

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
Scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université-Ain Temouchent-Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de technologie
Département génie mécanique



Projet de Fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de master en : Génie des procédés et des matériaux

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés et des matériaux

Thème

Elimination d'un médicament par un biosorbant naturel

Présentées Par :

- 1) *Melle. BOUDJEMA Kheira*
- 2) *Melle. FEKIH Infel*

Devant le jury composé de :

Dr. MEREBTEN Meriem	MCA UATBB (Ain Temouchent)	Président
Dr. BELKHADEM Fatima	MCB UATBB (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. TABTI Affaf	MCA UATBB (Ain Temouchent)	Encadrent

Année Universitaire 2024/2025

Abstract

The main objective of this work is to study the removal of two types of pollutants originating from commonly used pharmaceutical products: ferric iron, found in *Seloferfol* tablets, and the azo dye azorubine (E122), present in *Salbutamol Soidal* syrup. To achieve this, activated carbons were prepared from orange and lemon peels and used as natural adsorbents.

The efficiency of these biomaterials was assessed through a series of experiments by varying several operational parameters such as pH, contact time, and adsorbent mass. The adsorption mechanisms were investigated by applying two kinetic models: pseudo-first-order and pseudo-second-order. The latter proved to be the most suitable for describing the experimental data, suggesting that the adsorption process is primarily governed by chemical interactions.

Furthermore, the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms were employed to model the adsorption equilibrium.

The results demonstrated very high removal rates: up to 99.304% for ferric iron using lemon peel-based activated carbon, and 97.631% using orange peel-based carbon. As for azorubine, the removal efficiencies reached 94.25% with orange peel carbon and 93.388% with lemon peel carbon. These findings highlight the excellent adsorption capacity of both biomaterials, with a slight advantage for lemon peel carbon in the case of ferric iron, and orange peel carbon for azorubine.

Keywords: Adsorption, activated carbon, citrus peels, ferric iron, azorubine, pseudo-second-order, adsorption isotherm, adsorption kinetic

Résumé

Ce travail a principalement pour objectif d'étudier l'élimination de deux types de polluants issus de médicaments couramment utilisés : le fer ferrique, présent dans le comprimé *Seloferfol*, et le colorant azorubine (E122), contenu dans le sirop *Salbutamol Soidal*. Pour ce faire, des charbons actifs ont été élaborés à partir d'écorces d'orange et de citron, utilisés comme adsorbants naturels.

L'efficacité de ces biomatériaux a été évaluée à travers une série d'expériences en faisant varier plusieurs paramètres opératoires tels que le pH, le temps de contact et la masse d'adsorbant. L'étude des mécanismes d'adsorption a été conduite en appliquant deux modèles cinétiques : le pseudo-

premier ordre et le pseudo-second ordre. Ce dernier s'est révélé être le plus pertinent pour décrire les données expérimentales, suggérant que l'adsorption est principalement de nature chimique.

Par ailleurs, les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour modéliser l'équilibre d'adsorption.

Les résultats obtenus ont mis en évidence des taux d'élimination très élevés : jusqu'à 99,304 % pour le fer ferrique avec le charbon issu d'écorce de citron, et 97,631 % avec celui issu d'écorces d'orange. En ce qui concerne l'azorubine, les rendements ont atteint 94,25 % avec le charbon d'écorces d'orange, contre 93,388 % avec celui d'écorces de citron. Ces performances traduisent une excellente capacité d'adsorption des deux biomatériaux, avec une légère supériorité du charbon de citron pour le fer ferrique, et du charbon d'orange pour le colorant azorubine.

Mots-clés : Adsorption, charbon actif, écorces d'agrumes, fer ferrique, azorubine, pseudo-second ordre, isotherme d'adsorption, cinétique d'adsorption.

الملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة إزالة نوعين من الملوثات الناتجة عن أدوية تُستخدم بكثرة: الحديد الثلاثي لمستخلص من أقراص (SELOFERFOL)، والملون الغذائي الأزوروبين الموجود في شراب Salbutamol Sidal لتحقيق هذا الهدف، تم استخدام فحم نشط محضّر من قشور البرتقال والليمون كمادة ممتزة طبيعية.

تم تقييم كفاءة هذه المواد من خلال سلسلة من التجارب التي تم فيها تغيير بعض العوامل التشغيلية مثل درجة الحموضة (pH)، زمن التلامس، وكتلة الممتز. دُرست آليات الامتزاز بتطبيق نموذجين حركيين: النموذج الكاذب من المرتبة الأولى والنموذج الكاذب من المرتبة الثانية، حيث تبين أن الأخير هو الأكثر تطابقاً مع النتائج التجريبية، مما يشير إلى أن الامتزاز يعتمد بشكل أساسي على تفاعلات كيميائية.

كما تم استخدام نماذج التوازن الحرارة لكل من Langmuir و Freundlich و Temkin لتفسير سلوك الجزيئات على سطح الممتز.

أظهرت النتائج نسب إزالة مرتفعة جداً بلغت 99.304% للحديد باستخدام فحم الليمون، و 97.631% باستخدام فحم البرتقال. أما في حالة الأزوروبين، فقد بلغت النسبة 94.25% لفحم البرتقال و 93.388% لفحم الليمون. وتوضح هذه النتائج كفاءة عالية للمادتين، مع أفضلية طفيفة لفحم الليمون مع الحديد، وفحم البرتقال مع الأزوروبين.

