REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Élimination des polluants pharmaceutique par adsorption par la ricine et le carvi

Présenté par:

- Mlle FARADJI RADHIA

- Mlle LAMRI NORA

Encadreurs :

Dr. BELAISSA YAHIA

Mr. CHABANE AHMED

Promotion : 2022/2023

التلخيص

هذه الدراسة التجريبية مكرسة للقضاء على عائلتين من الادوية (ثنائي كلوفيناك الصوديوم، أزرق الميثيلين)، الموجودة في البيئة المائية، عن طريق الامتزاز على الخروع والكروية المنشطين بيولوجيًا. أجريت الدراسة باستخدام طريقة الدفعات. وتم بحث تأثير العديد من المعاملات (وقت التلامس، والتركيز الابتدائي، والكتلة الامتزازية، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة) على قدرة الامتزاز تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن امتزاز ثنائي فلوفيناك الصوديوم كان الأعلى عند درجة الحموضة 11 وتفضله درجات الحرارة المرتفعة. كان الامتزاز عملية عفوية وهادئة للحرارة. كانت الامتزازات المنشطة تتمتع بقدرة امتزاز أفضل مقارنة بالامتزازات لوصف امتزاز هذه الملوثات. بالإضافة إلى ذلك، زادت الكمية الممتزة مع Temkin و Langmuir الخام. تم تكييف نموذجي التركيز الأولي للملوث الصيدلاني، على سبيل المثال، بالنسبة لامتزاز الميثيلين الأزرق بواسطة الكارفي المنشط، تراوحت الكمية الممتزة من 5 ملغم/غرام إلى 145 ملغم/غرام للتركيزات الأولية البالغة 0.0066 غرام/لتر و 0.066 غرام/لتر على التوالي.

الكلمات المفتاحية : إمتزاز، ديكلوفيناك الصوديوم، الخروع،الكروية ،الملوثات الصيدلانية

Résumé

Cette étude expérimentale est consacrée à l'élimination de deux familles médicamenteuses (diclofénac sodique, Bleu de méthylène), présents dans le milieu aquatique, par adsorption sur la ricine et le carvi activé biologiquement. L'étude a été réalisée parla méthode de lots. L'effet de nombreuxparamètres(durée de contact, concentration initiale, masse adsorbant, pH et température) sur la capacité adsorption aété étudié. Les résultats de cette étude indiquent que l'adsorption du diclofénac de sodium était maximale à un pH de 11 et favorisée par des températures élevées. L'adsorption était un processus spontané et endothermique. Les adsorbants activés présentaient une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux adsorbants brute. Les modèles de Langmuir et de Temkin étaient adaptés pour décrire l'adsorption de ces polluants. De plus, la quantité adsorbée augmentait avec la concentration initiale du polluant pharmaceutique, par exemple, pour l'adsorption du bleu de méthylène par le carvi activé, la quantité adsorbée variait de 5 mg/g à 145 mg/g pour des concentrations initiales de 0,0066 g/L et 0,066 g/L respectivement.

Mots clés : adsorption, diclofénac sodique, carvi, ricine,polluant pharmaceutique

Abstract

This experimental study is dedicated to the elimination of two drug families (diclofenac sodium, methylene blue), present in aquatic environment, by adsorption on castor and caraway. The study was carried out on the batch method. The effect of many practical factors (contact time, initial concentration, adsorbent mass, pH, temperature) on the adsorption capacity has been studied. The results of this study indicate that sodium diclofenac adsorption was highest at pH 11 and favored by high temperatures. Adsorption was a spontaneous, endothermic process. Activated adsorbents had better adsorption capacity compared to raw adsorbents. Langmuir and Temkin models were adapted to describe the adsorption of these pollutants. In addition, the amount adsorbed increased with the initial concentration of the pharmaceutical pollutant, for example, for methylene blue adsorption by activated carvi, the amount adsorbed ranged from 5 mg/g to 145 mg/g for initial concentrations of 0,0066 g/L and 0.066 g/L respectively.

Keywords: Adsorption, diclofenac sodium, castor, carum, pharmaceutical pollutant

Remerciements

Je remercie tout D'abord, ALLAH le tout-puissant, de nous avoir donné la force et le courage et la patience et la volonté pour terminer ce travail.

On remercie notre promoteur Mr. BELAISSA YAHIA et notre Co-promoteur Mr. CHABANE AHMED d'avoir accepté de nous encadrés, et de nous avoir dirigés.

Un spécial remerciement à Mr. HENTABLI Mohamed pour toutes les informations qui nous a donné, l'aide et la grande patience avec nous.

Je tiens à remercier vivement les membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail

Nos vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de laboratoire SAIDAL de Médéa spécialement section contrôle qualité surtout au l'ingénieure BOUAZIZE Ilham

Je remercie aussi l'équipe de laboratoire de l'université de Médéa ; et toute l'équipe de laboratoire d'analyse physico-chimique surtout au l'ingénieure du laboratoire Madame BENHAOUA Meriem et Zineb pour leurs aide constant et ses précieux conseils.

Je remerciements nos parents pour leur soutien continu pendant notre longue étude.

Nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu

Accomplir mon mémoire. Je dédie ce mémoire :

Ma très chère mère qui m'a protégé pendant toute ma vie, et qui a

Fait tout pour que je devienne ce que je suis.

Mon père que dieu le protège qui m'a tant aidé et encouragé.

A mes chers frères : MOHAMED, MALEK et OMAR

A Toute ma famille.

A tous mes amies :

FARAH, HAYAT, NOUR IMANE, KHAOULA, AMIRA, SABRINE, NOUR EL HOUDA, NORA

Je cite particulièrement ma chère binôme NORA.

A Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma formation A

Toutes mes amies de l'université de Médéa

A Toutes les amies sans exception.

FARADJI Radhia

Dédicace

Je souhaite dédier ce mémoire :

À mes chers parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu.

À Tout membres de ma famille, petite et grande.

À mes chères sœurs

À ma chère amie et Binôme dans le mémoire :**FARADJI Radhia**

Pour mes amis proches, qu'on appelle ma famille A.D

A tous mes amies : Ikram ;Hayat ;Farah

Tous mes amies de l'université de Médéa

LAMRI Nora

Table des matières

Résumé

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et nomenclature

Introduction générale 1

Chapitre I: Polluant et Adsorption

I.1 Introduction 3

I.2.Polluant 3

I.2.1. pollution des eaux 3

I.2.1.1. Types de pollution 3

1. Pollution naturelle 3

2. Pollution industrielle 3

I.3.Technique de traitement des polluants pharmaceutique 6

I.3.1. Oxydation catalytique 7

I.3.2. Photo catalyse 7

I.3.3. La coagulation – floculation 7

I.3.4. Techniques membranaires 7

I.3.5.Adsorption 8

I.3.5.1. Types d'Adsorption 8

I.3.5.2.Les déférentes techniques activations 9

Activation physique 9

Activation chimique 9

Activation biologique 9

I.4.Etude paramétrique l'adsorption 10

I.4.1.Effet du pH 10

I.4.2.Dose adsorbante 10

I.4.3.Concentration initiale du polluant 10

I.4.4.Température 11

I.5.Modélisation l'adsorption 11
I.5.1. Classification des isothermes selon l'IUPAC 11
I.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption 13
a. Modèle de Langmuir 13
b. Modèle de Freundlich 15
c. Modèle de Temkin 16
d. L'isotherme de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) 16
e. Modèle Dubinin-Astakhov (DA) 17
I.6.Évaluation du modèle par le calcul des erreurs 17
I.7.Etude thermodynamique 18
I.8.Mécanisme d'adsorption 19
I.9.Les bio adsorbants 20
a. La Ricine 20
b. Le Carvi 22
I.10.Conclusion 23

Chapitre II: Étude expérimentale

II.1. Introduction 24
II.2. Matériels et méthodes 24
II.2.1. Matériels 24
II.2.2. Produitschimiques 25
II.2.2.1. Les adsorbats (polluants) 25
II.2.2.2. Autre produit 26
II.2.3. Produits biologiques 26
II.2.4. Méthodes 27
II.2.4.1. Préparation des adsorbants 27
II.3. Méthodes d'analyses 32
- *Spectrophotométrie UV-visible* 32
II.4. Choix de bio adsorbant de meilleure adsorption 32
- *Détermination de point de zéro charge* 32
II.5. Conclusion 34

Chapitre III: Résultats et Discussion

III.1. Introduction 35

III.2. Choix de bio adsorbant de meilleure adsorption 35
III.2.1. Détermination de point de zéro charge 35
a. Ricine 35
b. Carvi 36
III.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage 37
III.3.1. Diclofénac de sodium 37
III.3.2. Bleu de méthylène 38
III.4. Choix du bio adsorbant 39
III.4.1. Partie1 39
III.4.1.1. Résultats obtenus par la ricine 39
III.4.1.2. Résultats obtenus par la ricine activée 41
III .4.2. Partie 2 43
III.4.2.1. Bleu de méthylène 43
III.4.2.2. Diclofénac de sodium 46
III.5. Conclusion 52
Conclusion générale 53
Référence Bibliographie 55

Liste des figures

Chapitre I: Polluant et Adsorption

Figure I.1:structure chimique du bleu de Méthylène 5
Figure I.2 : Classification des isothermes selon l'IUPAC..... 11
Figure I.3: Mécanisme d'adsorption 20
Figure I.4: Grains de la ricine 21
Figure I.5: plante du carvi 22

Chapitre II: Étude expérimentale

Figure II.1: détermination de point zéro charge..... 34

Chapitre III: Résultats et Discussion

Figure III.1: détermination de point de charge nulle de la ricine 36
Figure III.2: détermination de point de charge nulle du carvi 36
Figure III.3: Balayage spectral de la solution diclofénac de sodium. 37
Figure III.4: Courbe d'étalonnage diclofénac de sodium 38
Figure III.5: Courbe d'étalonnage bleu de méthylène 38
Figure III.6: Histogramme de Qe obtenu par la ricine brute a diffèrent concentration initiale 40
Figure III.7: Histogramme de Qe obtenu par la ricine brute a diffèrent pH 40
Figure III.8:Histogramme de Qe obtenu par la ricine activée a différente concentration initiale 41
Figure III.9 : Histogramme de Qe obtenu par ricine activée a différentes concentrations initiales..... 42
Figure III.10:Histogramme de Qe obtenu par carvi activé a diffèrent pH et a diffèrent concentration initiale 43
Figure III.11: Histogramme d'erreur RMSE pH=7 pour les différentes isothermes 45
Figure III.12: Histogramme d'erreur RMSE de pH=11 pour les différentes isothermes ... 45
Figure III.13: Histogramme de Qe obtenu parCarvi activée a diffèrent pH 46
Figure III.14: Influence de la température sur l'adsorption de diclofénac de sodium sur carvi (m=30mg ; V=200mL ; temps de contact=240min ; w=250tr/min). 48
Figure III.15: Histogramme d'erreur RMSE T=25°C des isothermes 50
Figure III.16: Histogramme l' erreur RMSE T=30°C de différents isothermes..... 51
Figure III.17: Histogramme d'erreur RMSE T=35°C de les isothermes 51
Figure III.18: Histogramme d'erreur RMSE à T=40°C de différents isothermes..... 52

Liste des tableaux

Chapitre I: Polluant et Adsorption

Tableau I.1 : Signification du facteur de séparation RL 14

Chapitre II: Étude expérimentale

Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés 24
Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques du diclofénac sodique 25
Tableau II.3: structure chimique du bleu de Méthylène 26
Tableau II.4 : Les produits chimiquesutilisés 26
Tableau II.5: solution pour la détermination de la PZC 33

Chapitre III: Résultats et Discussion

Tableau III. 1 : les valeurs de PZC par la ricine 35
Tableau III. 2:les valeurs de PZC 36
Tableau III.3:la concentration du diclofénac de sodium en fonction de l'absorbance 37
Tableau III.4: la concentration du bleu de méthylène en fonction de l'absorbance 38
Tableau III. 5:quantité adsorbant de diclofénac de sodium dans pH=11 39
Tableau III.6:isotherme Freundlich 43
Tableau III. 7 : isotherme Langmuir 44
Tableau III. 8: facteur de séparation RL 44
Tableau III.9: isotherme de Temkin 44
Tableau III.10 :isotherme de Brunauer- Emmet-Teller(BET) 44
Tableau III.11: dubinin -astakhov 44
Tableau III.12: Conditions opératoires. 46
Tableau III.13: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température 47
Tableau III.14: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de diclofénac de sodium sur carvi 48
Tableau III.15:isotherme Freundlich 49
Tableau III.16:isotherme Langmuir 49
Tableau III.17 : Facteur de séparation RL 49
Tableau III.18:isotherme de temkin 49
Tableau III. 19 :isotherme Brunauer- Emmet-Teller(BET) 50
Tableau III. 20: isotherme Dubinin-Astakhov (DA) 50

Liste des abréviations *et nomenclature*

BM **Bleu de Méthylène**

B.E.T **Brunauer, Emmett et Teller**

bLa constante de Temkin liée à la chaleur de sorption

CT **Tétracyclines**

CuO Oxyde de cuivre

Ce Concentration à l'équilibre en mg/L

C Concentration au temps t

C0 Concentration initiale (mg.L-1)

C0 **Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)**

DFSDiclofénac de sodium

DADubinin-Astakhov

Fi la fraction locale des sites d'adsorption

H_3PO_4 **Acide phosphorique**

H_2SO_4 **Acide sulfurique**

IB **Ibuprofène**

IUPAC Union internationale de chimie pure et appliquée

KOH **Hydroxyde de potassium**

K_LCoefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

$K_T$la constante d'isotherme de Temkin

Kd **coefficient de distribution (L/g)**

Kf et n les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un adsorbat donné. L'unité de Kf est mg.

m **masse de l'adsorbant (g)**

NaOHHydroxyde de sodium

pH Potentiel hydrogène

PZCPoint Zéro Charge

q_e Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/L

qmQuantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg/g)

qm Capacité de rétention mono moléculaire (mg.g-1).

qtCapacité adsorbée au temps t (mg.g-1)

RMSE Erreur quadratique moyenne « Root mean square error »

R^2 Coefficient de détermination

RL Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre

R Constante des gaz parfait (8,314 KJ/mol),

T La température

TiO_2 Dioxyde de titane

UVUltraviolet

V Volume de l'adsorbat (L)

ZnO Oxyde de zinc

$ZnCl_2$ Chlorure de zinc

∆H Enthalpie (KJ/mol)

∆S Entropie (KJ/mol)

∆G Energie libre (KJ/mol)

λmax Longueur d'onde maximale.



