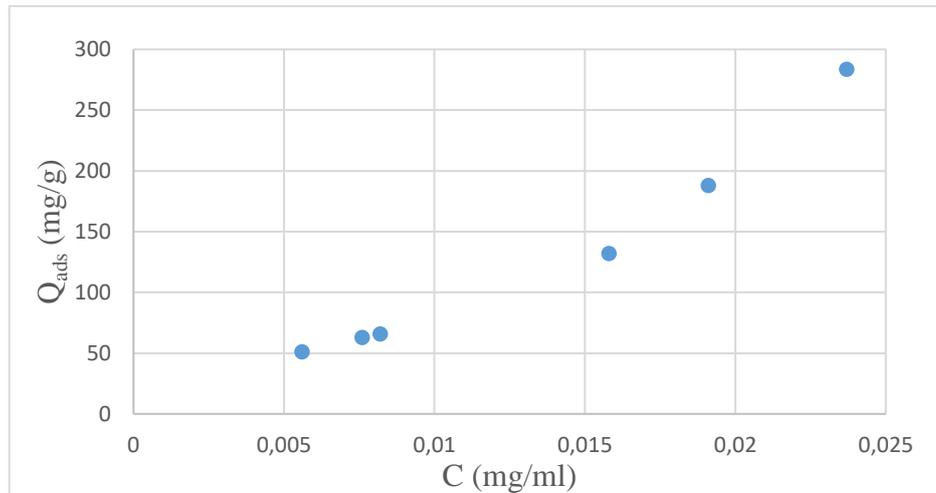


Figure IV.8 : Effet de la concentration du mélange (paracétamol + diclofénac) sur l'adsorption.

Nous constatons sur la figure (IV.8) que la quantité adsorbée du mélange (paracétamol + diclofénac) augmente avec l'augmentation de la concentration de ce dernier dans la solution, jusqu'à atteindre 283,8528 mg/g pour une concentration égale à 0.0237 mg/ml.

Parallèlement, le rendement d'adsorption diminue de 35.89527 % correspondant à une concentration égale à 0,0056 mg/ml jusqu'à 23.057432 % à une concentration égale à 0,0076 mg/ml, par contre il augmente de 24,746622 % à une concentration égale à 0,0082 mg/ml jusqu'à 53.287671 % à une concentration égale à 0,0191 mg/ml.

Tableau IV.4 : Rendement d'adsorption du (paracétamol + diclofénac)

C_0	C_e	Q_e (mg/g)	R %
0.0056	0.012144	51.136	35,89527
0.0076	0.014576	62.8992	23,057432
0.0082	0.014256	66.00704	24,746622
0.0158	0.0196896	132.14746	47,159603
0.0191	0.0229152	188.21376	53,287671
0.0237	0.028896	283.8528	41,09589

IV.8 Effet du pH sur la quantité adsorbée de charbon actif :**Tableau IV.5 :** Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de CA

pH	9	9	11	11	12	12
Q ads (mg/g)	87,40864	143,81875	32,6144	159,63494	28,60032	81,134592

Tableau IV.6 : Effet du pH sur la quantité adsorbée à 50mg de bio-adsorbant

pH	9	9	11	11	12	12
Q ads (mg/g)	73,66656	131,04538	42,39872	120,91162	28,09856	81,398016

D'après les résultats obtenus dans le tableau (IV.6), nous constatons que la quantité maximale est adsorbée à pH= 9.

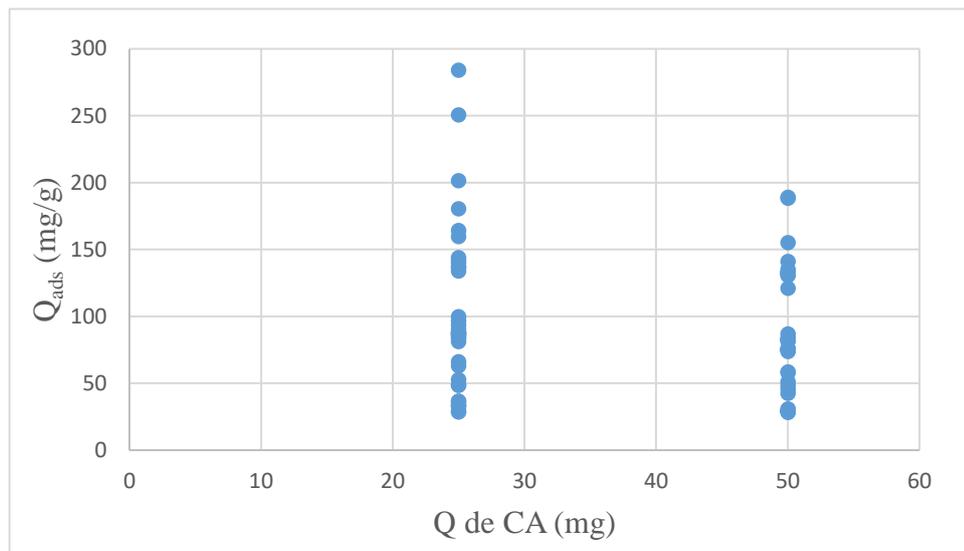
Après 30min**Tableau IV.7 :** Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de bio-adsorbant

pH	9	9	9	9	9	9	9	9
Q ads (mg/g)	187,55	68.74	432,54	194,93	652,76	287	830,31	347,46