وأخيراً، تم إتباع منهجية تجريبية دقيقة تهدف إلى تقليص عدد التجارب اللازمة، مع دراسة تأثير تفاعل العوامل المختلفة. الكلمات المفتاحية: امتزاز، فحم نشط، قشور الحمضيات، الحديد الثلاثي، الأزوروبين، النموذج الكاذب من المرتبة الثانية، نماذج التوازن، الحركية

Remercîments

Louange à Dieu qui nous a accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreuse, Madame **Tabti Affaf**, Maître de Conférences classe A à l'Université de Aïn Témouchent, pour son encadrement de qualité, ses conseils avisés, son accompagnement constant et ses remarques toujours constructives, qui ont largement contribué à la réussite de ce projet. Grâce à son expertise et à son soutien, nous avons pu franchir chaque étape de ce travail avec assurance.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Madame **Belkhadem Fatima**, Maître de Conférences classe B à l'Université de Aïn Témouchent, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle lui a porté.

Nos remerciements les plus respectueux vont à Madame **Merabten Meriem**, Maître de Conférences classe A au sein du même établissement, qui nous fait l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions vivement l'Université **Belhadj Bouchaib – Aïn Témouchent**, ainsi que le **département de Génie Mécanique**, pour les moyens pédagogiques et techniques mis à notre disposition tout au long de cette formation.

Nos remerciements chaleureux vont également au personnel du **laboratoire de Génie des Procédés** pour leur appui technique et leur disponibilité précieuse durant la phase expérimentale.

Enfin, nous exprimons toute notre reconnaissance à nos familles et à nos proches pour leur soutien moral, leurs encouragements inestimables et leur patience tout au long de notre parcours universitaire.

Dédicace

À *moi-même*,

Pour avoir tenu bon malgré tout. Pour chaque effort silencieux, chaque moment de doute surmonté, et chaque pas, même hésitant, vers l'objectif. Je me rends hommage pour ma patience, ma résilience, et ma détermination.

À ma chère mère *Bekraled Linda* et à mon soutien mon père *Abdelkader*,

Merci pour votre amour, vos sacrifices, vos prières et votre foi en moi, même dans les moments où moi je doutais.

À *mon frère* et *mes sœurs*, pour votre présence, vos encouragements, vos sourires et votre soutien discret mais essentiel.

Ce travail est autant le vôtre que le mien.

À la mémoire de **mon grand-père**,

Qui attendait ce jour avec tant d'espoir et de fierté. Que Dieu ait ton âme et t'accorde Sa miséricorde. Tu vis toujours en moi, et je t'offre cette réussite.

À mes deux chères à mon cœur, Chaïma et Nouredine

Merci pour votre soutien, votre patience, vos mots réconfortants et votre présence sincère. Vous avez été là dans les bons comme dans les mauvais moments, et je ne l'oublierai jamais.

Kheira

Dédicace

À moi-même

Pour chaque pas hésitant transformé en avancée courageuse, pour chaque doute dépassé, chaque effort consenti. À cette jeune femme qui a su tenir tête aux obstacles, qui a appris à se relever, à espérer, à persévérer. Ce travail est aussi un hommage à la force que j'ai trouvée en moi.

À mes parents, Fekih Mohamed et Cherki Aziza

Maman, Papa... il n'existe pas assez de mots pour vous dire combien votre amour, votre patience, votre foi en moi ont été essentiels.

Maman, Aziza

tu es le cœur battant de mon courage.

Papa, Mohamed, homme de peu de mots mais de gestes immenses. Ton regard fier, ton calme rassurant, ta présence discrète mais constante ont été ma force tranquille. Tu m'as appris à ne jamais baisser les bras.

C'est grâce à vous deux, à vos sacrifices silencieux, à vos nuits d'inquiétude, à vos prières murmurées, que j'ai pu franchir cette étape.

Ce mémoire, je le dédie à vous, avec tout l'amour et toute la reconnaissance d'une fille fière d'être la vôtre

À mes sœurs, Hadjer, Rayan et Souhila

Merci pour vos encouragements, vos sourires complices, votre énergie contagieuse. Vous êtes mes piliers, mes repères, mes éclats de bonheur au quotidien. Ce chemin aurait été bien plus dur sans votre lumière.

À mon fiancé, Boucif

Merci d'avoir été là, dans le silence des longues journées, dans les doutes, dans les découragements. Ton amour est un refuge et une force. Tu m'as portée quand je n'en pouvais plus, tu as cru en moi même quand je n'y arrivais plus.

À ma meilleure amie et collègue de toujours, Chaimaa

Des débuts jusqu'à aujourd'hui, ton amitié a été l'une de mes plus belles certitudes. Merci pour ton écoute, ton aide, ta loyauté. Tu fais partie de ces personnes rares qu'on garde toute une vie

À ma binôme, Kheira

Compagne de route dans ce projet, merci pour ton sérieux, ta gentillesse et ton esprit d'équipe. Ensemble, nous avons surmonté chaque étape, chaque obstacle. Cette réussite est la nôtre.

À tous ceux qui m'ont accompagnée

Professeurs, familles, camarades, amis, proches : vos conseils, votre bienveillance, vos encouragements ont jalonné mon parcours de lumière. Je vous remercie du fond du cœur pour avoir cru en moi.