Introduction générale



Introduction générale

L'élimination des polluants pharmaceutiques présents dans les eaux usées est devenue une préoccupation environnementale majeure. Ces composés, issus principalementde produits pharmaceutiques, peuvent présenter des risques pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Par conséquent, la recherche d'autresméthodes efficaces et durables pour leur élimination est cruciale**[1].**

L'adsorption est une technique largement utilisée pour éliminer les polluants organiques des eaux usées. Elle offre denombreuxavantages tels que sa simplicité, son coût relativement bas et son efficacité élevée. Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux naturels et durables comme adsorbants constitue une approche prometteuse pour le traitement des eaux**[2].**

Parmi les matériaux naturelsintéressants, laricine (Ricinuscommunis) et le carvi (Carum carvi) ont attiré l'attention en raison de leurs propriétés absorbantes. La ricine,estune plante largement répandue dans le monde**[3],** présente des caractéristiques chimiques qui pourraient favoriser son utilisation comme adsorbant efficace**[4].** De même, le carvi ,est une plante aromatique appartenant à la famille des Apiaceae, possède des composants actifs qui pourraient lui conférer des capacités d'adsorption intéressantes**[5].**

Cependant, malgré leur potentiel prometteur, il existe encore un manque d'études approfondies sur l'utilisation de la ricine et du carvi comme adsorbants pour l'élimination des polluants pharmaceutiques. Cette lacune de connaissances souligne l'importance de mener des recherches approfondies pour évaluer l'efficacité de ces matériaux dans ce contexte spécifique.

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer l'efficacité de l'adsorption par la ricine et le carvi pour l'élimination des polluants pharmaceutiques, tels que le bleu de méthylène et le diclofénac de sodium, présents dans les eaux usées. L'étude vise également à optimiser les conditions d'adsorption afin d'améliorer les performances du processus de traitement.

La problématique de ce mémoire réside dans la nécessité de trouver des solutions efficaces pour éliminer les polluants pharmaceutiques présents dans les eaux usées, Cette recherche vise à fournir des recommandations pour l'application pratique de l'adsorption par la ricine et le carvi dans le traitement des polluants pharmaceutiques dans les eaux usées.

Pour atteindre cet objectif, nous mettrons en place une méthodologie rigoureuse comprenant des expérimentations en laboratoire pour évaluer les capacités adsorbants de la ricine et du carvi, ainsi que des analyses chimiques et physico-chimiques pour caractériser les adsorbants et les polluants.

Les résultats obtenus pourraient fournir des informations précieuses pour le développement de techniques de traitement des eaux usées plus durables et respectueuses de l'environnement.

Une première partie, consacrée à une revue bibliographique constituée d’unchapitre:

Chapitre I : Portant sur les polluants en général et se concentrant sur l'adsorption.

Une seconde partie, essentiellement expérimentale, constituée de 2chapitres :

Chapitre II : porte sur le matériel et les méthodes utilisés dans notre recherche. Nous décrirons en détail les matériaux utilisés, à savoir la ricine et le carvi, ainsi que les polluants pharmaceutiques sélectionnés pour notre étude. Nous présenterons également les protocoles expérimentaux mis en place pour évaluer les capacités adsorbants de ces matériaux

Chapitre III : Le chapitre "Résultats et Discussion" constitue le troisième volet de notre étude. Nous présenterons les résultats obtenus à partir de nos expérimentations en laboratoire, en mettant en évidence les capacités d'adsorption de la ricine et du carvi pour les polluants pharmaceutiques étudiés. Nous discuterons ensuite les résultats obtenus.



Chapitre I: Polluant et Adsorption



I.1 Introduction

La quasi-totalité des activités industrielles qui utilisent de l'énergie et des matières premières dans leurs procédés génèrent des eaux usées qui se retrouvent ensuite dans le milieu naturel**[6].**

Le procédé de traitement par adsorption est l'une des technologies largement utilisé dans la purification et la purification de divers domaines tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, l'environnement et les produits pharmaceutiques**[7]**.

Dans cette partie nous avons présenté quelques généralités sur la pollution des eaux et le procédé de traitement par adsorption**.**

I.2.Polluant

I.2.1. pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. L'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels**[8]**sont les origines principales de la pollution.

I.2.1.1.Types de pollution

1. **Pollution naturelle**

La présence de substances indésirables dans l'eau ne provient pas exclusivement de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures. Peuvent aussi être à l'origine de pollutions**[9].**

2. **Pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, En fonction de l'usage de l'eau dans le processus industriel.

En fonction de l'activité industrielle, on peut ainsi observer une grande diversité de formes de pollution,tellesque :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),

- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),

- des métaux (traitements de surface, métallurgie),

- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),

- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),

- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs). Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. **[10].**

- **Pollution pharmaceutique**

Les produits pharmaceutiques ou les médicaments sont largement consommés par les êtreshumains et les animaux. Les médicaments courants sont les antibiotiques, les analgésiques, les agents anti-inflammatoires, les régulateurs lipidiques, les hormones et les inhibiteurs de bêta- lactamase. Ces substances chimiques biologiquement actives apparaissent dans les effluents des hôpitaux, des usines de médicaments et des décharges. Les médicaments ont été classés comme polluants dangereux en raison de leur rejet continu, de leur stabilité et de leur effet négatif sur l'environnement. Les antibiotiques sont des produits pharmaceutiques couramment utilisés. Ces produits chimiques ont également été utilisés pour améliorer la croissance des plantes et des animaux. Les antibiotiques les plus importants sont les tétracyclines (CT), les pénicillines, les sulfamides, les macrolides et les quinolones. La présence permanente d'antibiotiques dans les systèmes aquatiques produit continuellement des bactéries nuisibles. Les analgésiques et les anti-inflammatoires sont des médicaments utilisés pour soulager la douleur et empêcher l'inflammation. Les analgésiques les plus connus sont l'acétaminophène et l'aspirine. L'ibuprofène (IB), le kétoprofène, le diclofénac et le na proxène (NA) sont des agents anti-inflammatoires courants. Les médicaments appartenant à la classe des analgésiques et des agents anti-inflammatoires sont classés comme des contaminants dangereux en raison de leur stabilité dans les systèmes aquatiques. Les

hormones sont des médicaments importants étant donné leur utilisation extensive et leurs effets dangereux sur les humains et les animaux**[11].**

1. Diclofénac de sodium

Le diclofénac de sodium (DFS) est un anti-inflammatoire non stéroïdien utilise en médecine humaine comme analgésique, antiarthritique et antirhumatismal. Il appartenant à la famille des acides aryle-allantoïques**[12].**

Toxicité du diclofénac sodique

- **Toxicité aiguë**

Le diclofénac sodique semble être le composé ayant la plus haute toxicité aiguë par Carbamazépine, acide clofibrique,ofloxacine, propranolol, sulfaméthoxazole**[13].**

- **Toxicité chronique**

L'une des premières études sur les poissons, en été appliquée à la truite en exposant les organismes à l'eau contenant du de diclofénac sodique Cette étude a montré qu'au-dessus de 1 µg etaprèsquatre semaines d'exposition entraînent les premières altérations histopathologiques (au niveau des reins et des branchies) allant jusqu'à une dégradation de la fonctionnalité de ces organes.Aussi, les effets toxiques du diclofénac sodique sur la faune aquatique ont été mis en avant pour des teneurs inférieures à 1 µg**[14]**

2. Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthyl thionine, un colorant cationique. C'est un composé organique appartenant à la famille des Xanthine **[15].** 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 et sa structure chimique représente dans la FigureI.1



FigureI.1:structure chimique du bleu de Méthylène

a. Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que :

-Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

-Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).

-Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).

-Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).

-Dans l'imprimerie (encre, papier).

-Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques…

-Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…).

-Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles**[16].**

b. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux**[17].**

I.3.Technique de traitement des polluants pharmaceutique

Les techniques regroupent les procédés suivants :

- L'oxydation thermique ou catalytique, les traitements biologiques, la photo catalyse,
- Pour les procédés séparatifs, on distinguera ;La coagulation – floculation, l'adsorption, lestechniques membranaires

I.3.1. Oxydation catalytique

L'effluent chargé est oxydé par passage à travers un lit catalytique constitue d'éléments actifs à base de métaux précieux ou d'oxydes métalliquesà une température de 200 à 450°C. L'énergie calorifique apportée est moindre que dans l'oxydation thermique grâceà l'utilisation de catalyseurs d'oxydation qui permettent d'accélérer la réaction et de diminuer son énergie d'activation **[18].**

I.3.2. Photo catalyse

La photolyse directe implique que les substrats absorbent la lumière, ce qui nécessite une forte absorption de la lumière d'excitation. En conséquence, les photons possèdent une grande énergie et forment simultanément des entités actives. Ces processus sont des réactions photochimiques qui utilisent généralement des lampes à vapeur de mercure **[19].**

La photo catalyse hétérogène : Elle consiste en l'irradiation d'un semi-conducteur afin de convertir l'énergie des photons en énergie chimique. Les photo catalyseurs les plus utilisés sont les oxydes de métaux comme le TiO_2, ZnO et CuO**[20].**

I.3.3. La coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires

I.3.4. Techniques membranaires

.Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques.

Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants **[21].**

I.3.5.Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui est défini comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou l'interface entre deux phases.

Dans tous les solides ou liquides, les atomes à la surface sont soumis à des forces d'attraction normales au plan de surface qui ne sont pas équilibrées. Ces forces ne sont que des extensions des forces agissant dans le corps du matériau et sont finalement responsables du phénomène d'adsorption**[22].**

I.3.5.1. Types d'Adsorption

L'adsorption est provoquée par les interactions entre le solide et les molécules en phase liquide. Deux types de forces sont impliqués, qui donnent lieu à soit l'adsorption physique (physisorption) ou chimiquement. Les forces de physisorption sont les mêmes que celles responsables de la condensation des vapeurs et des écarts par rapport au comportement idéal des gaz, alors que les interactions chimiques sont essentiellement responsables de la formation de composés chimiques **[23].**

1. **Adsorption physique (Physisorption)**

L'adsorption/désorption physique dépend principalement des performances de transfert de chaleur et de masse des adsorbants. Pour le processus de désorption, parce que la pression est élevée, le processus de transfert de masse sera accéléré par la haute pression, et la performance de transfert de chaleur sera le principal critère de la performance. Si le transfert de chaleur est intensifié, le principal problème pour les systèmes d'adsorption sera la perméabilité du gaz à l'intérieur des adsorbants. Généralement, la perméabilité est plus élevée lorsque les granules adsorbants sont plus petits. Le taux de réaction cinétique influera également sur le taux d'adsorption/désorption.

2. **Adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique sera influencée par le processus de transfert de chaleur et de masse des adsorbants, ainsi que par le processus de réaction chimique et la cinétique de réaction des molécules. Pendant ce temps, l'hystérésis d'adsorption existe également pour

l'adsorption chimique parce que l'énergie activée d'adsorption est différente de l'énergie activée de désorption. L'énergie de désorption activée est toujours beaucoup plus grande que l'énergie d'adsorption activée parce qu'elle est la somme de l'énergie d'adsorption activée et de la chaleur d'adsorption, et un tel phénomène mènera à un phénomène d'hystérésis grave entre adsorption et désorption **[24].**

I.3.5.2.Les déférentes techniques activations

- **Activation physique**

L'activation physique implique la carbonisation de la matière carbonée dans une atmosphère inerte, suivit d'une activation à haute température du matériau obtenue en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou leurs mélanges. La température de carbonisation est comprise entre 400 et 850°C, parfois elle atteint 1000°C. Par contre, la température d'activation varie entre 600 et 900°C. L'activation physique donne un charbon actif à pores étroits.

- **Activation chimique**

L'agent activant dans ce cas peut être : l'acide phosphorique (H_3PO_4),l'acidesulfurique(H_2SO_4), chlorure de zinc($ZnCl_2$), les hydroxydes (NaOH et KOH), carbonates alcalins. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Généralement la température d'activation est comprise entre 400 et 600 °C. Ce procédé donne des charbons actifs, avec une structure à pores plus larges idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Le diamètre des pores dépend également de la matière première utilisée. Les coques de noix de coco donnent des micropores (< 2 nm), le bois des mésoporeuse (entre 2 et 50 nm) et des noyaux d'olivedonnent des macropores (>50 nm)**[25].**

- **Activation biologique**

L'activation biologique fait référence à l'utilisation d'agents biologiques ou de processus biologiques pour modifier le matériau adsorbant ou améliorer sa capacité d'adsorption pour un adsorbant spécifique cible.

L'activation biologique peut impliquer différentes approches, telles que :

1- Modification microbiologique : Utilisation de microorganismes tels que des bactéries ou des champignons pour modifier les propriétés de surface du matériau adsorbant par la sécrétion de substances extracellulaires ou par interaction directe avec l'adsorbant **[26].**

2- Modification enzymatique : Utilisation d'enzymes pour catalyser des réactions qui modifient la surface du matériau adsorbant ou décomposent l'adsorbant en formes plus facilement adsorbables**[27].**

3- Activation par biomasse : Utilisation de biomasse végétale ou microbienne pour modifier physiquement ou chimiquement la surface du matériau adsorbant ou améliorer sa capacité d'adsorption grâce à des interactions spécifiques avec l'adsorbant**[28].**

I.4.Etude paramétrique l'adsorption

I.4.1.Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle très important tout en traitant la sorption interactive**[29].** Des étudesont révélé que, sans tenir compte de la nature de l'adsorbant, il est difficile d'avoir une capacité d'adsorption constante sur toute la plage de pH. Ainsi, il devient très nécessaire de déterminer le pH optimal requis pour un processus d'adsorption spécifié**[30].**

I.4.2.Dose adsorbant

Des études ont révélé qu'avec l'augmentation de la dose adsorbant, il y a une augmentation du pourcentage d'élimination de polluants**[31-32].** Ceci a été expliqué sur la base de l'augmentation de la disponibilité des sites vacants à des doses plus élevées. Des études ont indiqué que la valeur de saturation pour l'adsorptionest rarement atteinte; par conséquent, on peut dire qu'une augmentation supplémentaire de la dose d'adsorbant n'est pas d'une importance mesurable. Un dosage supplémentaire entraîne l'élimination de produits pharmaceutiques**[30].**

I.4.3.Concentration initiale du polluant

La concentration initiale est un facteur très important, car la capacité d'adsorption et le taux d'adsorption en dépendent. En général, on a constaté que l'adsorption est stimulée par la concentration initiale. On a également observé que l'accessibilité des pores pour les molécules

adsorbées et les interactions à l'interface solide-liquide augmente en raison de la concentration **[30].**

I.4.4.Température

Pour le processus d'adsorption, la température est un paramètre important. Il a été constaté que l'activité moléculaire à l'interface de la couche limite augmente à haute température, ce qui augmente le taux de diffusion des molécules de soluté. Cependant, la littérature montre que le comportement d'adsorption du soluté sur un adsorbant spécifique peut aussi être exothermique **[33].**

I.5.Modélisation l'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité du substrat adsorbée (gaz ou liquide) en fonction de la concentration du soluté (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) en équilibre à une température donnée **[34].** L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu, adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non**[35].**

I.5.1. Classification des isothermes selon l'IUPAC

Cette classification permet de distinguer six types d'isothermes d'adsorption comme l'illustre la figure (IUPAC, 1985).