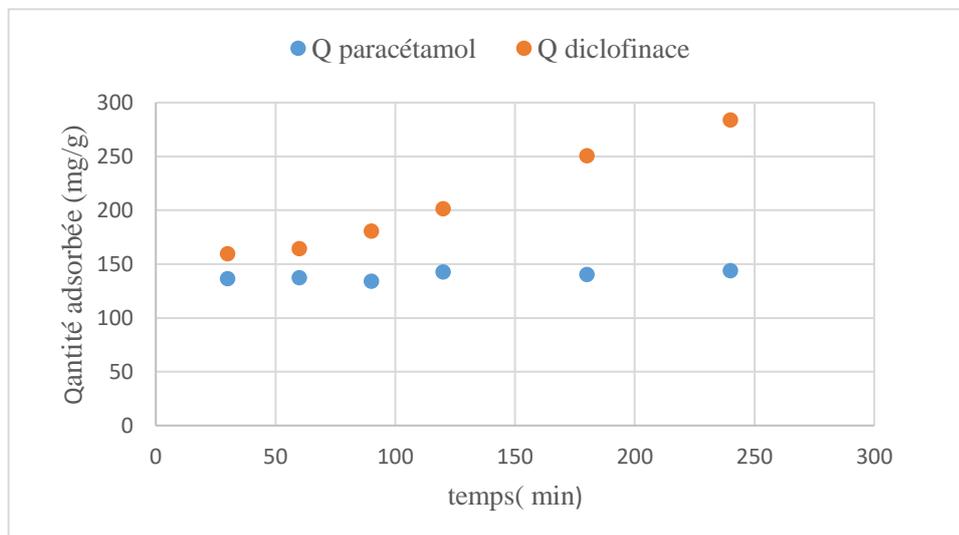
Après 3h :**Tableau IV.8 :** Effet du pH sur la quantité adsorbée à 25mg de bio-adsorbant

pH	9	9	9	9	9	9	9	9
Q ads (mg/g)	253,53	99.3	404.97	182.93	589.8	259.43	748.5	315.18

A partir de ces résultats et à pH= 9, nous avons obtenu une meilleure quantité adsorbée qui est de 830.31 mg/g.

IV.9 Effet de la quantité du charbon actif sur la quantité adsorbée :**Figure IV. 9 :** Effet de la quantité du CA sur la quantité adsorbée

Pour la même quantité de charbon actif, la quantité adsorbée diminue avec le temps et elle est plus importante pour 25 mg (250.63 mg/g) que pour 50 mg de CA (188.21 mg/g).

IV.10 Étude cinétique :**Figure IV. 10 :** Cinétique d'adsorption du paracétamol et diclofénac par CA à 25mg

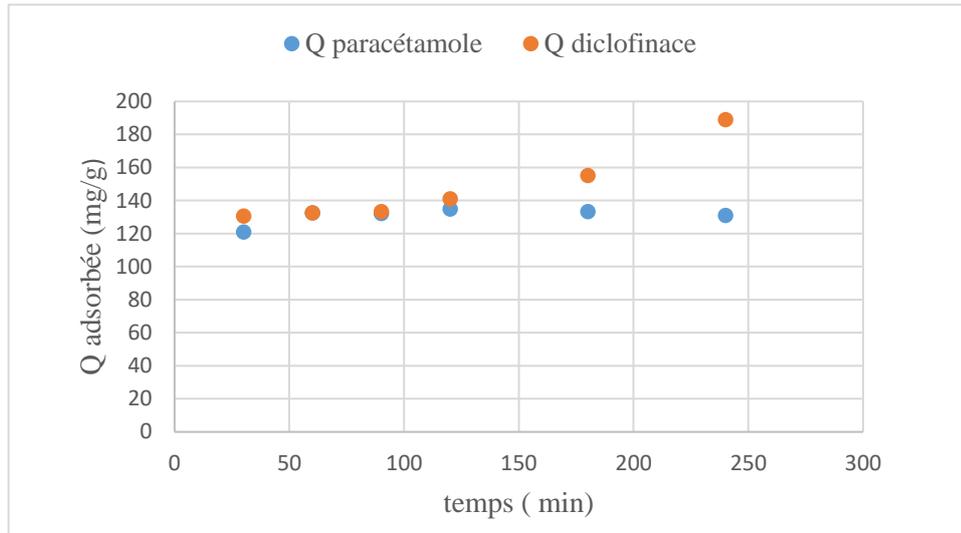


Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du paracétamol et diclofénac par CA à 50mg

Nous observons sur les courbes des figures (IV.10 et IV.11) des améliorations dans les quantités adsorbées de mélange binaire dans CA.