Anfel

Liste des tableaux

Tableau I.1: Composition qualitative de la spécialité de référence.[65].....	15
Tableau I .2: Propriétés physico-chimiques de Fer oxydé sous forme d'ion Fe ²⁺ (ferrique)[67].....	16
Tableau I.3: Composition qualitative de la spécialité de référence[70].....	18
Tableau I. 4: Identification de colorant Rouge Azorubine[72]	18
Tableau II . 5 :Les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[] .	28
Tableau II . 6: composition chimique globale des écores de différentes variétés d'agrumes (g/100g bs)[]	38
Tableau III.7: Les appareils utilisés dans le laboratoire.....	49
Tableau III.8: Les mesures du pH des solutions filles du sirop sirop du Salbutamol SAIDAL.....	57
Tableau III.9: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,4g de CAEC.....	60
Tableau III . 10: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,55g de CAEC.....	60
Tableau III. 11: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,7g de CAEC.....	60
Tableau III.12: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,4g de CAEC.....	60
Tableau III. 13: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,55g de CAEO.	61
Tableau 14: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe ⁺² par 0,7g de CAEO.	61
TableauIII.15: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05 g de CAEO.....	62
Tableau III.16: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05 g de CAEO.....	62
Tableau III .17: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination de sirop de colorant rouge azorubine par 0,2g de CAEO.	62
Tableau III.18: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05g de CAEC.....	63
Tableau III.19: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination de sirop du colorant azoïque rouge azorubine par 0,1g de CAEC.	63
Tableau 20: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,2g de CAEC.....	63
Tableau III.21: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du fer ferrique en présence charbon actif à base citron.....	76
Tableau 22: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du fer ferrique en présence charbon actif à base orange.....	78
Tableau III . 23: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du colorant azorubine en présence charbon actif à base citron.	80
Tableau III.24: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du colorant azorubine en présence charbon actif à base orange.	82
Tableau III .25: Les paramètres des isothermes d'adsorption du fer ferrique Sur CAEC.	86
Tableau III.26: Les paramètres des isothermes d'adsorption du fer ferrique Sur CAEO.	89

Tableau III.27: Les paramètres des isothermes d'adsorption du colorant azorubine Sur CAEC.	93
Tableau III .28 :Les paramètres des isothermes d'adsorption du colorant azorubine Sur CAEO.....	96

Liste des figures

Figure I-1: Structure du colorant azoïque[25]	6
FigureI-2 : Structure du colorant anthraquinonique.[27]	6
FigureI-3: Structure du colorant triphénylméthane [29]	7
FigureI-4 : Structure du colorant indigoïde.[31].....	7
FigureI-5 : Structure du colorant xanthine.[33].....	7
FigureI-6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés [35].....	8
FigureI-7 : Structures des colorants réactifs.[38]	9
FigureI-8 : Structures des colorants directs[40].....	9
Figure I-9: Structures des colorants dispersés[42].....	9
Figure I-10: Structures des colorants acides ou anioniques[44].....	10
Figure I-11: Structures des colorants basiques ou cationiques[46]	10
Figure I-12: Structure des colorants à mordants.[48]	11
Figure I-13: Structure des colorants de cuve[50]	12
Figure I-14: Structure des colorants développés ou azoïques insolubles. [52]	12
Figure I-15: Structure des Pigments[54]	12
FigureI-16 :Selofer Fol [64].....	15
Figure II-1: Schéma représentatif de l'adsorption physique et chimique[1].....	28
Figure II-2: Schéma représente processus d'adsorption [2]	29
Figure II-3: Classification des isothermes d'adsorption par GILES[3].....	33
Figure II -4: Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC[4].....	34
Figure II-5: l'écorce de l'orange et de citron.....	40
Figure III-0-2: Le comprimé SELOFERFOL Figure III-0-3: Le sirop Salbutamol SAIDAL.....	49
Figure III-3:Les écorces de citron utilisées Figure III-4: Les écorces d'orange utilisées.....	51
Figure III-5 : Les écorces d'orange broyées. Figure III-6: Les écorces de citron broyées.....	51
Figure 0III-7: Le charbon actif produit à partir d'écorces de citron (CAEC).....	52
Figure III-8: Le charbon actif produit à partir d'écorces d'orange (CAEO).....	52
Figure III-9: : La solution mère contenant du comprimé SELOFERFOL.....	53
Figure III-10: : La solution du sirop qui contient le colorant azorubine.....	54
Figure III-11: : Les solutions filles du comprimé.....	55
Figure III-12 : Courbe d'étalonnage du comprimé qui contient fer ferrique.....	56
Figure III-13 : Courbe de la longueur d'onde du fer ferrique	56
Figure III-14: Les solutions filles du sirop sirop du Salbutamol SAIDAL.....	57
Figure III-15: Courbe d'étalonnage de sirop du Salbutamol SAIDAL.....	58
Figure III-16: Courbe de la longueur d'onde du colorant azorubine.....	58
Figure III-17: a) Solution fille à concentrations 15 g/L avec l'adsorbant, b) Adsorption du fer ferrique par le charbon actif issu d'écorces de citron, c) Adsorption du fer ferrique par le charbon actif issu d'écorces d'orange.....	62
Figure III-18: a) Solution fille à concentrations 20 g/L,b) Adsorption du colorant azorubine sur le charbon actif issu d'écorces de citron, c) Adsorption du colorant azorubine sur le charbon actif issu d'écorces d'orange.....	64
Figure III-19 : Effet du temps sur l'adsorption de fer ferrique par CAEC.....	65
Figure III-20: Effet du temps sur l'adsorption de fer ferrique par CAEO.....	65