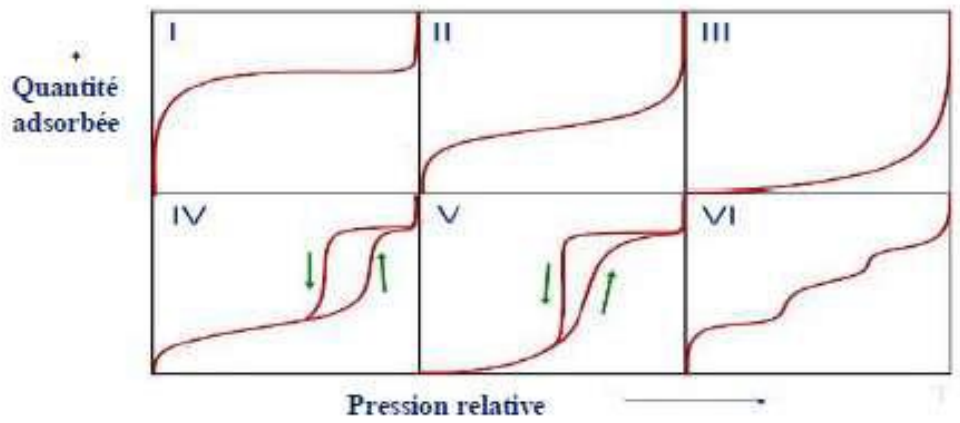


Figure I.1 : Classification des isothermes selon l'IUPAC.

- **Type I :** Cette forme décrit un phénomène d'adsorption réversible en monocouche quise caractérise visuellement par la formation d'un plateau sur un large domaine de pression (concentration). Cette isotherme est caractéristique d'une forte interaction entre l'adsorbant etla première couche d'adsorbat. Cette forte interaction s'explique souvent, dans le cas de laphysisorption, par la structure microporeuse de l'adsorbant. Aux très faibles pressions, la courbure de l'isotherme dépend alors de cette structure. Dans le cas où les pores del'adsorbant ont une dimension proche de la taille de la molécule de sorbat, il est question d'unremplissage primaire de micropores, l'isotherme devient très raide. Dans le cas où lesmicropores sont plus larges que la taille des molécules, le mécanisme de remplissage auxfaibles pressions s'écarte d'un remplissage idéal monocouche. Ainsi, la courbure del'isotherme devient moins raide.
- **Type II :** Ce type d'isotherme décrit la formation d'une première couche d'adsorbat à la surface de l'adsorbant aux faibles pressions puis, la formation d'une multicouches qui est caractéristique d'un adsorbant possédant une importante surface externe. L'adsorbant peut être non poreux, macroporeux ou encore méso poreux. Ce phénomène n'exclut pas non plus l'existence d'une microporosité mais celle-ci ne permet pas à elle seule d'expliquer le développement du film adsorbé en multicouches aux pressions intermédiaires. Elle conditionne cependant la taille et la raideur de l'isotherme aux très faibles pressions comme pour une isotherme de type I. L'isotherme de type II concerne généralement les adsorbants possédant une structure hétérogène comme les agrégats de poudres de ciment ou d'argile. Une autre particularité de cette isotherme est l'absence de plateau aux fortes pressions.
- **Type III :** Ce type décrit une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et une forte interaction adsorbat-adsorbat. Par conséquent, l'adsorption en multicouches commence avant la formation complète de la monocouche à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène implique une adsorption sélective sur des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant autour desquels les molécules de sorbat s'accumulent ce qui mène à la formation de clusters. C'est cette particularité qui explique la forme convexe de l'isotherme. Ce type d'équilibre est rencontré lorsqu'il est question d'étudier l'adsorption de l'eau sur une surface de graphite ou sur du charbon actif méso poreux ou macroporeux.
- **Type IV :** Ce type ressemble en tous points à un type II aux faibles pressions. Il est cependant important de constater la formation d'un palier, aux plus

fortes pressions, qui s'apparente à un phénomène de condensation capillaire dans les mésoporeuse. Si ces mésoporeuse sont dotés d'une structure cylindrique uniforme, ce qui est rarement le cas, il est possible de parler d'un phénomène d'adsorption complètement réversible. Dans cette situation, la montée en quantité adsorbée pour atteindre le pallier est verticale. Ce type d'isothermes est doté d'une boucle d'hystérèse.

- **Type V :** Ce type est caractéristique d'un équilibre d'adsorption de faible interaction aux faibles pressions. Aux plus fortes pressions, la formation d'un palier est constatée ce qui traduit un phénomène de condensation capillaire dans les mésoporeuse.
- **Type VI :** Ce type suggère que les molécules d'adsorbat s'adsorbent couche après couche sur la surface de l'adsorbant qui est parfaitement uniforme. Ce mécanisme de recouvrement se traduit par la formation de paliers successifs. Ce comportement est observé lors de l'adsorption d'une molécule sonde (Krypton à 110K ou Xénon à 77,3K) sur des nanotubes de carbone ou du méthane sur du graphite.
- **Boucles d'hystérésis :** La thermodynamique atteste que la quantité adsorbée à l'équilibre est réversible et contrôlée par le potentiel chimique. Cette hypothèse est valable dans le cas de l'adsorption monocouche. Cependant, pour l'adsorption multicouche en milieu confiné, le chemin emprunté par la branche d'adsorption diffère souvent du chemin emprunté par la branche de désorption. Cette différence met en évidence un phénomène irréversible : la condensation capillaire dans les mésoporeuse. Ainsi, les boucles d'hystérésis apparaissent souvent dans le cas de l'adsorption multicouches **[36].**

I.5.2. Modélisation 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 citons ci-dessous les principales lois utilisées

a. Modèle 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. Nous résumons ci-dessous ses principales hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalent ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Avec

Ce : Concentration à l'équilibre en mg/L

$\mathbf{q_e}$: Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/L

$\mathbf{K}_L$: coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

qm:quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg/g) **; [37]**

Cette équation peut être linéarité sous la forme suivante **: [21]**

$$\frac{Ce}{q_e} = \frac{1}{q.kL} + \frac{C_e}{qm} \qquad \textbf{(I.2)}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, RL (Tableau) défini par Ozcan. **[37]**

$$RL = \frac{1}{(1 + KL.C^0)} \textbf{(I.3)}$$

Tableau I.1 : Signification du facteur de séparation RL

Valeur de RL	Types de l'isotherme
RL>1	Défavorable

RL=1	Linéaire
0<RL<1	Favorable
RL=0	Irréversible

b. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

Avec

$$\mathbf{Qe} = \boldsymbol{kf}.\boldsymbol{Ce}_{\boldsymbol{n}}^{\mathbf{1}} \textbf{(I.4)}$$

Ce : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

Qe : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Kf et n : les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un adsorbat donné. L'unité de Kf est mg.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarité de l'équation, comme suit **:[21]**

$$\ln \boldsymbol{q}_{\mathrm{e}} = \ln \boldsymbol{kf}.(^{\mathbf{1}}/_{\boldsymbol{n}})\ \ln \boldsymbol{Ce} \qquad \textbf{(I.5)}$$

L'évaluation Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. Le tracé de log qe, en fonction de log Ceqdonne une droite d'ordonnée à l'origine à l'origine la constante log Kf est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de qe lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1(log Ceq = 0), et de pente 1/n représentant l'intensité de l'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbat et de la

température dont la valeur est encadrée selon 0,3<n<0,5 pour une bonne vérification du modèle. **[37]**

c. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que l'logarithmique, comme appliqué dans l'équation Freundlich. L'isotherme deTemkin a été généralement présentée par l'équation suivante

$$\mathbf{Qe} = (^{\mathbf{RT}}/_{\boldsymbol{bt}})\mathbf{ln}(\boldsymbol{Kt}.\boldsymbol{Ce})\mathbf{(I.6)}$$

Avec

Qe : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g),

R : Constante des gaz l'universel (8,314 KJ/mol),

Ce : La concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L)

T : La température absolue. **[37]**

La forme linéaire du modèle isotherme de Temkinest donnée par ce qui suit:

$$\mathbf{q_e = \frac{Rt}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e (I.7)}$$

où (b) est la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption et(K_T)la constante d'isotherme de Temkin**[38].**

d. L'isotherme de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous forme de concentration Cs de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante**[37].**

$$\frac{q}{qm} = \frac{k\left[\frac{C}{C_0}\right]}{\left(1-\frac{C}{C_0}\right)\left[1+(K-1)\frac{C}{C_0}\right]} \textbf{(I.8)}$$

Où

C : concentration au temps t

C0 : concentration initiale (mg.L-1)

qt : capacité adsorbée au temps t (mg.g-1)

qm : capacité de rétention mono moléculaire (mg.g-1).

e. Modèle Dubinin-Astakhov (DA)

Le modèle D-A de volume de micropore postule que le mécanisme d'adsorption du gaz dans les micropores est un mécanisme de remplissage de porosité (Dubinin, 1975). Par conséquent, pour décrire correctement le processus d'adsorption, il faut tenir compte de l'hétérogénéité de la surface solide, qui est liée aux énergies . L'hétérogénéité de la surface peut provenir du cristal et des irrégularités géométriques qui existent sur la surface solide . Généralement, l'hétérogénéité est mesurée en reliant le gradient de distribution des sites d'adsorption multiples à l'énergie d'adsorption. La fonction de distribution utilisée est une fonction gaussienne qui exprime la distribution des tailles de pores. Le modèle D-A généralisé peut s'écrire comme suit (Dubinin, 1975) :

$$C = C_0 + \sum_{i=1}^{m} \text{fi} \exp\left[\frac{A}{E}\right]^n \qquad \textbf{(I.9)}$$

Où fi est la fraction locale des sites d'adsorption (Dubinin, 1975). **[39]**

$$A = RT ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \textbf{(I.10)}$$

I.6.Évaluation du modèle par le calcul des erreurs

Dans notre travail, la vérification des modèles proposés pour décrire les cinétiques et les isothermes d'adsorption est basée sur le coefficient de détermination (appelé aussi coefficient de corrélation) (R2) et l'erreur quadratique moyenne « root mean square error, RMSE » dont la formule est donnée par :

$$RMSE = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(MR_{exp,i} - MR_{pre,i}\right)^2} \qquad \textbf{(I.11)}$$

Il est noté que le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption si la valeur de RMSE tend vers 0 et le coefficient de détermination R^2 tend vers le 1**[40].**

I.7.Etudethermodynamique

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution Kd est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression

$$Kd = \frac{(C_0 - Ceq)}{Ceq.m}v \qquad \textbf{(I.12)}$$

Avec :

Kd : coefficient de distribution (L/g)

C0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

Ceq : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

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

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\ln Kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \textbf{(I.13)}$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (KJ/mol)

ΔS : Entropie (KJ/mol)

ΔG : Energie libre (KJ/mol)

R : constante des gaz parfait (J/mol. °K)

T : température (°K)

Le tracé de LnKd en fonction de 1/T permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamique ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée (ΔH> 40K KJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption) **[37].**

I.8.Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure *I.3* représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peut se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

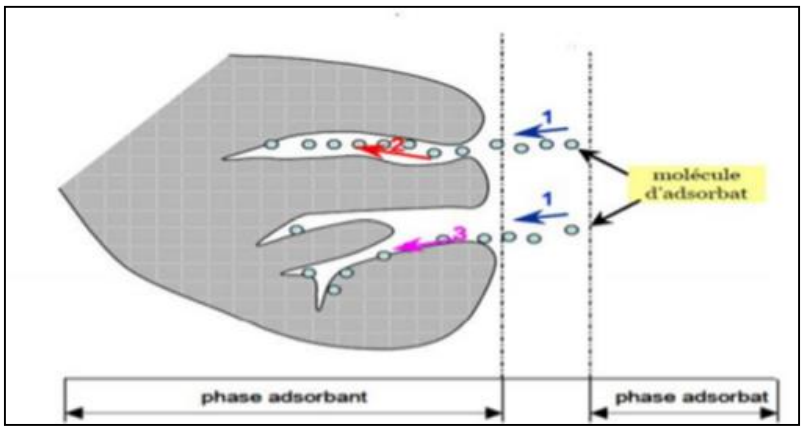


Figure I.1: Mécanisme d'adsorption

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile**.[41]**

I.9.Les bio adsorbants

a. La Ricine

La ricine est un arbuste à feuilles persistantes à l'état sauvage, atteignant une hauteur de 10 mètres. Il présente des fleurs femelles et des capsules piquantes rouges contenant des graines lorsqu'il est cultivé**.[42]** Originaire d'Afrique de l'Est, la ricine est cultivée principalement en Afrique et en Asie méridionale, bien qu'il soit également cultivé dans toutes les régions tropicales. Les capsules sont récoltées tout au long de l'année, juste avant leur maturation, puis exposées au soleil**.[43]** Les parties utilisées de la ricine sont l'huile des graines et les graines elles-mêmes**.[42]** Les graines contiennent environ 45 à 55% d'huile fixe, principalement composée de glycérides d'acide ricinoléique, ainsi que des substances toxiques telles que la ricine, une lectine toxique, et la ricinine, un alcaloïde. Il est important de noter qu'il ne faut pas ingérer les graines, car leur ingestion peut être mortelle, même deux graines suffisent pour tuer un adulte. Cependant, les toxines sont absentes de l'huile obtenue par pressage. Il est également recommandé d'éviter l'utilisation de la ricine pendant la grossesse et

de limiter sa consommation à quelques semaines seulement en cas de traitement contre la constipation**.[43]**



Figure I.1: Grains de la ricine

1. **Nomenclature**

Nom scientifique :Ricinuscommunis

En Algérie et dans les pays arabes, elle est connue sous le nom de " Kharouaa" **.**

2. **Utilisations traditionnelles**

LaRicinus, utilisé dans la médecine égyptienne et grecque, a été décrit par Susruta et Ayurveda. Ses différentes parties ont été employées dans le monde entier pour traiter diverses maladies et remèdes traditionnels. Les racines sont utilisées dans les prescriptions pour les maladies nerveuses et rhumatismales, tandis que dans la médecine indienne traditionnelle, les feuilles, les racines et l'huile extraite des graines sont utilisées pour l'inflammation, les affections hépatiques, ainsi que pour leurs effets laxatifs et diurétiques. Les racines ont également des propriétés bénéfiques dans le traitement du diabète et sont antibactériennes. Les grains de Ricinuscommunis ont été Employées à travers diverses régions du globecomme cathartiques, émétiques, ainsi que pour le traitement de la lèpre et de la syphilis. Dans certaines cultures, les femmes en Inde et en Corée ont utilisé les grains de ricine comme moyen contraceptif**. [44]**

b. Le Carvi

Le carvi est une plante herbacée bisannuelle, généralement ramifiée, mesurant entre 30 et 80 cm de hauteur. Il possède des tiges étroites et finement striées, une racine pivotante profonde et une rosette de feuilles vert foncé finement coupées. Pour commencer à produire des tiges florales dans la deuxième année, il nécessite une vernalisation élevée. Ces tiges peuvent atteindre une hauteur de 75 cm. Les fleurs du carvi, de couleur blanche et d'un diamètre de 2 à 3 mm, sont produites sur des ombelles, avec des fleurs extérieures plus grandes que les intérieures. Elles s'épanouissent à partir de fin avril et sont suivies de fruits de 3 à 6 mm de long, de couleur brun clair, qui mûrissent à partir de début juillet. **[45]**



Figure I.2: plante du carvi

1. Nomenclature

Nom scientifique :Carum carvi

En Algérie et dans les pays arabes, elle est connue sous le nom de "karwia" .