Pour 25 mg de CA, la quantité adsorbée de diclofénac égale à 283.8528 mg/g est élevée par rapport au paracétamol qui est de 143.81875 mg/g et pour 50 mg de CA, la quantité adsorbée pour le mélange binaire était faible comparativement à 25 mg, la quantité adsorbée de diclofénac atteignant 188.99866 mg/g et du paracétamol atteignant 131.04538 mg/g

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons utilisé des déchets issus de l'extraction de l'huile de ricin à partir de ses grains comme bio-adsorbant des polluants de l'industrie pharmaceutique tels que : le paracétamol, le diclofénac et le bleu de méthylène

Cette utilisation permet à la fois de préserver l'environnement contre les déchets de l'extraction et contre les polluants car le ricin est une substance toxique nocive pour la santé et l'environnement.

Nos essais se sont basés sur l'utilisation du bio-adsorbant dans l'adsorption du paracétamol, diclofénac et bleu de méthylène. Ce dernier est le mieux adsorbé par le ricin dans les conditions suivantes :

pH= 11, T=40°C, la vitesse d'agitation est de 250tr/min avec une concentration de 0.057mg/ml. La quantité adsorbée est de 813.12 mg/g avec un rendement de 67.76%.

L'adsorption a aussi été faite avec du charbon actif pour un mélange (paracétamol-diclofénac). Pour 25mg de CA, à pH= 9, une vitesse d'agitation de 250tr/min, une concentration de 0.0237 mg/ml et une température de 25°C, la quantité adsorbée du mélange est de 830.31 mg/g et le rendement est de 53.28%.

Nous remarquons que le bio-adsorbant donne un meilleur rendement par rapport au charbon actif et nous confirmons donc qu'il est plus efficace du point de vue économique.

Enfin, nous recommandons d'utiliser d'autres polluants pour faire des études d'adsorption avec ce bio-adsorbant et essayer d'introduire les isothermes d'adsorption pour ces études qui peuvent être prometteuses dans le domaine des phénomènes de surface.

Les références bibliographiques

Les références bibliographiques :

- 1- Ahmed Ghazza1,&, Brahim Madiq1, Lahoucine Aitlhaj1, Mohamed Kriet1 Service d'Ophtalmologie Hôpital Militaire Avicenne, Marrakech, Maroc - Published: 14 Jan 2020
- 2- Olsnes S., Kozlov J. V., Ricin, *Toxicon*, 39:11, **2001**, 1723-8.
- 3- Meerts I. A. T. M., Verspeek-Rip C. M., Buskens C. A. F., Toxicological evaluation of pomegranate seed oil. *Fd Chem Toxicol*, 47, **2009**, 1085-1092.
- 4- S. E. Chitour, "Physico chimie des surfaces" Ed. OPU, 1992, p.10
- 5- Okeola F.O. And Odebunmi E.O. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3): 281-288, 2010 Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Agrowastes
- 6- <http://dspace.univ-medea.dz:8080/bitstream/123456789/7436/1/M12272.pdf>
- 7- H.NOUR. Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau
- 8- <http://hdl.handle.net/2115/39539>.Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP
- 9- <https://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Fruits/ricin.htm>
- 10- Artur. P.Terzyk .The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, *Physicochemical and Engineering Aspects*, p.177, 23-45, (2001)
- 11- Artur. P.Terzyk, Gerhardrychlicki, Gtaniślawbiniak, and Jery p. Lukaszewicz. New correlation of the surface layer of charbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol it's adsorbed at different temperatures and pH, 257, p.13 -30. ,(2003
- 12- C.G. Daughton. Environmental stewardship and drugs a pollutant, *The Lancet*, p. 360, 1035-1036. , (2002)
- 13- D.W. Kolpin, E.T .Furlong, M.T. Meyer, E.M.,Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, 36, p .1202-1211. , (2000).
- 14- Oudiz B,Cessac, J. BrenotJ.P.MaignéP.,Santucci, M.C. Robé P. Charbonneau. Gestion des sites industriels potentiellement contaminés par des substances radioactives. Réalisé par l'IPSN pour le compte des ministères de l'Environnement et de la Santé, (2000)
- 15- Iran. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2006, Vol. 3, No. 4, pp. 239-246
- 16- H. BELLA, (2016) Elimination des colorants textiles par des écorces d'Amande
activées p6