Figure III-21 : Effet du temps sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.....	66
Figure III-22: Effet du temps sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	67
Figure III-23: Effet de masse sur l'adsorption du fer ferrique par CAEC.....	68
Figure III-24: Effet de masse contact sur l'adsorption du fer ferrique par CAEO.....	69
Figure III-25: Effet de masse sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.....	70
Figure III-26: Effet de masse sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	71
Figure III-27: Effet du pH sur l'adsorption du fer ferrique par CAEC.....	72
Figure III-28: Effet du pH sur l'adsorption du fer ferrique par CAEO.....	72
Figure III-29: Effet du pH sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.....	73
Figure III-30: Effet du pH sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	74
Figure III-31: Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEC– modèle du pseudo-premier-ordre.....	75
Figure III-32 Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEC– modèle du pseudo-deuxième ordre.....	76
Figure III-33: Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEO– modèle du pseudo-premier ordre.....	77
Figure III-34: Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEO– modèle du pseudo-deuxième ordre.....	78
Figure III-35: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEC – modèle du pseudo-premier ordre.....	79
Figure III-36: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEC– modèle du pseudo-deuxième ordre.....	80
Figure III-37: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEO– modèle du pseudo-premier ordre.....	81
Figure III-38: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEO– modèle du pseudo-deuxième ordre.....	82
Figure III-39: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.....	84
Figure III-0-40: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.....	85
Figure III-41: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.....	86
Figure III-42: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer ferrique par CAEO.....	87
Figure III-43: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer ferrique par.....	88
Figure III-44: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du fer ferrique par CAEO.....	89
Figure III-45: La modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir du colorant azorubine par CAEC.....	91
Figure III-46: La modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich du colorant azorubine par CAEC.....	92
Figure III-47La modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin de colorant azorubine par CAEC.....	93
Figure III-48: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	93
Figure III-49: Modélisation de l'isotherme de freundlich pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	94
Figure.III.50 : Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.....	95

Liste des abréviations

Abs : Absorbance.

n: Coefficient de Freundlich.

R²: Coefficient de corrélation.

R_L: Le facteur de séparation.

K_L : Constante d'affinité

K_F : Capacité d'adsorption

K_T : L'équilibre de l'adsorption

V : Volume de la solution (L).

pH : Potentiel Hydrogène.

λ_{max} : La longueur d'onde.

CAEC : Charbon actif à base l'écorce de citron.

CAEO : Charbon actif à base l'écorce d'orange.

Sommaire

Abstract	II
Résumé	II
المخلص	III
Remercîments	IV
Dédicace	V
Dédicace	VI
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures	IX
Liste des abréviations	XI
Sommaire.....	XII
Introduction Générale.....	XV
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants.....	1
I. Introduction :.....	2
I .1.Les rejets des médicaments	2
I .2.Les déchets pharmaceutiques	3
I .3.Méthodes d'élimination des déchets pharmaceutiques à l'échelle mondiale	3
I .4.Généralités sur les colorants :.....	3
I .4.3.Utilisation et application des colorants	12
I .4.4.Les colorants utilisés dans les médicaments :	13
I .4.5.Propriétés des colorants pharmaceutiques :.....	13
I .4.6.Impact des colorants sur l'environnement et la santé	13
I .5.Choix des médicaments utilisés dans notre étude	14
I .5.1.Généralités sur le comprimé Selofer Fol.....	15
I .5.2-Généralités sur le sirop Salbutamol Sidal :	17
Références Bibliographiques	20
Chapitre I : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant.....	25
II.1. Introduction	26
II.2.Définition de l'adsorption	26
II.3.Les types d'adsorption	27
II .3.1.Adsorption chimique (ou chimisorption)	27
II.4.Processus d'adsorption.....	29

II.5. Effets des différents facteurs influençant sur l'adsorption :.....	29
II.5.1.Surface spécifique.....	30
II.5.2.Le pH de solution	30
II.5.3.La température du milieu	30
II.5.4.La nature de l'adsorbant.....	30
II .6. Capacité d'adsorption.....	30
II.7. Cinétique d'adsorption	31
II.7.1.Modélisation de la cinétique d'adsorption	31
II.8. Isothermes d'adsorption	32
II.8.1Classification des isothermes d'adsorption.....	32
II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption	34
II.9.1.Modèle de Langmuir.....	35
II.9.2. Modèle de Freundlich	36
II.10.Les adsorbants.....	37
II.11.Les agrumes	37
II.12.Composition chimique globale des écorces d'agrumes	38
II.13. Caractéristiques morphologiques et physiologiques de les adsorbants.....	40
II.14.Utilisation de l'écore des agrumes	41
II.14.1. Utilisation alimentaire.....	41
II.14.2. Utilisation dans les produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques	41
II.14.3. Autres utilisations	41
II.15. le charbon	42
Référence bibliographique :	43
Chapitre III :	47
Partie expérimentale.....	47
III.1.Introduction	48
III.2.Les médicaments et appareils utilisés	48
III.3. Étude d'élimination du fer ferrique et du colorant azorubine	50
III.3.1.Préparation des adsorbants (les écorces d'orange et de citron) :	50
III. 3.2. Analyse de la surface spécifique des matériaux adsorbants préparés	52
III.3.3.Détermination de la surface spécifique des adsorbants	53
III.3.4. Préparation des adsorbat	53
III.3.5.Préparation des solutions filles	54
III.4.Calcul de la quantité adsorbée.....	58