2. **Utilisations traditionnelles**

Les carvis sont utilisés en médecine traditionnelle chinoiseet d’autres médicaments populaires comme un carminatif, depuis ses graines séchées de C. carvi est utilisé dans le traitement de spa-problème gastro-intestinal sodique, indigestion, manquede l’appétit et de la dyspepsie chez les adultes et les nourrissons

Les recherches récentes dans différentes parties du ont exploré les aidons pharmacologiques de C. carvi. Si a un énorme potentiel pour agir comme antimicrobien, antifongique, antibactérien, anti-hyperglycémique, anti-hypédipidaémique, antiul-cryogénique, ante-prolifération, ante-dyspeptique, anti, tourneur, molluscideinsedicide, nématoïde,antioxydant, anti-aflatoxigène et anti- cancer

Un extrait aqueux de carvi est utilisé comme emménagogue, diurétique, apéritif, tranquille, spasmolytique, carminative, galactagogue**[46]**

I.10.Conclusion

L'adsorption est une technique efficace pour le traitement de diverses eaux usées industrielles. Il est nécessaire de considérer tous les facteurs affectant l'adsorption ainsi que la nature du polluant ou de l'adsorbat et du matériau adsorbant pour obtenir des résultats favorables.



Chapitre II: Étude expérimentale



II.1. Introduction

Ce chapitre expose en détail les méthodes et les produits utilisés ainsi que le matériel dans la réalisation et l'analyse de nos expériences. L'objectif principal de ce chapitre est de fournir une description précise, des procédures expérimentales et du matériel utilisé.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Matériels

Tableau II. 1: Caractéristiques des produits utilisés

Matériels	Marque	Utilisation
Balance analytique	SARTORIUS	Pesées
Spectrophotomètre UV - Visible	Perkin Elmer Lambda 25	Est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde
Agitateur	KMO_2	assurer l'homogénéisation d'un milieu.
pH-mètre	METROHM (827 pH lab.)	Mesure et ajusté le potentiel hydrogène pH
Conductimètre	WTW	Mesure de la conductivité électrique d'une solution
Plaque chauffante	Stuart	Source de chaleur pour chauffer divers objets.
Séchoir sous vide	Memmert	Cet Equipment est utilisé pour accélérer l'opération de séchage de notre adsorbant en utilisant le séchage sous vide
Micro-onde	Condor	chauffage et les séchages de notre adsorbant
Dissolu teste	SOTAX.	contrôler l'adsorption
IR	FTIR-8400	Identifier et caractériser les espèces chimiques
Ultrason	ULTRASONS H-D	Utilisé pour l'extraction.

II.2.2. Produits chimiques

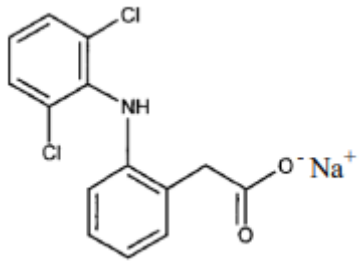
II.2.2.1. Les adsorbats (polluants)

1. Diclofénac de Sodium

- **Caractéristiques physicochimiques**

Les propriétés physicochimiques sont résumées dans le tableau II.2suivant

Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques du diclofénac sodique

DCI	Diclofénac de sodium
IUPAC	[2-[(2,6-dichlorophényl)amino]phényl] acétate de sodium.
Formule chimique Brute	$C_{14}H_{10}Cl_2NHNaO_2$
pKa	4,0 ± 0,2 à 25°C dans l'eau
Formule chimique développée	
Solubilité pour une température de 15°C à 25°C	• Facilement soluble dans le méthanol • Soluble dans l'éthanol à 96% • Assez soluble dans l'eau • Peu soluble dans l'acétone
Aspect	Poudre cristalline, blanche ou faiblement jaunâtre, faiblement hygroscopique.

2. Blue de Méthylène

- **Caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène**

Tableau II.3:structure chimique du bleu de Méthylène

Aspect	Cristaux vert foncé ou poudre cristalline avec éclat bronze.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9
IUPAC	3,7-bis (diméthylamino) phenazathionium
Famille	Xanthines (colorant basique)
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	40
pH	5.9
pKa	3.8
λ max (nm)	657

II.2.2.2. Autre produit

Tableau II.4 : Les produits chimiques utilisés

Formule	Nom UICPA	Utilisation
HCl	Chlorure d'hydrogène	Ajuster pH
NaOH	Hydroxyde de sodium	AjusterpH
CH_3OH	Méthanol	Solvant
C_3H_8O	Isopropanol	Solvant

II.2.3. Produits biologiques

Escherichia coli : Escherichia coli nommé aussi "colibacille" C'est un bacille d'environ 2-3 µm de long et 0,6 à 0,7 µm de diamètre, Gram négatif, non sporulée, souvent mobile, de la famille des Enterobacteriaceae, hôte commun du tube digestif des humains et des animaux**[47].**

II.2.4. Méthodes

II.2.4.1. Préparation des adsorbants

a. LaRicine

a.1.La séparation et le tri

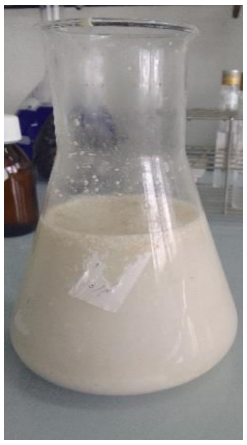
Nous avons séparé et libéré les structures des grains en frottant doucement les grains, en épluchant avec précaution, puis en procédant à un triage et à une fragmentation soigneuse.



a.2.Extraction de la ricine par ultrasons

Nous avons utilisé deux solvants différents, de l'isopropanol et du méthanol, mélangés pour extraire l'huile essentielle des grains de ricine. Nous avons pris 73 grammes de grains de ricine émiettées et nous avons mélangées avec le solvant dans un rapport de 1:8.

L'objectif de cette étape était de calculer la quantité de solvant nécessaire pour le processus d'extraction. Pour cela, nous avons préparé un mélange d'isopropanol et de méthanol dans des proportions appropriées. Le volume total du solvant utilisé était de 8 ml, composé de 2 ml d'isopropanol et de 6 ml de méthanol.





Nous avons procédé à l'extraction en plaçant les solvants et les grains de ricine dans un bain à ultrasons, puis nous les avons laissés en contact pendant 4 heures à température ambiante.







a.3.Séparation de l'huile de la ricine

Nous avons séparé le mélangecomposé de solvant, d'huile et de grains, en utilisant la filtration sous vide.



a.4.Mesure de la conductivité

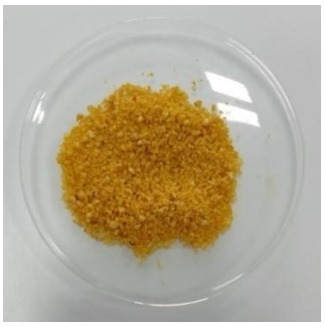
Dans un erlenmeyer, nous avons combiné des grains avec de l'eau distillée et mesuré la conductivité électrique, qui s'est affiché à 109 µS/cm au départ. Ensuite, nous avons filtré le

mélange et ajouté de l'eau distillée, Ce processus a été répété jusqu'à ce que la conductivité du mélange atteigne une valeur inférieure à 30 µS/cm.



a.5.Séchage

Nous avons séché le mélange dans une étuve à une température de 105°C pendant 5 heures.



b. Activation de la ricine

b.1.Préparation de la culture d'Escherichia coli

Escherichia coli a grandi dans un milieu de culture appropriée pour permettre sa croissance et sa prolifération. Ce dernier contenait les nutriments nécessaires aux bactéries comme les sources de carbone, d'azote, de phosphore et d'autres nutriments essentiels. Des conditions optimales, y compris une température de 37 °C, un pH entre 6,5 et 7,5 et une ventilation adéquate a été garantie en secouant le milieu de l'agriculture.



b.2.Inoculation du bio adsorbant

Tout d'abord, nous avons utilisé un récipient doté d'un substrat de biosynthèse propre et stérile. Ensuite, nous avons préparé une culture stérile et mesurée avec précision la quantité nécessaire en utilisant des outils stériles pour éviter toute contamination croisée. Nous avons ajouté la culture au récipient stérile de manière lente et minutieuse. Une fois le récipient fermé, nous l'avons manipulé avec précaution pour maintenir les conditions de stérilité. Nous avons également veillé à ce que la culture et le substrat biosynthétique soient suffisamment en contact pour permettre une interaction efficace entre les bactéries et le substrat.

b.3.Incubation

Nous avons placé le récipient contenant la culture d'Escherichia coli dans une enceinte de culture adaptée, maintenue à une température de 37 °C pendant une période de 3 jours. Ceci permet la croissance d'Escherichia coli et favorise son interaction avec la ricine.



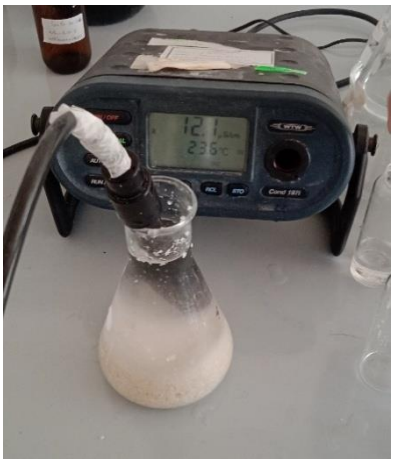
b.4.Élimination de bactérie

Une fois l'activité biologique est terminée, nous avons procédé à l'élimination des bactéries E. coli des bio hydrates en utilisant des méthodes appropriées de lavage et de

purification. Nous avons ajouté de l'eau de Javel pour désinfecter, puis nousavons effectué plusieurs rinçages à l'eau distillée.

b.5.Mesure de la conductivité

À l'aide d'un erlenmeyer, nous avons mélangé des grains avec de l'eau distillée, puis mesuré la conductivité électrique, qui s'est avérée être de 64 µS/cm. Ensuite, nous avons filtré le mélange et ajouté de l'eau distillée, puis effectué une nouvelle mesure de la conductivité. Nous avons répété cette opération plusieurs fois jusqu'à ce que la conductivité du mélange atteigne une valeur inférieure à 30 µS/cm.



b.6.Séchage

Nous avons séché le mélange dans une étuve à une température de 105°C pendant 5 heures.





c. Carvi

Nous avons utilisé le même Protocol pour extraire et activé le carvi à partir des grains de la ricine en utilisant un solvant et un bain ultrasons. Les étapes comprenaient la préparation de l'échantillon, l'extraction du carvi et les étapes de purification conformément aux procédures établies.



II.3. Méthodes d'analyses

- **Spectrophotométrie UV-visible**

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

II.4. Choix de bio adsorbant de meilleure adsorption

- **Détermination de point de zéro charge**

Mode opératoire

Le point de zéro charge PZC (Point de charge nulle) ", défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces [H +] et [OH -] sont adsorbées en quantité égale.

Mode opératoire Le mode opératoire décrit les étapes suivies pour déterminer le point de charge nulle (pzc) d'un catalyseur. Voici les différentes étapes :

-**Préparation des solutions avec réglage du pH** : le mélange de solution de base, d'acide et d'eau distillé en 7 béchers est indiqué dans le tableau

Tableau II.5: solution pour la détermination de la PZC

Becher	Volume de 0,1 M de HCl (ml)	Volume de 0,1 M de NaOH (ml)	L'eau distillé
1	5	0	15
2	4	0	16
3	3	0	17
4	2	0	18
5	0	0	20
6	0	3	17
7	0	5	15

-**Ajout du bio adsorbant** : 0,03 g du bio adsorbant est ajouté à chaque bécher contenant la solution. sont ensuite agitées pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre.

-**Mesure du pH final** : Après les 24 heures d'agitation, le pH final de chaque solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Ces valeurs de pH final sont enregistrées.

-**Détermination du pzc** : La courbe de pH final en fonction du pH initial est tracée en utilisant les valeurs enregistrées. Le pzc correspond au point où les deux valeurs de pH sont égales, c'est-à-dire lorsque le pH final est égal au pH initial. Le pzc est déduit à partir de cette courbe.

-**Filtration des solutions** : Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un micro filtre pour éliminer les particules de bio adsorbant

-**Nouvelle mesure du pH** : Une fois filtrées, les solutions sont à nouveau mesurées en termes de pH.

-**Traçage de la courbe** C : Une nouvelle courbe est tracée, représentant le pH final en fonction du pH initial après filtration. Cette courbe C permet d'observer les changements induits par la filtration sur les valeurs de pH final. En résumé, ce mode opératoire implique la préparation de solutions de KCL avec différentes concentrations et pH, l'ajout d'un catalyseur, l'agitation pour atteindre l'équilibre, la mesure du pH final, la détermination du pzc à partir de la courbe de pH final versus pH initial, la filtration des solutions et la mesure du pH final après filtration.