Les références bibliographiques

- 17- P. Hiemenz, principales of colloid and surface chemistry, Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419
- 18- <https://mercer-instruments.com/fr/applications/BET-surface-area-analysis.html>
- 19- Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau (1999).
- 20- paradsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier)
- 21- Mémoire de master. Université de OUM El Bouaghi. Département de génie des procédés. 2016
- 22- R. Calvet Terce M., Arvieu J.C. (1980)
- 23- BOURAS O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France, p. 15, (2003)
- 24- McKeon T.A., Castor (*Ricinus communis* L.). *Ind Oil Crops*, **2016**, 75-112.
- 25- KNIGHT B., Ricin - A potent homicidal poison. *Br Med J*, 1, **1979**, 350-351.
- 26- Dumeignil F. Propriétés et utilisation de l'huile de ricin. *OCL* 2012 ; 19(1) : 10-15.
- 27- Trochain J., Le Ricin (suite), *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*, 107, **1930**, 578-589. Doi : 10.3406/jatba.1930.4881.
- 28- André F., la culture du ricin en Afrique du nord. *Ann Off nat Comb liquides*, 3, **1929**, 529-541.
- 29- Garcíaa J. J. G ., Bartolomeâ –Z., Del Mar M .T., Barceloâ –Munãoz J. M ., Pollinosis to *Ricinus communis* (castor bean): an aerobiological, clinical and immunochemical study. *Clin Experim Allerg*, 29, **1999**, 1265- 1275.
- 30- <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Huile-de-ricin.html>
- 31- Barbosa D. D. C., Tatiana M. S., Simoni M., Plentz M., Mario R. M., Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel*, 89, **2010**, 3791-3794.
- 32- Cangemi J. M., Antonia M. d. S., Salvador C. N., Gilberto O. C., Biodegradation of Polyurethane Derived from Castor Oil. *Ciência Technol*, 18 :3, **2008**, 201-206.
- 33- Borch-Jensen C., Benny J., Mathiasen K., Jørgen M., Analysis of Seed Oil from *Ricinus communis* and *Dimorphoteca pluvialis* by Gas and Supercritical Fluid Chromatography. *JAOCS*, 74: 3, **1997**, 277-284.
- 34- Olsnes S., Kozlov J. V., Ricin, *Toxicon*, 39:11, **2001**, 1723-8.
- 35- Meerts I. A. T. M., Verspeek-Rip C. M., Buskens C. A. F., Toxicological evaluation of pomegranate seed oil. *Fd Chem Toxicol*, 47, **2009**, 1085-1092.

Les références bibliographiques

- 36- Anete C. F., Miriam E. M. A., Mariana L. D. C., Pharmacological Evaluation of Ricinine, a Central Nervous System Stimulant Isolated from *Ricinus communis*. *J Pharmacol Biochem Beh*, 63:3, **1999**, 367-375.
- 37- Aslania M. R., Malekib M., Mohria M., Sharifia K., Najjar V. N., Afshari E. Castor bean (*Ricinus communis*) toxicosis in a sheep flock. *Toxicon*, 49, **2007**, 400-406.
- 38- *Gastroenterol Hepatol J.*, 25: 7, **2010**, 1266-75. Doi: 10.1111/j.1440-1746.2010.06287.
- 39- Mutlu H., Meier M., Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur J Lipid Sci Technol*, 112, **2010**, 10-30. Doi.org/10.1051/ocl.2012.0427.
- 40- Gouget C., Additifs alimentaires. le guide indispensable pour ne plus vous empoisonner, Ed. Chariot d'Or, **2013**, ISBN 978-2-9118-0669-8. 14 ème edition.
- 41- Final Report on the Safety Assessment of *Ricinus Communis* (Castor) Seed Oil, Hydrogenated Castor Oil, Glyceryl Ricinoleate, Glyceryl Ricinoleate SE, Ricinoleic Acid, Potassium Ricinoleate, Sodium Ricinoleate, Zinc Ricinoleate, Cetyl Ricinoleate, Ethyl Ricinoleate, Glycol Ricinoleate, Isopropyl Ricinoleate, Methyl Ricinoleate, and Octyldodecyl Ricinoleate1. *Inter J Toxicol*, **2016**, 26: 3, 31-77. Doi: 10.1080/10915810701663150.
- 42- Rafidison P., Dow Corning « Les excipients : les défis actuels et à venir ». The International Pharmaceutical Excipients Council Europe (IPEC) Federation Chair, **2011**.
- 43- Gelderblom H, Verweij J, Nooter K, Sparreboom A. Cremophor EL: the drawbacks and advantages of vehicle selection for drug formulation *Eur J Cancer*, 37:13, **2001**, 1590-8.
- 44- Marmion L. R. C., Desser K. B., Lilly R. B., Reversible Thrombocytosis and Anemia Due to Miconazole Therapy. *Antimicrob Agents Chemother*, 10:3, **1976**, 447-449.
- 45- Gradishar W. J., Tjulandin S., Davidson N., Shaw H., Phase III trial of nanoparticle albuminbound paclitaxel compared with polyethylated castor oil-based paclitaxel in women with breast cancer. *J Clin Oncol*, 23:31, **2005**, 7794-803.
- 46- Belitsky P., Dunn S., Johnston A., Impact of absorption profiling on efficacy and safety of cyclosporin therapy in transplant recipients. *Clin Pharmacokinet*, 39, **2000**, 117- 125.
- 47- Zhang K. E., Wu E., Patick A. K., Circulating metabolites of the human immunodeficiency virus protease inhibitor nelfinavir in humans: structural identification, levels in plasma, and antiviral activities. *Antimicrob Agents Chemother*, **2001**, 45:4, 1086-93.