III.5. Calcul du taux d'élimination du colorant.....	59
III.6.Résultats et discussion	59
III.6.1. Les tests d'évaluation de l'adsorption des adsorbats étudiés sur CAEC et CAEO.....	59
III.6.2.Influence des différents paramètres physico-chimique	64
III.6.3. Étude de la modélisation cinétique de l'adsorption	74
III.6.4.Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption	83
III.7 Conclusion.....	98
Référence bibliographique :	98
Conclusion générale	100

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis toujours, les **médicaments** jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de la santé publique, la réduction des maladies infectieuses, et l'augmentation de l'espérance de vie grâce à des avancées médicales constantes (OCDE, 2019) [1]. Cependant, cette consommation croissante s'accompagne d'un phénomène environnemental préoccupant : les **résidus pharmaceutiques**. Depuis 2020, plusieurs études de grande ampleur ont démontré que ces substances actives circulent désormais dans toutes les rivières du globe.

En 2022, un projet mondial publié dans *PNAS* a analysé 1 052 sites répartis sur 258 cours d'eau dans 104 pays, révélant que dans plus de **25 % des sites**, les concentrations dépassaient les seuils jugés sûrs pour la vie aquatique, avec des substances comme la carbamazépine, le metformine et la caféine omniprésentes [2]. Cette pollution diffuse n'est pas limitée aux zones urbaines : des rivières du **Peak District** ou d'**Exmoor** au Royaume-Uni affichent des concentrations supérieures à celles de certains cours d'eau londoniens, avec jusqu'à **3 461 ng/L** en période estivale et un risque accru de résistance aux antibiotiques [3].

Au-delà de leurs effets directs, ces résidus peuvent induire des perturbations écologiques graves : modification du comportement des **poissons** (Salmon en Suède exposés à un anxiolytique) [4], féminisation, impacts sur la reproduction, déclin de la biodiversité, et développement de **résistances bactériennes** [5]. Ces constats sonnent l'alarme : malgré leur faible concentration, les médicaments conservent leur activité biologique et passent à travers les stations d'épuration classiques, devenant ainsi des **polluants émergents persistants**.

En Algérie, la problématique reste largement sous-estimée. Plusieurs enquêtes récentes, notamment à Tizi Ouzou et Biskra, ont révélé l'absence de circuits organisés de collecte des médicaments non utilisés ou périmés, aussi bien dans les foyers que dans les pharmacies. La majorité de ces produits sont jetés dans les ordures ménagères ou évacués par les eaux usées, contribuant à une pollution silencieuse des réseaux hydriques. L'absence de réglementation claire et de sensibilisation du public aggrave la situation, rendant urgente la mise en place de stratégies nationales de gestion et de traitement des déchets pharmaceutiques.[6,7].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination de deux médicaments, le Selofer fol et le Salbutamol saidal, par adsorption sur un charbon naturel préparé à partir de pelures de citron et d'orange. L'étude se déroule en trois étapes principales :

1. Préparation du charbon : Cette première étape consiste à élaborer deux types de charbon actif, le premier à base d'écorces de citron, le second à partir d'écorces d'orange.

Introduction Générale

2. Étude de l'adsorption du Selofer fol : Dans cette phase, l'adsorption du selofer fol est étudiée séparément sur chacun des deux charbons préparés.

3. Étude de l'adsorption du Salbutamol saidal : Enfin, les mêmes expériences sont répétées avec le Salbutamol afin de comparer les résultats.

Ce travail vise à évaluer l'efficacité de charbons naturels issus de déchets agricole dans l'élimination de polluants pharmaceutiques, en proposant ainsi une solution écologique et économique pour le traitement des eaux contaminées.

Le manuscrit est divisé en trois parties :

Le premier chapitre comporte :

- Quelques généralités sur les rejets pharmaceutiques
- Généralités sur les colorants et les colorants pharmaceutiques et leurs dangers sur l'environnement et la santé
- Les médicaments utilisés dans cette étude

Dans le deuxième chapitre :

- Des rappels sur l'adsorption et la modélisation des isothermes, les agrumes
- Généralités sur les fruits étudiés (le citron et l'orange).

Enfin, dans le dernier chapitre,

- Les produits, le matériel et le protocole expérimental utilisé sont exposés.
- Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés, suivis de leurs discussions et interprétation :
- Les cinétiques et isothermes d'adsorption du Selofer fol et salbutamol saidal
- Les isothermes d'adsorption, traités par différents modèles (Langmuir, Freundlich, et Temkin) pour estimer la capacité d'adsorption de ces médicaments et mettre en évidence l'influence de leur adsorption sur cette capacité.

À partir des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager.