Figure II.1: détermination de point zéro charge

II.5. Conclusion

En conclusion, ce chapitre "Méthodes et Matériel" a présenté les procédures et le matériel utilisés pour préparer les bio adsorbants à base de la ricine et du carvi. Les techniques d'extraction, de séparation, d'activation biologique et de traitement ultérieur ont été appliquées avec succès. Dans le prochain chapitre, nous présenterons les résultats obtenus à partir de ces bio adsorbants et nous les analyserons en détail pour évaluer leur efficacité en tant qu'adsorbants dans des applications spécifiques**.**



Chapitre III: Résultats et Discussion



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude entamons une discussion des conclusions que nous avons tirées. Tout au long de notre recherche, nous avons recueilli des données analysées attentivement les résultats pour répondre à notre problématique de recherche. Ce chapitre offre une opportunité de partager ces résultats avec le lecteur et d'explorer leur signification dans le contexte de notre étude.

III.2. Choix de bioadsorbant de meilleure adsorption

III.2.1. Détermination de point de zéro charge

Le pH PZC (Point de Charge Zéro) correspond au pH de la solution pour lequel la courbe d'adsorption traverse la première bissectrice (Y=X) lorsque le pH initial est égal au pH final.

En d'autres termes, c'est le pH pour lequel la surface du bio adsorbant est électriquement neutre. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH PZC, la surface du bio adsorbant présente une charge positive. Dans ce cas, les espèces négativement chargées, telles que les anions, ont une plus grande affinité pour la surface chargée positivement, favorisant ainsi le processus d'adsorption. Inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH PZC, la surface du bio adsorbant présente une charge négative. Dans cette situation, les espèces positivement chargées, telles que les cations, sont plus susceptibles d'être adsorbées sur la surface du bio adsorbant. En étudiant l'effet du pH sur l'adsorption, on peut déterminer les conditions optimales de pH pour maximiser l'efficacité de l'adsorption du bio adsorbant.

a. Ricine

TableauIII.1 : les valeurs de PZC par la ricine

pHinitial	pH final
1,35	1,55
2,27	1,67
2,22	1,72
2,45	2
9,15	7,05
12,2	12,1
12,5	12.2

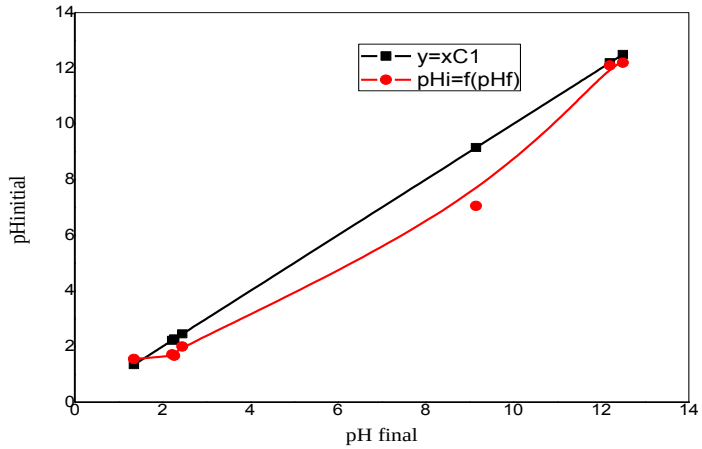


Figure III.1: détermination de point de charge nulle de la ricine

b. Carvi

Tableau III.2:les valeurs de PZC

pH initial	pH final
1,53	1,4
1,65	1,7
1,74	1,9
1,97	2,1
7,4	7
12,3	9,5
12,4	9,6

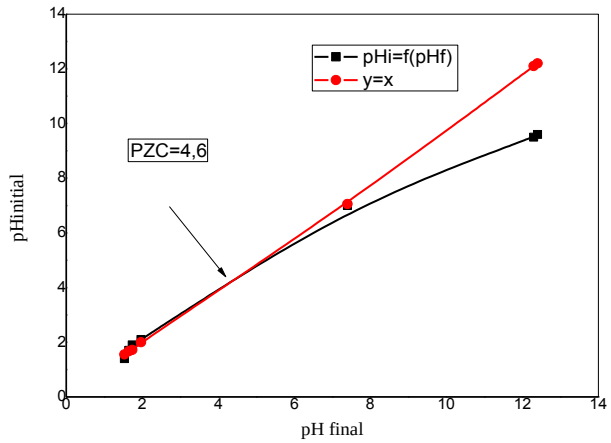


Figure III.2: détermination de point de charge nulle du carvi

III.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

III.3.1. Diclofénac de sodium

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour diclofénac de sodium, un balayage spectral (Figure III.3) est réalisé entre 200et400 nm afin d'identifier la longueur d'onde λ pour laquelle l'absorption estmaximale

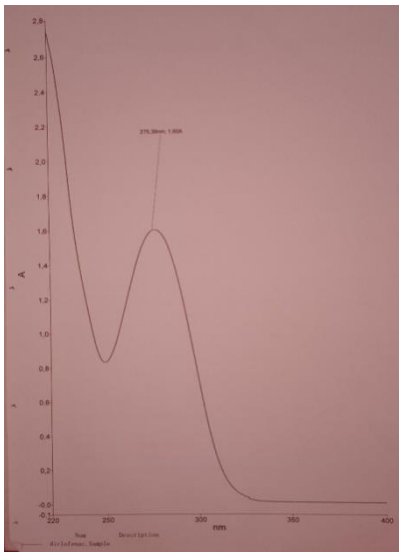


Figure III.3: Balayage spectral de la solution diclofénac de sodium.

La figure montre que l'absorbance de diclofénac de sodium est maximale à une longueur d'onde **(λmax)** égale à **275nm**.

La courbe d'étalonnage représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de diclofénac de sodium, mesurée à une longueur d'onde maximale (λmax), à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible. Pour établir cette courbe, nous avons préparé une solution mère dans une fiole d'un volume de 200 ml, en dissolvant 20 mg de diclofénac de sodium dans de l'eau distillée. La gamme de concentration utilisée pour l'étalonnage s'étend de 0 à 0,0301 mg/ml. Les données obtenues ont été représentées dans un tableau, et une droite d'étalonnage a été tracée pour relier la concentration à l'absorbance.

Tableau III.3:la concentration du diclofénac de sodium en fonction de l'absorbance

C (mg/ml)	0	0.005	0.010	0.015	0.0199	0.0249	0.0301
DO	0	0.148	0.296	0.444	0.592	0.740	0.894

La courbe obtenue est représentée par la figure III.4 .

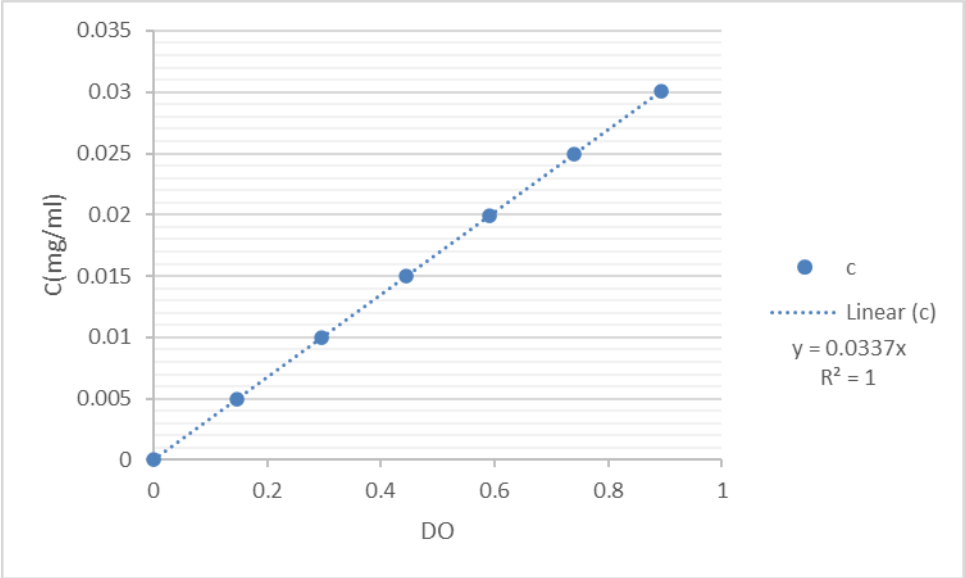


Figure III.4: Courbe d'étalonnage diclofénac de sodium

III.3.2. Bleu de méthylène

Nous avons préparé dans une fiole de volume 200 ml une solution mère de bleu de méthylène (m = 20 mg), en utilisant l'eau distillée. La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 0.00705 mg/ml de bleu de méthylène, le tableau et la droite d'étalonnage donnent la concentration en fonction de l'absorbance (λmax =657 nm) .

Tableau III.4: la concentration du bleu de méthylène en fonction de l'absorbance

C (mg/ml)	0	0.000705	0.00141	0.00211	0.00352	0.00705
DO	0	0.103	0.199	0.310	0.405	0.9481

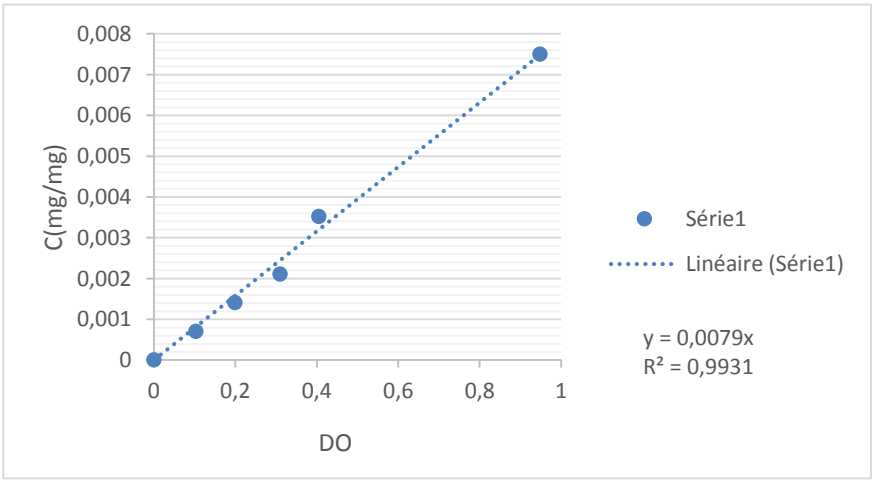


Figure III.5: Courbe d'étalonnage bleu de méthylène

III.4. Choix du bio adsorbant

La quantité adsorbée est calculée à partir de l'équation

$$Qe = (c0 - ce) * \frac{V}{m} \text{(III.1)}$$

Avec

Qe : la quantité adsorbée (mg/g)

C_0: la concentration initiale de la solution (g/L)

C_e: la concentration de la solution (g/L)

V : volume totale de la solution (ml)

m : masse de l'adsorbant(g)

III.4.1. Partie1

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène et diclofénac de sodium (deux polluants) par la ricine brute et la ricine activé biologiquement.

III.4.1.1. Résultats obtenus par la ricine

a. Diclofénac de sodium

Nous avons étudié dans différent pH par la ricine, une solution de diclofénac de sodium (C0=0.0025 g/L) nous avons obtenu un résultat significatif dans pH=11

Tableau III.5:quantité adsorbant de diclofénac de sodium dans pH=11

pH	Qe (mg/g)
pH=11	4,044

Après avoir étudié différentes concentrations initiales, nous avons obtenu des résultats dans:

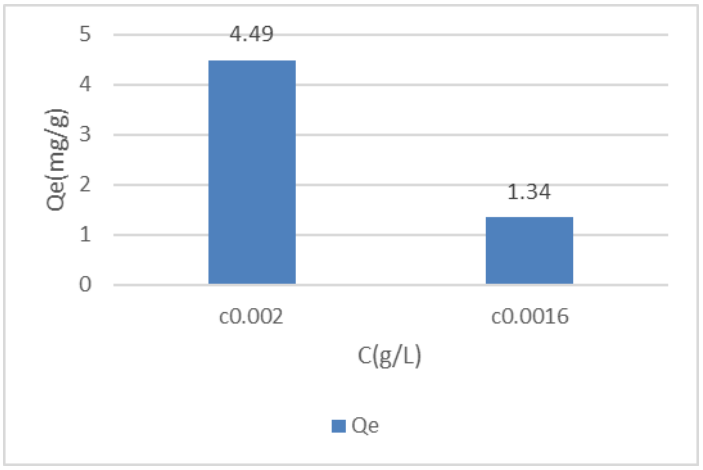


Figure III.6: Histogramme de Qe obtenu par la ricine brute a diffèrent concentration initiale

Nous avons constaté que la quantité adsorbée par la ricine brute à une concentration initiale de 0,002 g/l (Qe = 4,4933 mg/g) est supérieure à la quantité adsorbée à une concentration initiale de 0,0016 g/l (Qe = 1,348 mg/g).

b. Blue de méthylène

Nous avons préparé une solution de Bleu de méthylène avec une concentration initiale de 0,1 g/L. En utilisant de la ricine brute, nous avons testé la concentration du colorant dans différentes valeurs de pH (5, 8, 9, 11 et 12). Les résultats obtenus sont les suivants :

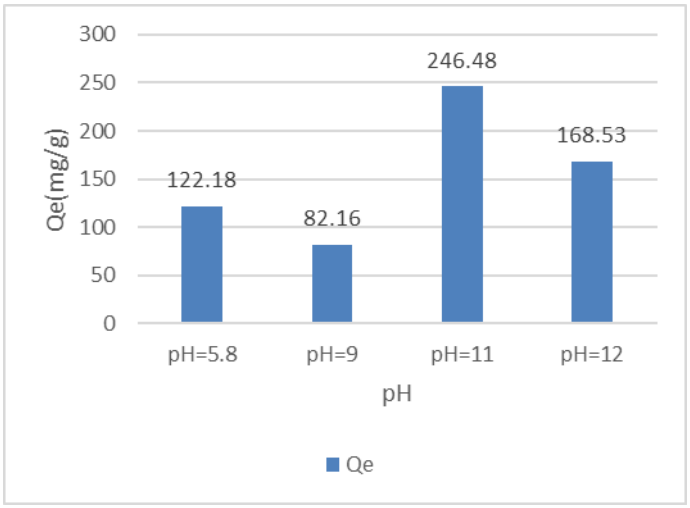


Figure III.7: Histogramme de Qe obtenu par la ricine brute a diffèrent pH

Dans cette étude, nous avons observé que la quantité de Bleu de méthylène adsorbée par la ricine brute était plus élevée à un pH de 11 (Qe = 246,48 mg/g) par rapport aux autres pH testés. Cette observation peut être expliquée par l'influence du pH sur la charge électrique de la ricine et du colorant, favorisant ainsi leur interaction électrostatique. À pH 11, la ricine présente probablement une charge électrique optimale qui facilite son interaction avec le Bleu de méthylène. D'autre part, à pH 12, certaines réactions chimiques pourraient se produire, réduisant potentiellement la capacité d'adsorption de la ricine.