Les références bibliographiques

- 48- Garg S, Anderson R. A., Chany C. J., Properties of a new acid-buffering bioadhesive vaginal formulation (ACIDFORM). *Contraception*, 64:1, **2001**, 67-75.
- 49- Pucker A. D., Ng S. M., Nichols J. J., Over the counter (OTC) artificial tear drops for dry eye syndrome, *Cochrane Database Syst Rev*, 23:2, **2016**, CD009729. Doi:10.1002/146 51858.CD009729.pub2.
- 50- actualité pharmaceutique n°463 mai 2007
- 51- Wu, S., Zhang, L. & Chen, J. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* 96, 875–884 (2012).
- 52- Thomas, S. H. L. (1993). Paracetamol (acetaminophen) poisoning. *Pharmacology & Therapeutics*, 60(1), 91–120.
- 53- Package insert. Amoxil (amoxicillin). Bristol, TN: Beecham Laboratories, 1987.
- 54- Homlok, R., Takács, E., & Wojnárovits, L. (2011). Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. *Chemosphere*, 85(4), 603–608.
- 55- M. M.A, “adsorption d’un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bitonite),” 2014.
- 56- - A., J. Owen. *UV-Visible Spectroscopy : Uses of Derivative Spectroscopy*. Agilent Technologies.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : les matériels utilisés

On a aussi utilisé un broyeur, une balance analytique, un tamis, un bain-marie, un conductimètre, un pH-mètre et un agitateur. Comme verrerie de laboratoire, ont utilisé :

Bécher, fiole, pipette, barreau magnétique, papier filtre, spatule, éprouvette, flacon, entonnoirs, tubes à essai, filtre à seringue, seringue, mortier.

Annexe 2 : Les courbes d'étalonnage

Amoxicilline :

Le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus.

Tableau 1 : La concentration d'Amoxicilline en fonction de l'absorbance

Concentration (mg/ml)	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
Do	1.252	0.99	0.745	0.468	0.23

Paracétamol :

Le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus.

Tableau 2 : La concentration du Paracétamol en fonction de l'absorbance

Concentration (mg/ml)	0.008	0.001	0.0008	0.0001
Do	0.515	0.117	0.06	0.013

Bleu de méthylène :

Le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus.

Tableau 3 : La concentration du bleu de méthylène en fonction de l'absorbance

Concentration (mg/ml)	0.005	0.0025	0.001	0.0005	0.0001
Do	0.7	0.351	0.13	0.067	0.018

Diclofénac :

Annexes

Le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus.

Tableau 4 : La concentration du diclofénac en fonction de l'absorbance

Concentration (mg/ml)	0.005	0.01	0.015	0.0199	0.0249	0.0301
Do	0.147	0.295	0.443	0.591	0.739	0.894

Annexe 3 : Etude de l'effet du pH sur la quantité adsorbée

Pour BM :

Tableau 5 : Les résultats initiaux pour l'opération 1 et 2

pH	8	9
Do	0.862	0.743

Tableau 6 : Les résultats après 2h pour l'opération 1 et 2

pH	8	9
Do	0.499	0.567
Quantité adsorbée (mg/g)	13.068	6.336
Rendement %	42.111369	23.687752

Pour amoxicilline :

Tableau 7 : Les résultats initiaux pour l'opération 3 et 4

pH	3	9
Do	0.875	0.759

Tableau 8 : Les résultats après 2h pour l'opération 3 et 4

pH	3	9
Do	0.961	0.915

Annexes

Q (mg/g)	12.605	21.575
----------	--------	--------

Pour paracétamol :

Tableau 9 : Les résultats initiaux pour l'opération 5 et 6

pH	3	9
Do	0.138	0.144

Tableau 10 : Les résultats après 2h pour l'opération 5 et 6

pH	3	9
Do	0.121	0.098
Q (mg/g)	1.36	3.68

Annexe 4 : Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée

Pour paracétamol :

Tableau 11 : Les résultats initiaux pour l'opération 1,2 et 3

Concentration (mg/ml)	0.004	0.001	0.0005
Do	0.246	0.06	0.042

Tableau 12 : Les résultats après 2h pour l'opération 1,2 et 3

C (mg/ml)	0.004	0.001	0.0005
Do	0.239	0.088	0.045

Annexes

Q (mg/g)	0.56	-2.24	-0.24
----------	------	-------	-------

Pour BM :