Introduction Générale

Références bibliographique

- [1] Stratégie de l'OCDE sur les compétences . Des compétences pour construire un avenir meilleur.2019.
- [2] **PNAS**. « Pharmaceutical pollution of the world's rivers ». (2022).
- [3] **Alistair Boxall**. « National parks rivers polluted with more drugs than in London ». (2024).
- [4] **Besse JP**. « Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce ». Thèse de doctorat .Spécialité Toxicologie de l'Environnement, soutenue à l'Université de Metz.(2010).
- [5] **OECD**. « Pharmaceutical Residues in Freshwater ». (2019).
- [6] **Hacherouf . Guermah** . « Les déchets pharmaceutiques au niveau de la wilaya de Tizi-Ouzou » .(2019).
- [7] **Baloul .Tafer** . « Gestion des déchets pharmaceutiques à Tizi-Ouzou et Boumerdès». (2022).

**Chapitre I : Généralité sur les
rejets pharmaceutiques et les
colorants**

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I. Introduction :

La question de la gestion des déchets industriels constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur. Selon les définitions juridiques et techniques, un déchet est tout résidu provenant d'un processus de production, de transformation ou de consommation, dont le détenteur souhaite ou est contraint de se défaire [1]. Les activités industrielles, par leur nature technologique, chimique et économique, génèrent inévitablement une grande quantité de déchets, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux.[2]

Ces déchets industriels peuvent être classés selon leur origine, leur nature ou leur dangerosité. Ils comprennent aussi bien des matériaux inertes que des substances toxiques ou dangereuses, souvent difficiles à traiter. Lorsqu'ils sont mal gérés, ils entraînent des conséquences graves sur l'environnement : Pollution de l'air par les gaz toxiques comme le méthane, contamination des sols par enfouissement massif de résidus, et surtout pollution des eaux par les rejets de solvants et produits chimiques dans les rivières, les fleuves ou les mers.[3]

Face à l'augmentation constante des volumes de déchets produits par les industries, il devient essentiel d'adopter des pratiques de gestion durable et de renforcer les réglementations afin de limiter leur impact sur les écosystèmes et la santé humaine.

I.1.Les rejets des médicaments

Au cours des dernières décennies, les rejets de médicaments dans l'environnement sont devenus une préoccupation croissante. Ces substances pharmaceutiques, connues comme des **contaminants émergents**, proviennent principalement des eaux usées domestiques, hospitalières ou agricoles, et peuvent pénétrer dans les milieux aquatiques sous forme de composés d'origine, de métabolites, ou d'un mélange des deux. Environ 10 % de ces produits présentent un risque environnemental important, notamment en raison de leur solubilité et de leur persistance dans le milieu naturel. Les antibiotiques, anti-inflammatoires, hormones et antalgiques figurent parmi les plus préoccupants.[4] Les stations d'épuration (STEP) ne sont généralement pas conçues pour éliminer efficacement ces micropolluants, qui se retrouvent alors dans l'environnement à de très faibles concentrations (ng/L), mais suffisantes pour perturber les écosystèmes aquatiques . De nombreuses études scientifiques alertent aujourd'hui sur les effets néfastes de ces résidus médicamenteux sur l'environnement.[5]

Bien que présents à de faibles concentrations dans les sols, ces produits peuvent s'accumuler à long terme et provoquer des impacts écologiques majeurs : Contamination des eaux souterraines et de surface, déséquilibre des écosystèmes du sol, et effets négatifs sur la production agricole. L'épandage

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

de boues d'épuration ou de déchets d'élevage, ainsi que l'irrigation avec des effluents traités, sont autant de sources potentielles de contamination des sols par ces résidus.

Le devenir des médicaments dans les sols dépend à la fois de leurs propriétés physico-chimiques et des caractéristiques du sol. Le ruissellement et l'infiltration, notamment lors des épisodes de pluie ou d'irrigation, facilitent leur migration vers les couches profondes du sol, où ils interagissent avec les communautés microbiennes, peuvent se biodégrader ou être absorbés par les plantes .[6]

I .2.Les déchets pharmaceutiques

Les **déchets pharmaceutiques** regroupent l'ensemble des résidus de médicaments périmés, non utilisés ou rejetés après administration, provenant des ménages, pharmacies, hôpitaux ou laboratoires. Leur accumulation dans l'environnement constitue une source croissante de pollution, notamment des sols et des ressources hydriques, avec des effets préoccupants tels que l'anti bio résistance ou la perturbation endocrinienne des espèces aquatiques.[7],[8] Plusieurs études menées en Algérie, notamment à Tazi Ouzou , ont mis en évidence l'absence de circuits de collecte formels et la méconnaissance des risques sanitaires par la population et certains professionnels de santé [9]. Ces déchets sont souvent éliminés de manière inappropriée, par incinération à ciel ouvert, rejet dans les égouts ou abandon avec les ordures ménagères, aggravant ainsi les impacts environnementaux [10].

I .3.Méthodes d'élimination des déchets pharmaceutiques à l'échelle mondiale

Pour faire face à cette problématique, plusieurs **méthodes d'élimination** sont utilisées à travers le monde. L'**incinération à haute température** (≥ 1100 °C) reste la solution la plus efficace pour détruire les substances actives dangereuses, bien qu'elle soit coûteuse et requière des installations spécialisées [11]. En parallèle, des techniques alternatives et plus écologiques se développent, comme l'**adsorption sur charbon actif**, la **photo-oxydation**, les **procédés d'oxydation avancée** ou encore l'utilisation de **micro-algues** pour dépolluer les effluents pharmaceutiques [12]. Dans certains pays comme la France, des systèmes structurés de récupération des Médicaments Non Utilisés (MNU) ont été mis en place, à l'image de l'éco-organisme **Cyclamed**, qui permet aux usagers de rapporter les médicaments non consommés en pharmacie pour une destruction sécurisée [13].