III.4.1.2. Résultats obtenus par la ricine activée

a. Diclofénac de sodium

Nous avons utilisé la ricine activée à différents pH et différentes concentrations initiales, et nous avons obtenu les résultats à un pH de 11 :

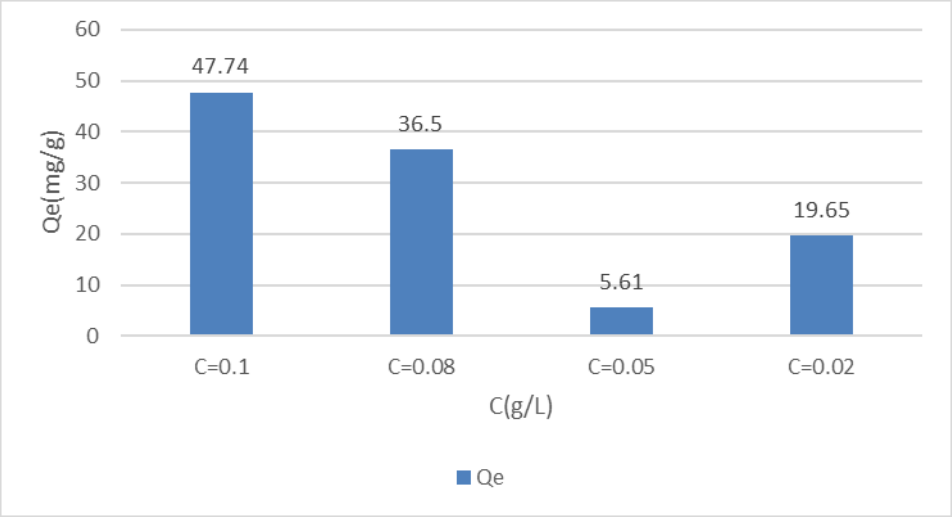


Figure III.8:Histogramme de Qe obtenu par la ricine activée a différente concentration initiale

Lors de notre étude, nous avons activé la ricine et testé son efficacité d'adsorption à différentes concentrations initiales. Nous avons constaté que la quantité adsorbée par la ricine activée était plus élevée à une concentration initiale de 0,1 g/L (Qe = 47,74 mg/g) par rapport aux autres concentrations initiales inférieures à 0,1 g/L. Cette différence s'explique par le fait qu'une concentration initiale de 0,1 g/L offre une quantité suffisante de soluté pour interagir avec les sites actifs de la ricine activée, favorisant ainsi une adsorption plus importante. Cependant, il est important de prendre en compte que ces observations sont spécifiques à notre étude et peuvent être influencées par différents facteurs expérimentaux.

b. Blue de méthylène

Nous avons utilisé la ricine activée à différents pH et différentes concentrations initiales, et nous avons obtenu les résultats à un pH de 11 :

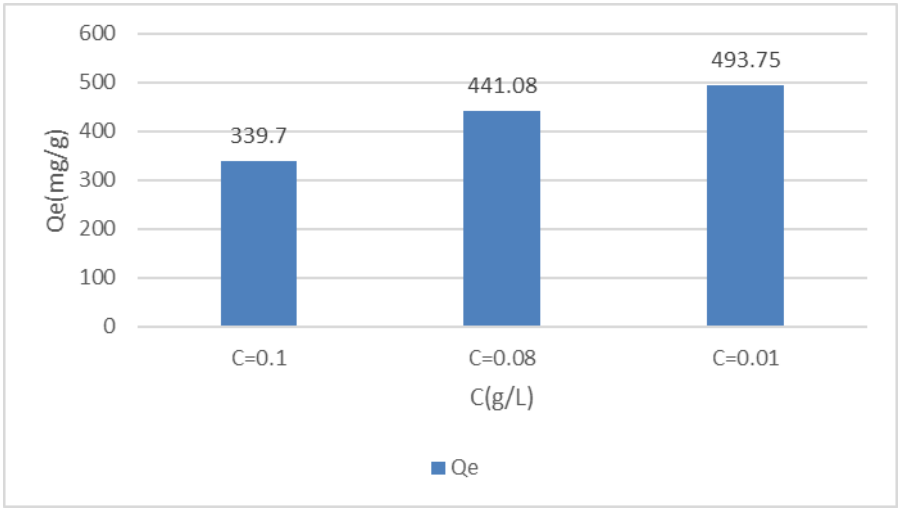


Figure III.9 : Histogramme de Qe obtenu par ricine activée a différentes concentrations initiales

Lors de notre étude, nous avons observé que la quantité adsorbée par la ricine activée à une concentration initiale de 0,01 g/L était plus élevée que celle obtenue avec des concentrations initiales supérieures de 0,01 g/L. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité accrue des sites d'adsorption à faible concentration, permettant une adsorption plus efficace du composé cible. De plus, à des concentrations initiales plus élevées, la compétition avec d'autres composants de la solution peut limiter l'adsorption du composé cible. Ainsi, la concentration initiale de la ricine activée joue un rôle crucial dans l'efficacité de l'adsorption.

Nous constatons que la quantité d'adsorption de diclofénac de sodium avec la ricine activé est supérieure à celle obtenue avec la ricine brute. Cependant, la quantité adsorbée par la ricine activée reste faible.

Nous constatons que la quantité d'adsorption de Blue de méthylène avec la ricine activé est supérieure à celle obtenue avec la ricine brute.

Il est donc préférable d'utiliser la ricine active plutôt que la ricine brute pour l'adsorption deux polluants pharmaceutiques : le diclofénac de sodium et le méthylène bleu.

III .4.2. Partie 2

Dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène et diclofénac de sodium (deux polluant) par le carvi.

III.4.2.1. Bleu de méthylène

Nous avons utilisé le carvi activé dans un milieu à pH libre et pH=11 a déférent concentrations initiales, et voici les résultats obtenus :

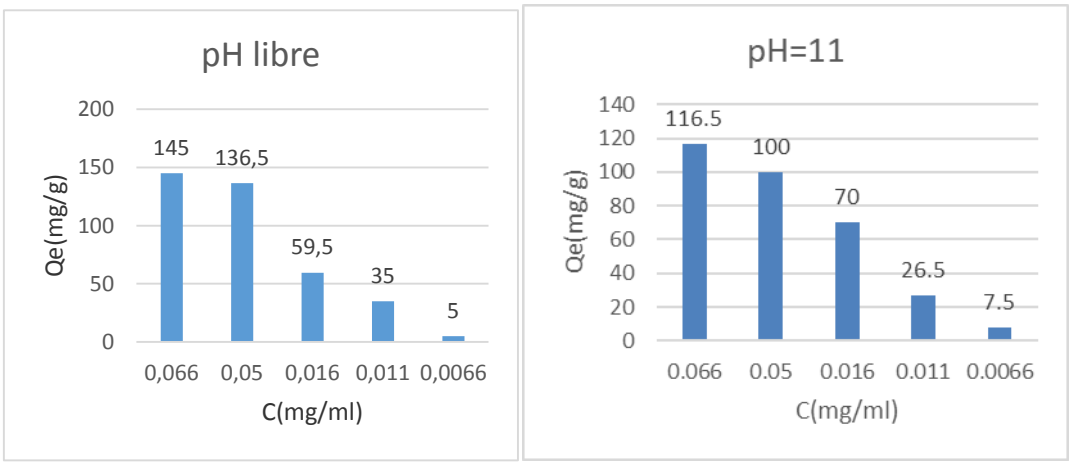


Figure III.10:Histogramme de Qe obtenu parcarvi activéa diffèrent pH et a diffèrent concentration initiale

Nous constatons que la quantité d'adsorption de Blue de méthylène avec le carvi a pH=7 est nettement supérieure à celle pH=11.

a. Modélisation par les isothermes d'adsorption

- **Isotherme de Freundlich**

Tableau III.6 : isotherme Freundlich

pH	Kf	nf
7	30.4	0.49
11	17.6	0.62

- **Isotherme de Langmuir**

Tableau III. 7: isotherme Langmuir

pH	Q(mg/g)	K(L/mg)
7	192	0.12
11	194	0.07

- **facteur de séparation RL**

Tableau III.8 : facteur de séparation RL

pH	RL			
7	0.982	0.986	0.989	0.993
11	0.495	0.496	0.497	0.498

- **IsothermedeTemkin**

Tableau III.9: isotherme de Temkin

pH	B	K
7	83.46	3.75
11	58.22	0.72

- **IsothermedeBrunauer- Emmet-Teller(BET)**

Tableau III.10 :isotherme de Brunauer- Emmet-Teller(BET)

pH	m	C	Cs
7	0.003	15740	-634319
11	9023	0.004	54

- **Isothermede Dubinin-Astakhov (DA)**

Tableau III.11:dubinin-astakhov

pH	Qm	E	n	Cs
7	-28.88	-99.19	-27.24	-95.72

11	-2.37	5.62	-5.62	3.13

b. Calcul Evaluation des modèles par le calcul des erreurs

➢ **Erreur RSME pH=7**

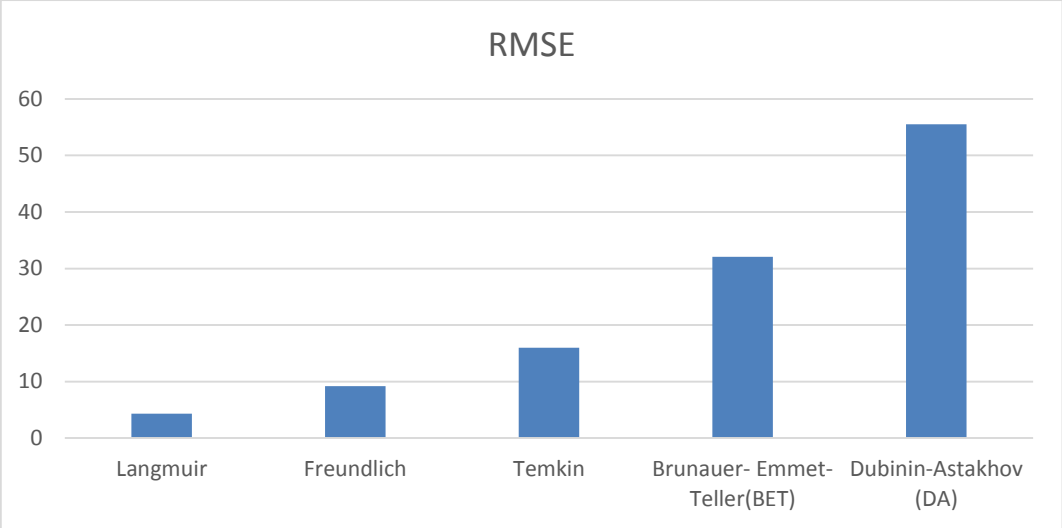


Figure III.11: Histogramme d'erreur RMSE pH=7 pour les différentesisothermes

Le modèle de Langmuir est bien adaptépour décrire le phénomène d'adsorption

➢ **Erreur RSME pH=11**

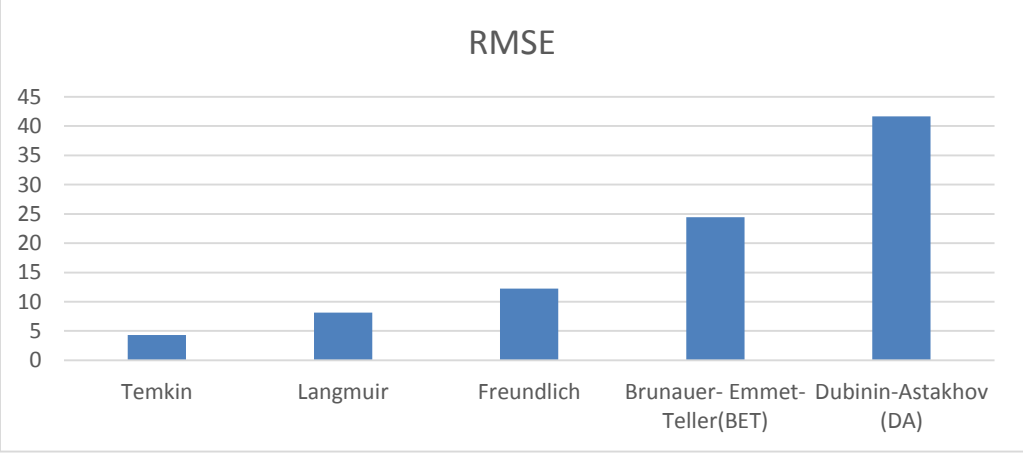


Figure III.12: Histogramme d'erreur RMSE de pH=11 pour les différentesisothermes

Le modèle de Temkin est bien adapté pour décrirele phénomène d'adsorption.

III.4.2.2. Diclofénac de sodium

En utilise carvi dans pH=8 et pH=11 à C=0.1 (g/l)nous avons obtenu les résultats suivants :

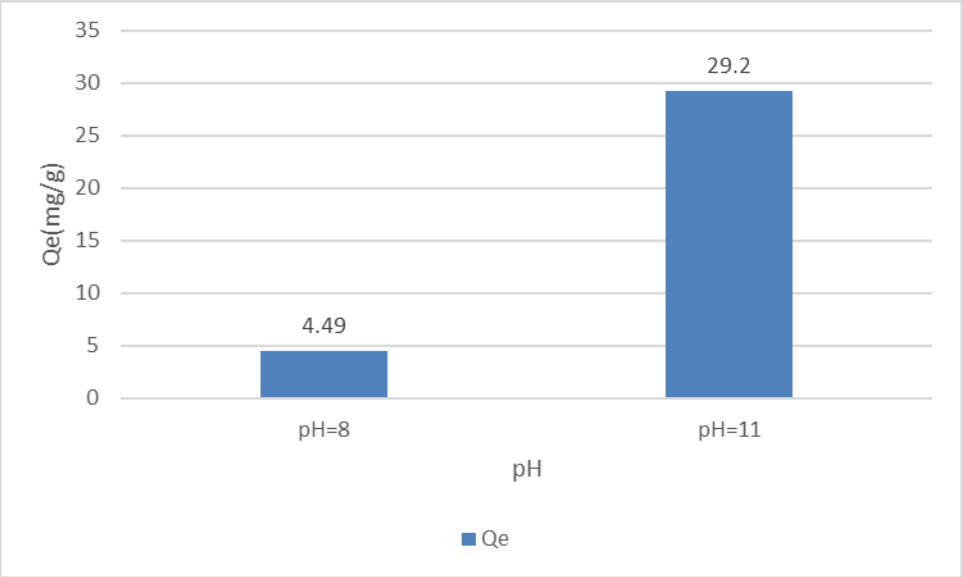


Figure III.13: Histogramme de Qe obtenu par Carvi activée a diffèrent pH

Nous constatons que la quantité d'adsorption de Blue de méthylène avec du carvi on pH=11 est supérieure à celle pH=7

a. Effet de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été conduits sous 4 températures différentes selon les conditions opératoires présentées dans le tableau

Tableau III.12: Conditions opératoires.