Tableau 13 : Les résultats initiaux pour l'opération 4,5 et 6

C (mg/ml)	0.004	0.001	0.0005
Do	0.438	0.109	0.072

Tableau 14 : Les résultats après 2h pour l'opération 4,5 et 6

C (mg/ml)	0.004	0.001	0.0005
Do	0.294	0.107	0.061
Q (mg/g)	5.184	0.072	0.396
R %	32.876712	1.8348624	15.277778

Annexe 5 : effet du pH sur la quantité adsorbée de deux polluants (paracétamol et B.M)

Pour paracétamol :

Tableau 15 : Les résultats initiaux pour l'opération 1 et 2

pH	8	9
Do	0.537	0.499

Tableau 16 : Les résultats après 2h pour l'opération 1 et 2

pH	8	9
Do	0.544	0.521
Q (mg/g)	-0.56	-1.76

Annexes

Pour BM :

Tableau 17 : Les résultats initiaux pour l'opération 3 et 4

Ph	8	9
Do	1.009	1.029

Tableau 18 : Les résultats après 2h pour l'opération 3 et 4

pH	8	9
Do	0.604	0.610
Q(mg/g)	14.58	15.084
R %	40.138751	40.719145

Annexe 6 : effet du pH sur la quantité adsorbée du B.M avec variation de la quantité du bio-adsorbant

Tableau 19 : Les résultats initiaux pour l'opération 1,2 et 3

pH	10	11	12
Do	0.862	0.822	0.714

Tableau 20 : Les résultats après 2h pour l'opération 1,2 et 3

pH	10	11	12
Do	0.795	0.638	0.431
Q (mg/g)	2.412	6.624	10.188
R %	7.7726218	22.384428	39.635854

Tableau 21 : Les résultats initiaux pour l'opération 4,5 et 6

Annexes

pH	10	11	12
Do	0.887	0.859	0.732

Tableau 22 : Les résultats après 2h pour l'opération 4,5 et 6

pH	10	11	12
Do	0.621	0.475	0.401
Q (mg/g)	19.152	27.648	23.832
R %	29.988726	44.703143	45.218579

Annexe 7 : Effet de la concentration initiale des polluants sur la quantité adsorbée

Tableau 23 : Les résultats initiaux pour les opérations

Concentration (mg/ml)	0.0028	0.0072	0.0144	0.0294	0.057	0.072
Do	0.329	0.644	1.305	2.005	2.865	2.919

Tableau 24 : Les résultats après 2h pour les opérations

C (mg/ml)	0.0028	0.0072	0.0144	0.0294	0.057	0.072
Do	0.211	0.406	0.873	1.406	2.774	3.224
Q (mg/g)	21.34666667	71.28	135.24	321.28	617.12	813.12
R %	45.742857	59.4	56.35	65.567347	64.96	67.76

Tableau 25 : Les résultats finis de B.M avec le bio-adsorbant

Annexes

	C (mg/ml)	Q polluant (mg)	pH	T (°C)	V (tr/min)	Do (initiale)	C ₀ (mg/ml)	Do	C _e (mg/ml)	Q _{ads} (mg/g)	R%
Essai 1	0.008	100	8	40	100	0.862	0.0062064	0.499	0.0035928	13.068	42.111369
			9			0.743	0.0053496	0.567	0.0040824	6.336	23.687752
Essai 2	0.004	100	9	25	100	0.438	0.0031536	0.294	0.0021168	5.184	32.876712
	0.001					0.109	0.0007848	0.107	0.0007704	0.072	1.8348624
	0.0005					0.072	0,0005184	0.061	0.0004392	0.396	15.277778
Essai 3	0.008	100	8	25	250	1.009	0.0072648	0.604	0.0043488	14.58	40.138751
			9			1.029	0.0074088	0.61	0.004392	15.084	40.719145
Essai 4	0.0072	100	10	40	250	0.862	0.0062064	0.795	0.005724	2.412	7.7726218
			11			0.822	0.0059184	0.638	0.0045936	6.624	22.384428
			12			0.714	0.0051408	0.431	0.0031032	10.188	39.635854
Essai 5	0.0072	50	10	40	250	0.887	0.0063864	0.621	0.0044712	19.152	29.988726
			11			0.859	0.0061848	0.475	0.00342	27.648	44.703143
			12			0.732	0.0052704	0.401	0.0028872	23.832	45.218579

Annexes

Essai 6	0.0144	30	11	25	250	1.607	0.0115704	1.265	0.009108	41.04	21.281892
	0.0028	30	11	40	250	0.329	0.0028	0.211	0.0015192	21.3467	45.742857
Essai 7	0.0072					0.644	0.0072	0.406	0.0029232	71.28	59.4
	0.0144					1.305	0.0144	0.873	0.0062856	135.24	56.35
	0.294					2.005	0.0294	1.406	0.0101232	321.28	65.567347
	0.057					2.865	0.057	2.774	0.0199728	617.12	64.96
	0.072					2.919	0.072	3.224	0.0232128	813.12	67.76