I .4.Généralités sur les colorants :

Depuis les origines de l'humanité, les colorants ont été utilisés dans presque tous les aspects de la vie quotidienne, notamment pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements. Jusqu'au milieu du XIX^e siècle, seuls des colorants d'origine naturelle étaient employés. Parmi eux, on retrouvait des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre, ainsi que des colorants organiques naturels, largement exploités dans l'industrie textile. Ces derniers sont des composés comme l'alizarine et l'indigo [14],

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

À ce jour, environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement distincts sont recensés dans le Collor Index [15], où ils sont répertoriés sous quelque 40 000 noms commerciaux. Chaque colorant y est identifié par un code spécifique précisant sa classe, sa teinte et un numéro d'ordre (Exemple : CI Acide Orange 7).

I.4.1-Définition des colorants :

Un colorant est une substance chimique colorée dotée de la capacité de teindre d'autres matériaux grâce à une affinité spécifique avec les fibres. Il s'agit généralement d'un composé organique insaturé et aromatique[16], intégrant des groupes chromophores, responsables de l'absorption sélective de la lumière dans le spectre visible (380-750 nm), et des autochromes, qui modifient ou intensifient la teinte en influençant la conjugaison électronique.[17]

Historiquement, les colorants étaient d'origine naturelle, extraits de sources végétales (garance, indigo, gaude) ou animale (carmin de cochenille), les colorants sont aujourd'hui principalement dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. Leur application en teinture et impression textile repose sur des propriétés essentielles telles que la résistance à l'abrasion, la stabilité face à la lumière, l'oxydation chimique et les agressions microbiennes.[18]

I.4.2.Classification des colorants :

Les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, peuvent être classés selon plusieurs critères : Leur structure chimique, leur mode d'application, ou encore leurs propriétés d'usage. Cette classification vise à optimiser leur utilisation sur divers supports tels que le textile, le papier, le cuir, les plastiques, etc.[19]

I.4.2.1.Classification technologique ou appellation usuelle

La classification technologique permet à l'utilisateur de comprendre le mode d'application du colorant, ainsi que ses domaines d'utilisation, ses propriétés (Solubilité, affinité pour certains types de fibres ou matériaux, nature de la fixation, etc.). Il est souvent difficile d'obtenir des informations sur la composition chimique des colorants, car celle-ci est généralement confidentielle. Cette classification repose sur trois critères : [20]

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au « Collor Index ».

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I.4.2.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent généralement des groupes acides sulfoniques, ce qui leur confère une solubilité dans l'eau et permet à la molécule du colorant de se lier de manière ionique aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. [21]

Les colorants organiques peuvent être classés en deux catégories selon leur méthode de synthèse :

I.4.2.2.1. Colorants naturels

Les colorants naturels sont principalement présents dans les plantes (Bois, racines, graines, fleurs, fruits) ainsi que dans les micro-organismes et les animaux. Ils peuvent être trouvés sous forme libre ou liés à des glucides ou des protéines, comme la garance, la cochenille, l'indigo, ou le pourpre.[22]

I.4.2.2.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent actuellement le marché, notamment parce que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leurs usages. Ils sont principalement dérivés de produits pétroliers, tels que le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, anthracène). Leur facilité de synthèse, leur production rapide et la diversité des couleurs qu'ils offrent par rapport aux colorants naturels en font des choix privilégiés dans les industries de coloration et du textile. Actuellement, les fabricants déposent des marques protégées, ne fournissant aucune information sur la structure chimique, mais caractérisant la couleur et les procédés d'application. Chaque colorant est ainsi identifié par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui précise la nuance (par exemple : R = Red, Y = Yellow, G = green, B = blue, 2B = more blue, etc.) ou une caractéristique spécifique (L = résistant à la lumière). [23].

I.4.2.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique est basé sur la nature du groupe chromophore.

I.4.2.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupement azoïque ($-N=N-$) qui relie deux noyaux benzéniques dans la molécule. Actuellement, ils sont les plus utilisés en raison de leur large application, représentant plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se divisent en plusieurs catégories : Les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, ainsi que les azoïques dispersés et à mordant non ioniques, insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % de la quantité initiale est perdue durant le processus de teinture et est rejetée dans les effluents sans traitement préalable [24] La figure suivante représente la structure de ce type de colorant.

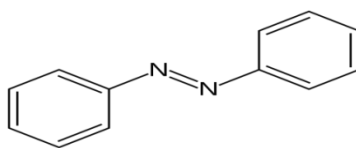
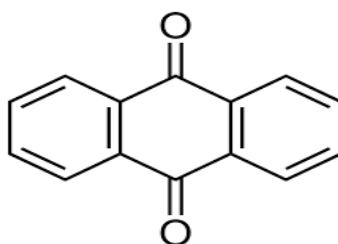


Figure I-1: Structure du colorant azoïque[25]

I .4.2.3.2.. Les colorants anthraquinoniques

Commercialement, les colorants anthraquinoniques viennent juste après les colorants azoïques en termes d'importance. Leur formule générale, dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique auquel peuvent être attachés des groupes hydroxyles ou amino. ils sont principalement utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose [26].