Masse de l'adsorbant(mg)	30
Concentration initiale de l'adsorbat(g/L)	0.15 ; 0.12 ; 0.09 ; 0.06
Volume de la solution diclofénac de sodium(ml)	200
Temps de contact(min)	240
Température(°C)	25,30,35 et 40
pH de la solution diclofénac de sodium	11
Vitesse d'agitation(tr/min)	250

Le tableau III.13présente les quantités adsorbées à l'équilibre d'adsorption de diclofénac de sodium pour les 4 températures considérées.

Tableau III.13: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température

C=0.15				
Température(°c)	25	30	35	40
Qe (mg/g)	380.92	489.773	494.266	552.68
C=0.12				
Température(°c)	25	30	35	40
Qe (mg/g)	355.413	442.593	460.566	538.626
C=0.09				
Température(°c)	25	30	35	40
Qe (mg/g)	296.56	420.126	420.126	435.853
C=0.06				
Température(°c)	25	30	35	40
Qe (mg/g)	215.68	256.12	222.42	240.393

.

Les résultats expérimentaux présentés dans le tableau indiquent que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température d'adsorption. L'adsorption de diclofénac de sodium sur le carvi est donc favorisée par les températures élevées.

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de déterminer les propriétés thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les propriétés ΔH^0, ΔS^0sont déterminées à partir du tracé de Ln (k_D) en fonction de 1/T. La propriété ΔG^0est déduite à partir de l'équation.

Le tracé de Ln(k_D) en fonction de(1/T) est illustré par la figure.

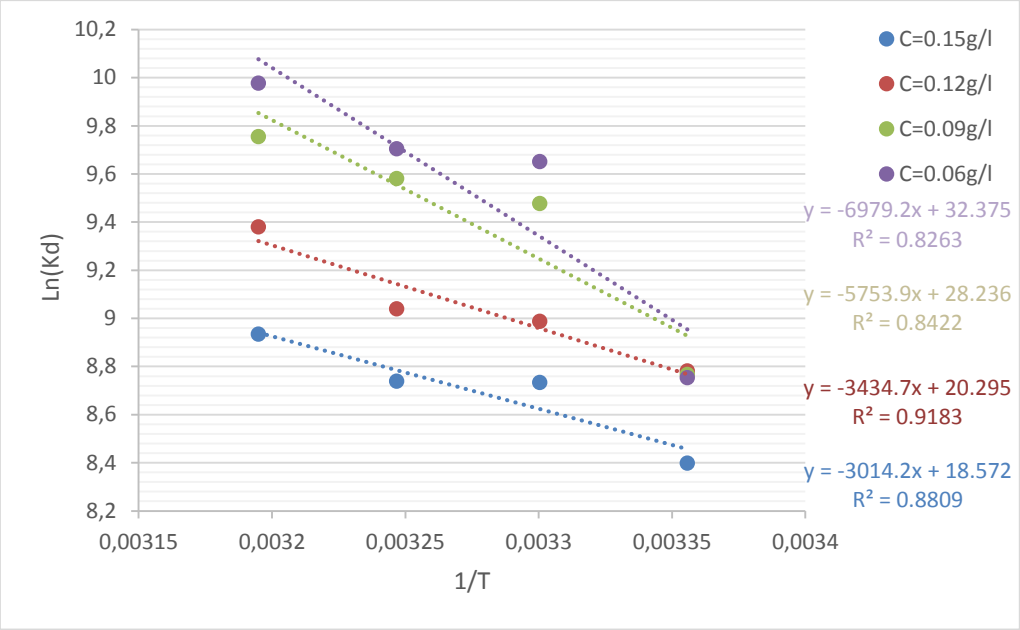


Figure III.14: Influence de la température sur l'adsorption de diclofénac de sodium sur carvi (m=30mg ; V=200mL ; temps de contact=240min ; w=250tr/min).

Le tableau regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques calculés.

Tableau III.14: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de diclofénac de sodium sur carvi

C_0(mg/L)	0.15				0.12			
ΔS^0(kJ/mole/K)	0.154				0.168			
ΔH^0(kJ/mole)	25.060				28.556			
T (K)	298	303	308	313	298	303	308	313
$-\Delta G^0$(kJ/mole)	20.953	21.725	22.497	23.269	21.726	22.569	23.413	24.257

0.09				0.06			
0.234754				0.269			
47.83792				58.025			
298	303	308	313	298	303	308	313
22.1188	23.292	24.466	25.640	22.186	23.532	24.878	26.223

Le tableau montre que l'énergie libre ΔG^0est négative pour les 4 systèmes étudiés ce signifie que l'adsorption de Diclofénac de sodium sur carvi est un phénomène spontané **[48-49].** Les valeurs positives de l'entropie ΔS0traduisentune augmentation du caractère aléatoire à l'interface de la solution adsorbant/adsorbat lors de l'interaction des molécules diclofénac de sodium avec les sites d'adsorption **[50-51].**

L'enthalpie libre ΔH^0est positive ce qui implique quel processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption est donc favorisée aux températures élevées **[52]**

b. Modélisation par les isothermes d'adsorption

- **Isotherme de Freundlich**

Tableau III.15 : isotherme Freundlich

T	Kf	nf
25°C	16.5	0.72
30°C	51.8	0.52
35°C	91.7	0.39
40°C	104.3	0.4

- **Isotherme de Langmuir**

Tableau III.16 : isotherme Langmuir

T	Qm (mg/g)	K (L/mg)
25°C	939.3	0.008
30°C	769.5	0.025
35°C	676.1	0.03
40°C	776.6	0.04

Facteur de séparation RL

Tableau III.17 : Facteur de séparation RL

T	RL			
25°C	0.999	0.999	0.993	0.995
30°C	0.996	0.997	0.998	0.999
35°C	0.996	0.996	0.997	0.998
40°C	0.994	0.994	0.996	0.998

- **Isotherme de Temkin**

Tableau III.18 : isotherme de temkin

T	B	K
25°C	11.9	0.08
30°C	12.3	0.17
35°C	14.8	0.28

40°C	12.83	0.3

- **Isotherme de Brunauer- Emmet-Teller(BET)**

Tableau III.19 : isothermeBrunauer- Emmet-Teller(BET)

T	Qm	C
25°C	22698	0.006
30°C	5086	0.04
35°C	88635	0.003
40°C	115566	0.002

- **.Isotherme de Dubinin-Astakhov (DA)**

Tableau III.20 : isothermeDubinin-Astakhov (DA)

T	Qm	E	n	Cs
25°C	-267.7	-316.2	184.5	-316.2
30°C	-3.16	3.16	-3.16	0.71
35°C	-100.8	177.8	-177.8	176.4
40°C	-441.8	-999.9	-1000	-1000

c. Evaluation des modèles par le Calcul des erreurs

➢ **Erreur RSME T=25°c**

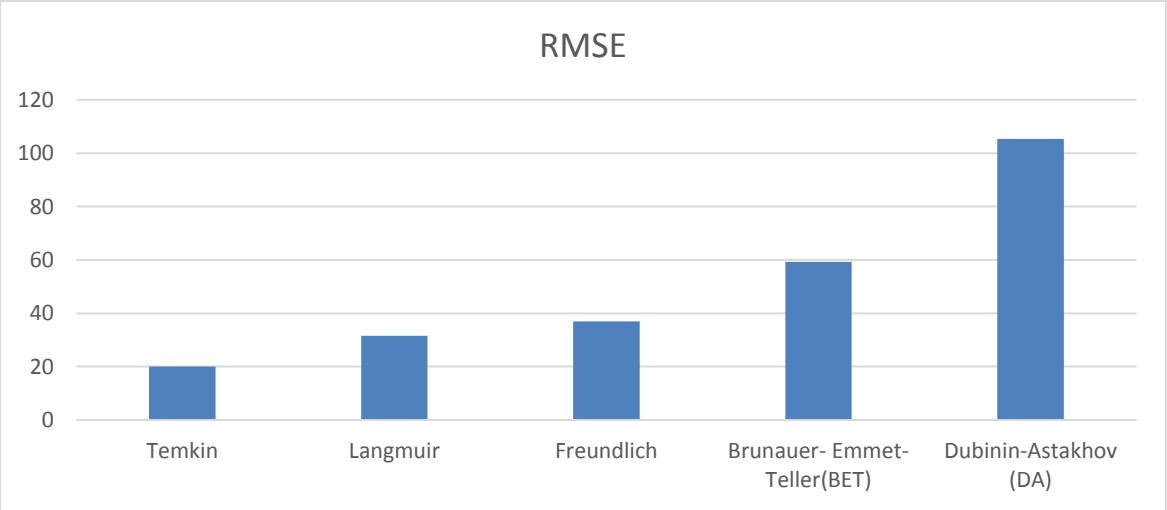


Figure III.15: Histogramme d'erreur RMSE T=25°C des isothermes

Le modèle de Temkin est bien adapté pour décrire le phénomène d'adsorption

- **Erreur RSME T=30°c**

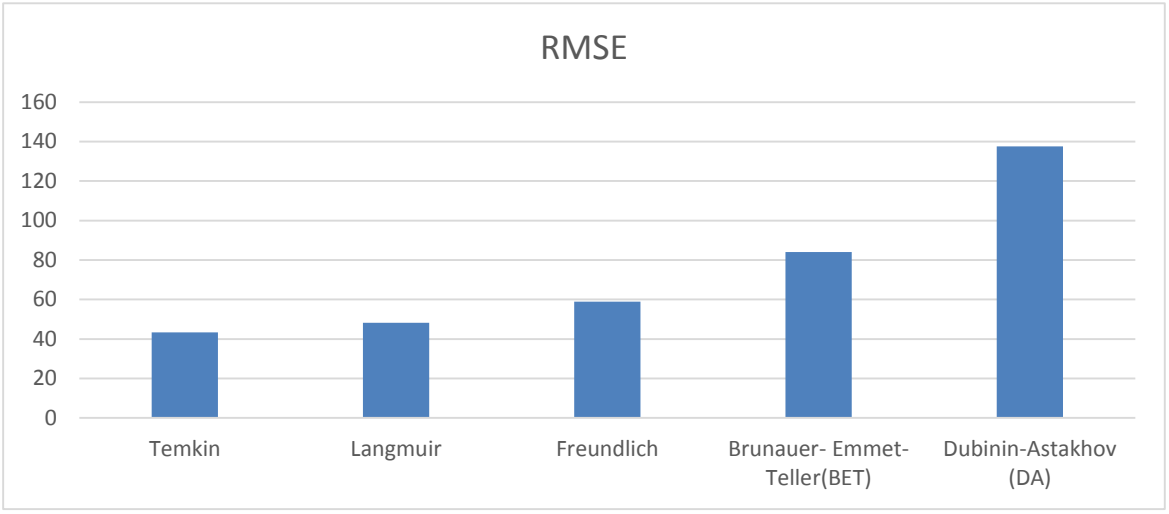


Figure III.16: Histogramme l' erreur RMSE T=30°C de différents isothermes

Le modèle de Temkin est bien adapté pour décrire le phénomène d'adsorption

- **Erreur RSME T=35°c**

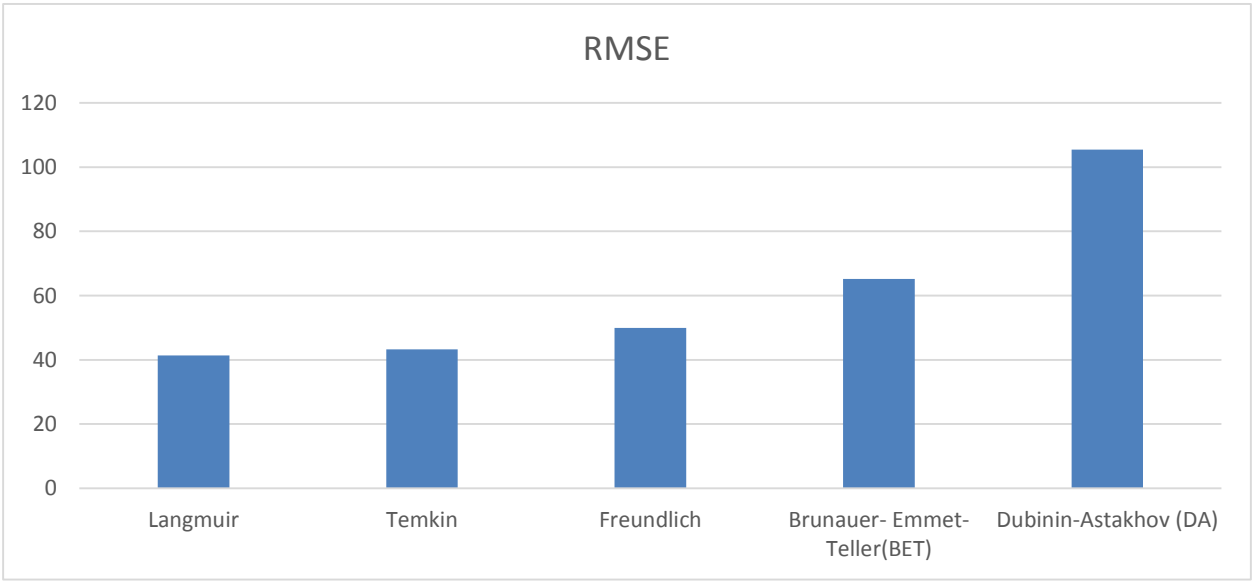


Figure III.17: Histogramme d'erreur RMSE T=35°C des isothermes

Le modèle de Langmuir est bien adapté pour décrire le phénomène d'adsorption vu la faible valeur de RMSE .