Annexe 8 : effet de la quantité du charbon actif sur l'adsorption d'un polluant

Pour paracétamol :

Tableau 26 : Les résultats initiaux pour l'opération 1,2 et 3

Concentration (mg/ml)	0,01
Do	0,563

Tableau 27 : Les résultats initiaux pour l'opération 1,2 et 3 pour défèrent λ_{\max}

C (mg/ml)	0,01	0,03
λ_{\max}	243	275
Do	0,549	0,552

Tableau 28 : Les résultats après 15 min pour l'opération 1,2 et 3

Annexes

La masse (mg)	25	50	75
Do	0,367	0,216	0,114
Quantité adsorbée (mg/g)	49.10976	43.47216	37.50048
Rendement %	34.813499	61.634103	79.751332

Tableau 29 : Les résultats après 30 min pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
Do	0,35	0,162	0,066
Q (mg/g)	52.21056	49.14656	40.608213
R %	37.833037	71.225577	88.277087

Tableau 30 : Les résultats après 1h pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
Do	0,286	0,14	0,069
Q (mg/g)	66.39136	50.69232	39.467307
R %	49.20071	75.133215	87.744227

Tableau 31 : Les résultats après 1h30min pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
Do	0,256	0,121	0,056
Q (mg/g)	71.91168	51.76704	39.58656
R %	54.529307	78.507993	90.053286

Tableau 32 : Les résultats après 2h pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
--------	----	----	----

Annexes

Do	0,211	0,104	0,048
Q (mg/g)	80.5376	52.5096	39.277333
R %	62.522202	81.527531	91.474245

Tableau 33 : Les résultats après 3h pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
Do	0,21	0,108	0,055
Q (mg/g)	78.84608	50.8144	37.822293
R %	62.699822	80.817052	90.230906

Tableau 34 : Les résultats après 4h pour l'opération 1,2 et 3

m (mg)	25	50	75
Do	0,2	0,109	0,064
Q (mg/g)	79.10496	49.46784	36.24736
R %	64.476021	80.639432	88.632327

Pour diclofénac :

Tableau 35 : Les résultats initiaux pour l'opération 4,5 et 6

Concentration (mg/ml)	0,03
Do	0,691

Tableau 36 : Les résultats initiaux pour l'opération 4,5 et 6 pour défèrent λ_{\max}

C (mg/ml)	0,01	0,03
λ_{\max}	243	275

Annexes

Do	0,142	0,938
----	-------	-------

Tableau 37 : Les résultats après 15 min pour l'opération 4,5 et 6

La masse (mg)	25	50	75
Do	0,58	0,458	0,335
Quantité adsorbée (mg/g)	58.405536	61.299504	62.439552
Rendement %	16.063676	33.719247	51.519537

Tableau 38 : Les résultats après 30 min pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
Do	0,539	0,423	0,373
Q (mg/g)	78.242304	68.976768	54.563712
R %	21.997106	38.78437	46.02026

Tableau 39 : Les résultats après 1h pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
Do	0,53	0,41	0,267
Q (mg/g)	81.035808	70.717584	71.137024
R %	23.299566	40.665702	61.360347

Tableau 40 : Les résultats après 1h30min pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
--------	----	----	----

Annexes

Do	0,511	0,403	0,255
Q (mg/g)	88.54272	70.834176	71.490048
R %	26.049204	41.678726	63.096961

Tableau 41 : Les résultats après 2h pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
Do	0,538	0,436	0,241
Q (mg/g)	73.51344	61.2612	72.072
R %	22.141823	36.903039	65.12301

Tableau 42 : Les résultats après 3h pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
Do	0,572	0,429	0,241
Q (mg/g)	55.817664	61.446336	70.3584
R %	17.221418	37.916064	65.12301

Tableau 43 : Les résultats après 4h pour l'opération 4,5 et 6

m (mg)	25	50	75
Do	0,574	0,439	0,254
Q (mg/g)	53.542944	57.661632	66.661728
R %	16.931983	36.468886	63.241679

Annexe 9 : Etude cinétique

Annexes

Tableau 44 : Les résultats initiaux pour les opérations

Ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	1,262	1,109	1,184	1,46	1,163	1,475

Tableau 45 : Les résultats après 30 min pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,914	0,85	1,054	1,157	1,049	1,321
Q (mg/g)	87,30624	136,45363	32,6144	159,63494	28,60032	81,134592
R %	27.575277	23.354373	10.97973	20.753425	9.8022356	10.440678

Tableau 46 : Les résultats après 30 min pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,66	0,606	0,846	1,001	0,939	1,166
Q (mg/g)	75,51488	132,50227	42,39872	120,91162	28,09856	81,398016
R %	47.70206	45.356177	28.547297	31.438356	19.260533	20.949153

Tableau 47 : Les résultats après 1h pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,911	0,843	0,987	1,142	1,029	1,294

Annexes

Q (mg/g)	86,26176	137,28154	48,41472	164,11853	32,93184	93,413376
R %	27.812995	23.985573	16.638514	21.780822	11.521926	12.271186

Tableau 48 : Les résultats après 1h pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,65	0,595	0,814	0,954	0,928	1,154
Q (mg/g)	75,20256	132,63667	45,4656	130,57229	28,8768	82,833408
R %	48.494453	46.348061	31.25	34.657534	20.206363	21.766712

Tableau 49 : Les résultats après 1h30min pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,914	0,844	0,982	1,103	1,044	1,301
Q (mg/g)	83,74272	133,91616	48,60928	180,40781	28,63616	87,929856
R %	27.575277	23.895401	17.060811	24.452055	10.232158	11.79661

Tableau 50 : Les résultats après 1h30min pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
----	---	---	----	----	----	----

Annexes

λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,639	0,586	0,784	0,902	0,922	1,144
Q (mg/g)	74,95936	132,14746	48,128	140,99098	28,99712	83,634432
R %	94.366086	47.159603	33.783784	38.219178	20.72227	22.440678

Tableau 51 : Les résultats après 2h pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,895	0,821	0,96	1,053	1,019	1,293
Q (mg/g)	86,43584	142,4425	52,75648	201,29894	33,91488	90,015744
R %	29.080824	25.969342	18.918919	27.076712	12.381771	12.338983

Tableau 52 : Les résultats après 2h pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,631	0,575	0,759	0,846	0,923	1,146
Q (mg/g)	75,92192	134,92685	51,136	155,14061	28,8768	83,129088
R %	50	48.151488	35.89527	42.054795	20.636285	22.305085

Tableau 53 : Les résultats après 3h pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
----	---	---	----	----	----	----

Annexes

λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,894	0,819	0,911	0,942	1,005	1,269
Q (mg/g)	84,7872	140,3136	62,8992	250,62912	36,4032	99,67104
R %	29.160063	26.149684	23.057432	35.479452	13.585555	13.966102

Tableau 54 : Les résultats après 3h pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,611	0,558	0,68	0,682	0,897	1,116
Q (mg/g)	74,9952	133,29792	58,0608	188,21376	30,6432	86,84928
R %	51.584786	49.6844	42.567568	53.287671	22.871883	24.338983

Tableau 55 : Les résultats après 4h pour l'opération 1,3 et 5

ph	9	9	11	11	12	12
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,874	0,805	0,891	0,86	1,001	1,271
Q (mg/g)	87,40864	143,81875	66,00704	283,8528	36,49536	96,509952
R %	30.744849	27.412083	24.746622	41.09589	13.929493	13.830508

Tableau 56 : Les résultats après 4h pour l'opération 2,4 et 6

ph	9	9	11	11	12	12
----	---	---	----	----	----	----

Annexes

λ_{\max}	243	275	243	275	243	275
Do	0,608	0,555	0,665	0,661	0,895	1,127
Q (mg/g)	73,66656	131,04538	58,46016	188,99866	30,18752	82,317312
R %	51.822504	49.954914	43.834459	54.726027	23.043852	23.59322

Annexe 10 : Etude de la concentration initiale des polluants binaire sur la quantité adsorbée

Tableau 57 : Les résultats initiaux pour les opérations

Concentration (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.755	1.491	1.207	0.894	0.731	0.486	0.308	0.202

Tableau 58 : Les résultats après 30min pour les opérations

C (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.399	1.217	0.934	0.714	0.516	0.347	0.179	0.106
Quantité adsorbée (mg/g)	187.55	68.74	432.54	194.93	652.76	287	830.31	347.46

Tableau 59 : Les résultats après 1h pour les opérations

C (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.285	1.105	0.919	0.690	0.507	0.333	0.178	0.096

Annexes

Q (mg/g)	242.56	94.86	431.45	196.85	644.08	284.59	813.88	342.83
----------	--------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Tableau 60 : Les résultats après 1h30min pour les opérations

C (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.283	1.096	0.911	0.679	0.507	0.392	0.181	0.103
Q (mg/g)	238.52	95.05	426.51	195.39	630.66	264.46	795.41	334

Tableau 61 : Les résultats après 2h pour les opérations

C (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.300	1.110	0.912	0.681	0.518	0.342	0.188	0.103
Q (mg/g)	225.03	89.73	416.94	205.60	611.81	270.61	775.02	326.90

Tableau 62 : Les résultats après 3h pour les opérations

C (mg/ml)	0.04	0.018	0.02	0.012	0.01	0.006	0.005	0.003
λ_{\max}	243	275	243	275	243	275	243	275
Do	1.231	1.060	0.918	0.697	0.536	0.365	0.208	0.123
Q (mg/g)	253.53	99.30	404.97	182.93	589.80	259.43	748.50	315.18