- **Erreur RSME T=40°c**

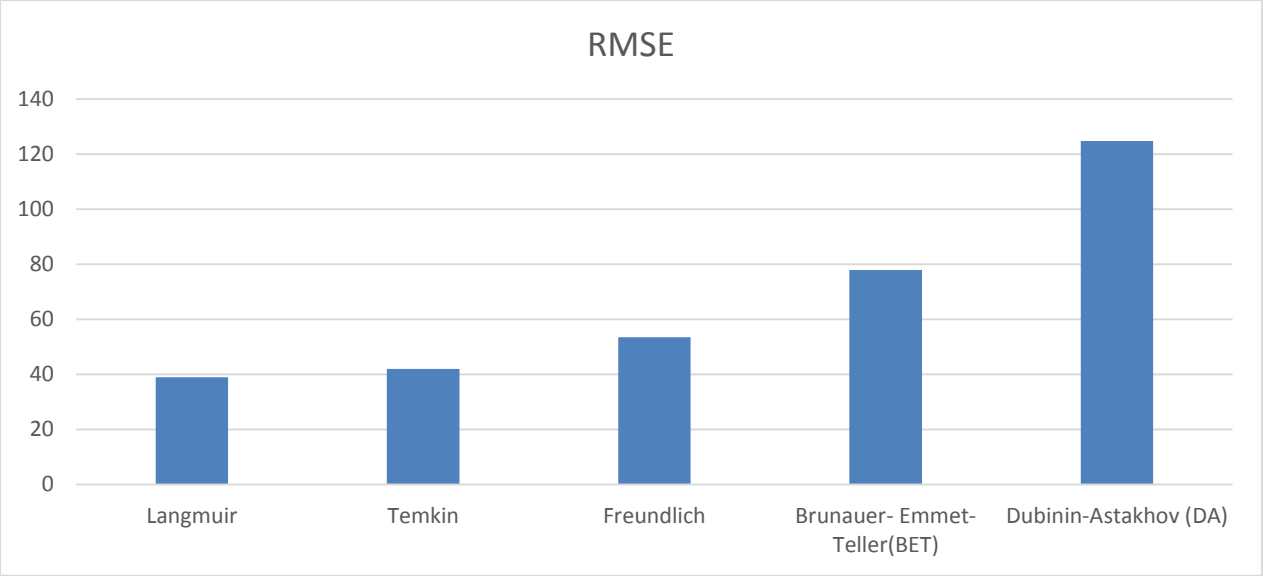


Figure III.18: Histogramme d'erreur RMSE àT=40°C dedifférents isothermes

Le modèle de Langmuir est bien adapté pour la modélisation d'adsorption.

III.5. Conclusion

Les résultats de cette étude expérimentale sur l'adsorption de deux polluants (le diclofénac de sodium et le bleu de méthylène) par la ricine et le carvi révèlent les points suivants :

- L'adsorption du diclofénac de sodium par le carvi est favorisée par des températures élevées et des pH acides.
- L'adsorption du bleu de méthylène par la ricine est faible, tandis que celle par la ricine active est modérée.
- L'adsorption des deux polluants par le carvi est supérieure à celle de la ricine et de la ricine active.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a pour objectif d'étudier l'élimination deux polluants pharmaceutiques le diclofénac de sodium et du bleu de méthylène par adsorption en utilisant la ricine et le carvi comme adsorbants. À travers une approche méthodologique rigoureuse, nous avons réalisé des expérimentations en laboratoire pour évaluer l'efficacité de ces matériaux dans le traitement des eaux usées contaminées par des polluants pharmaceutiques.

Les résultats obtenus dans cette étude ont démontré un potentiel du carvi relativement moyens par rapport la ricine pour l'élimination des polluants pharmaceutiques. Les deux matériaux ont montré des capacités d'adsorption significatives, permettant de réduire efficacement la concentration des polluants dans les échantillons d'eau traités. Ces résultats confirment l'intérêt des matériaux naturels comme alternative durable pour le traitement des eaux usées contaminées. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suivant :

- L’étude de l’effet du pH a montré que la quantité adsorbée dans tous les adsorbants présente un bon rendement aux pH=11

- L’adsorption diclofénac de sodium sur le carvi est favorisée par les hautes températures adsorbées par le carvi.

- L’étude thermodynamique révèle que l’adsorption diclofénac de sodium sur le carvi a été spontanée et endothermique.

-Les adsorbants activés ont eu une meilleure capacité d'adsorption que les adsorbants bruts.

- Le modèle de Langmuir et le modèle de Temkin ont été tous deux appropriés pour décrire le phénomène d'adsorption dans les isothermes de bleu de méthylène et de diclofénac de sodium.

- La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en polluant pharmaceutique. Par exemple, dans le cas de l'adsorption du diclofénac de sodium par la ricine activée, la quantité adsorbée a passé de 5,61 mg/g pour une concentration initiale de 0,05 g/L à 47,74 mg/g pour une concentration initiale en diclofénac de sodium de 0,1 g/L.

Cependant, malgré les résultats prometteurs, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les performances des adsorbants à base de la ricine et du carvi. Des études approfondies sur la cinétique d'adsorption, la régénération des adsorbants et l'efficacité à grande échelle sont essentielles pour une application pratique dans le traitement des eaux usées.

En outre, il est important de souligner que l'élimination des polluants pharmaceutiques ne peut être résolue uniquement par l'adsorption. Des approches complémentaires telles que l'oxydation avancée, ou la combinaison de différentes techniques peuvent être nécessaires pour atteindre une décontamination plus complète et efficace.

En conclusion, ce mémoire a contribué à une meilleure compréhension de l'utilisation de la ricine et du carvi comme adsorbants pour l'élimination des polluants pharmaceutiques. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de techniques de traitement des eaux usées plus durables et respectueuses de l'environnement. Cette recherche apporte une contribution significative à la résolution des problèmes de pollution pharmaceutique, tout en soulignant l'importance de poursuivre les travaux dans ce domaine pour une gestion efficace et durable des eaux usées contaminées par des polluants pharmaceutiques.

Nous suggérons utilise d'autre traitement d’élimination des polluant pharmaceutique complémentaire : utilisé combinaison entre adsorption et photo catalyse.

Référence Bibliographie

[1]AHMED, M. J. et HAMEED, B. H. « Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column »: a review. *Ecotoxicology and EnvironmentalSafety*, 2018, vol. 149, p. 257-266

[2]KHALFAOUI .AMEL« Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane ».2012Thèse de doctorat.Université de Constantine .

[3]TAIEB BRAHIMI, Fawzia, « Extraction, Synthèses, Propriétés de Surface et Evaluation Biologique de Nouveaux Biosurfactifs Dérivés de L'huile de Ricin». 2016. Thèse de doctorat. Université d'Oran Ahmed Benbella

[4]LORD, J. Michael, ROBERTS, Lynne M., et ROBERTUS, Jon D. « Ricin: structure, mode of action, and somecurrent applications ». *The FASEB journal*, 1994, vol. 8, no 2, p. 201-208.

[5]JANA, Sonali et SHEKHAWAT, Gyan S. « Anethum graveolens: An Indian traditional medicinal herb and spice ». *Pharmacognosyreviews*, 2010, vol. 4, no 8, p. 179

[6]W. Zegaoula and N. Khellaf, « Evaluation du degré de pollution des rejets liquides et atmosphériques du complexe fertial-Annaba (Algérie), »*LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828*, no. 18, 2014.

[7]KAABACHE, Loubna, ZENNACHE, Meriem, BOUDRAHEM, Farouk, et al. « Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange ». 2018. Thèse de doctorat. Université Abderrahmane mira.

[8]ECKENFELDER.WW – « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation », LAVOISIERR Paris, Edition 1982

[9]MG. Miquel, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques », France, 2001

[10]BENCHEIKH-LEHOCINE, M. et CHEBIRA, Née Arris Sihem. « Etude expérimentale

de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales ». 2017.

[11]AHMED, M. J. ET HAMEED, B. H. « Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column»: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, vol. 149, p. 257-266.

[12]BAGAL, Manisha V. ET GOGATE, Parag R. « Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitations and heterogeneous photo catalysis. Ultrasonicssonochemistry», 2014, vol. 21, no 3, p. 1035-1043.

[13]FERRARI, Benoît, MONS, Raphael, VOLLAT, Bernard, *et al.*« Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment. Environmental Toxicology and Chemistry»*:* An International Journal, 2004, vol. 23, no 5, p. 1344-1354

[14]INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p

[15]MED, Madani, et al. « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) ». 2014. Thèse de maîtrise.

[16]BOLOTIN,P. A., BARANOVSKY, S. F., et EVSTIGNEEV, M. P. « Spectrophotometric investigationof the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,2006, vol. 64, no 3, p. 693-697.

[17] SAIDI ,Fatima Zahra .«Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée». 2013. MAGISTER. Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEN

[18]YAMAZAKI, Suzuko, MATSUNAGA, Saori, et HORI, Kenzi. « Photo catalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO2 pellets ». *Water Research*, 2001, vol. 35, no 4, p. 1022-1028.

[19]BENBACHIR, Hayet. « Élimination de quelques Chlorophenols par des Procédés d'Oxydation Avancée »

[20]SARAVANAN, R., GRACIA, Francisco, ET STEPHEN, A. « Basic principles, mechanism, and challenges of photo catalysis. Nan composites for visible light-induced photo catalysis», 2017, p. 19-40

[21]ZEGHACHE, Hadjer et HAFSI, Said. « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif»2020.

[22]JENKINS, Robert G. « Adsorption processes for water treatment »: Samuel D. Faust and Osman M. Aly, Butterworth's, 1987, 509 pp. + xi, List Price $59.95. 1988

[23]ROUQUEROL, Jean, ROUQUEROL, Françoise, LLEWELLYN, Philip, *et al.* « Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications ». Academic press, 2013

[24]WANG, Ruzhu, WANG, Liwei, ET WU, Jingyi. «Adsorption refrigeration technology: theory and application ». John Wiley& Sons, 2014.

[25]MECHERI, Ghania et HAFSI, Said. «Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir d'un bitume d'origine pétrolière. Activation par les hydroxydes». 2011.

[26]Karthikeyan Subramani, MallavarapuMegharaj, Ravi Naidu. «Microbial Modification of Adsorbents for Enhanced Contaminant Removal: A Review»*:*Journal:Environmental Pollution Year: 2017 ; Volume: 230 ; Pages: 495-50

[27]Kumar, A., Negi, Y. S., & Choudhary, V. « Enzyme-assisted modification of lignocellulosic materials for adsorption applications: A review»: Journal of Environmental Management Year: 2021 ;Volume: 282 ;Pages: 111

[28] Islam, M. A., Ahmed, M. B., & Hameed, B. H. «Biomass-derived activated carbon for water and wastewater treatment: A critical review»: Journal of Water Process Engineering :Year: 2017 ;Volume: 15 ;Pages: 143-157

[29]Nigella sativa plant based nanocomposite-MnFe2O4/BC: an antibacterial material for water purification. J Clean Prod 200:996–1008. https://doi. org/10.1016/j.jclepro.2018.07.300

[30]Akhtar J, Amin NAS, Shahzad K (2015) A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. Des Water Treatment 57:12842–12860. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1 051121

[31]Vergili I, Barlas H (2009) Removal of selected pharmaceutical compounds from water by an organic polymer resin. J SciIndRes68:417–425

[32]Rossner A, Snyder SA, Knappe DRU (2009) Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. Water Res 43(15):3787–3796. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009

[33]Zawani Z, Luqman CA, Thomas SYC (2009) Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of Remazol black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC). Eur J SciRes37:67–76

[34] SLEJKO, Frank L. (ed.). « Adsorption technology : a step-by-step approach to process evaluation and application». New York : M. Dekker, 1985.

[35] WUITHIER, Pierre. « Le pètrole: raffinage et génie chimique tome I. Technip, 1972.

[36] CHAUVEAU, ROMAIN. « Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz». 2014. Thèse de doctorat. Université de Lorraine

[37]FEDDAL, IMENE, *ET AL*. « contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique: bleu de méthylène (bm), sur des materiaux argileux modifies». 2016. thèse de doctorat.

[38]AYAWEI, Nimibofa, EBELEGI, Augustus Newton, et WANKASI, Donbebe. « Modelling and interpretation of adsorption isotherms ». Journal of chemistry, 2017, vol. 2017 doi: 10.1155/2017/3039817.

[39]HARJANTO, Sri, FATRIANSYAH, JakaFajar, NOVIANA, Latifa Nuraini, et al. « The hydrogen adsorption behavior of Mechano-Chemically activated carbon from Indonesian low-rank coal: Coupled Langmuir and Dubinin-Astakhov Isotherm model analysis ». International Journal of Technology, 2018, vol. 9, no 5, p. 993-1005.

[40]BENHAMOUDA, Barkahoum, et al. Etude comparative de l'adsorption de polluants sur une montmorillonite et sur le kaolin. 2021. Thèse de doctorat.

[41]MEKIBES, Z. « Fixation de polluants émergeants par des supports ligno-cellulosiques ». Université de Mostaganem, Algérie, 2021.

[42] CHEVALLIER, Andrew. « The encyclopedia of medicinal plants ». 1996

[43]ISERIN, Paul, MASSON, M., RESTELLINI, J., et al. « Larousse des plantes médicinales »: identification. préparation, soins. 2éme édition de VUEF, Hong Kong, 2001, vol. 335.

[44]GUERGOUR, Hassina. « Etude de la toxicité d'huile de ricinuscommunis L sur les animaux de laboratoire». 2018. Thèse de doctorat.

[45]SACHAN, Anupam Kr, DAS, Doli R., et KUMAR, Mukesh.« Carum carvi-An important medicinal plant». Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2016, vol. 8, no 3, p. 529-533.

[46]AGRAHARI, Pooja et SINGH, Dinesh Kumar. « A review on the pharmacological aspects of Carum carvi». Journal of Biology and earth Sciences, 2014, vol. 4, no 1, p. M1-M13.

[47]AMAIRI, Toufik. « Résistance aux antibiotiques des Escherichia coli isolés des abattoirs et élevages de poulet de chair au Nord-Est d'Algérie».2020. thèse de doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra

[48]KUSHWAHA, Atul kumar, GUPTA, Neha, CHATTOPADHYAYA, Mahesh Chandra. «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. J of Saudi Chemical Society». 2014. 18(3), p 200-207.

[49]YU, Lei, LUO, Yong Ming.« The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon». J of Environmental Chemical Engineering. 2014. 2, p 220-229.

[50]COLAK, Ferdag, ATAR, Necip, OLGUN, Asim. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillusmacerans: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies». J of Chemical Engineering. 2009. 150(1), p 122-130.

[51]NASUHA, Norhaslinda, HAMEED, Bassim. «Adsorption of methylene blue from aqueoussolution onto NaOH-modified rejected tea». J of Chemical Engineering. 2011. 166(2), p783-786.

[52]SALLEH, Mohamad Amran Mohd, MAHMOUD, Dalia Khalid, KARIM, Wan Azlina,IDRIS,Azni.«Cationicandanionicdyeadsorptionbyagriculturalsolidwastes:acomprehensive review».JofDesalination.2011.280(1-3),p1-13.