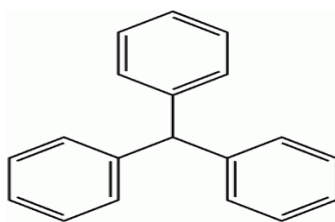
La structure de ce type de colorant est représentée dans la figure suivante.



FigureI-2 : Structure du colorant anthraquinonique.[27]

I .4.2.3.3.Les colorants triphénylméthanes

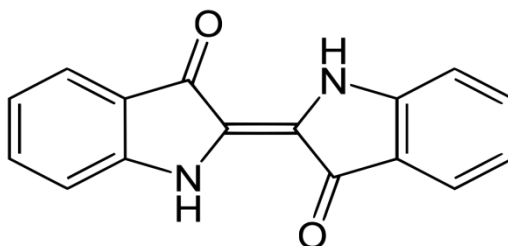
Les colorants triphénylméthanes sont des hydrocarbures composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cette structure de base est présente dans de nombreux composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent l'une des classes les plus anciennes de colorants synthétiques. Bien qu'ils soient aujourd'hui moins utilisés que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils conservent une certaine valeur commerciale en raison de leur capacité à couvrir toute la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont largement utilisés dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à ces secteurs, puisqu'ils sont également employés en médecine comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille.[28] .La figure(I. 3) représente leur structure.



FigureI-3: Structure du colorant triphénylméthane [29]

I .4.2.3.4. Les colorants indigoïdes

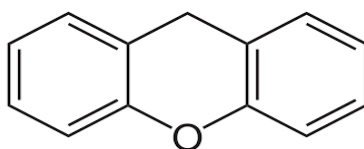
Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo dont ils sont dérivés. Les versions sélénées, soufrées et oxygénées du bleu indigo entraînent des effets hypochromes notables, produisant des couleurs allant de l'orange au turquoise. Ces colorants sont utilisés dans plusieurs domaines, notamment dans l'industrie textile, comme additifs dans les produits pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que dans certains diagnostics médicaux. [30] .La figure(I. 4)représente leur structure .



FigureI-4 : Structure du colorant indigoïde.[31]

I .4.2.3.5. Les colorantes xanthines

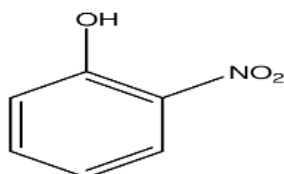
Les colorantes xanthines sont des composés dérivés de la fluorescéine halogénée, dotés d'une fluorescence intense. Leur rôle en tant que marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs pour les rivières souterraines est bien établi. De plus, ces colorants trouvent des applications dans les domaines de l'alimentation, de la cosmétique, du textile et de l'impression. [32] , La figure suivante représente la structure de ce type de colorant .



FigureI-5 : Structure du colorant xanthine.[33]

I.4.2.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une classe relativement restreinte et ancienne. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur coût modéré, lié à la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupe électro-donneur, tel qu'un hydroxyle ou un groupe aminé. [34] .La figure(I. 6) représente Les colorants nitrés et nitrosés.



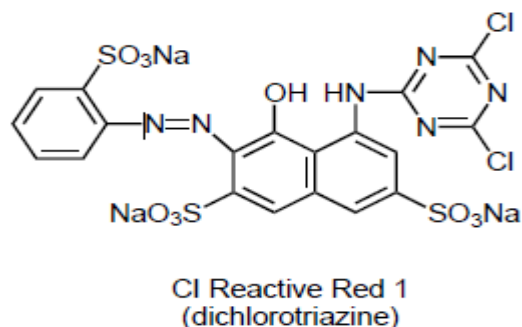
FigureI-6 : Structure du colorant nitrés et nitrosés [35]

I.4.2.4. Classification tinctoriale

Bien que la classification chimique soit utile pour les fabricants de matières colorantes, les teinturiers préfèrent souvent une classification selon les domaines d'application. Cette classification permet d'obtenir des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et la nature de sa fixation. Celle-ci peut être de force variable, selon que la liaison colorant/substrat soit ionique, par liaison hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Différentes catégories tinctoriales sont définies par les autochromes.[36]

I.4.2.4.1. Colorants réactifs

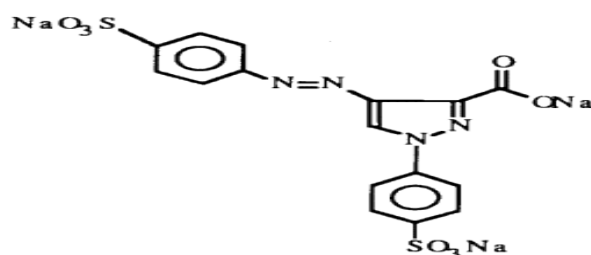
Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorants à avoir émergé sur le marché. Leur utilisation est particulièrement répandue, surtout dans le domaine de l'habillement (bien que leur solidité à la lumière soit généralement suffisante uniquement pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse, comprenant une partie colorante chromogène (groupe chromophore) à laquelle sont fixés un ou plusieurs groupes réactifs électrophiles, destinés à former une liaison chimique stable et covalente avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les groupes NH₂ et NH des polyamides, ou plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de laine.[37]. Ces colorants possèdent des structures spécifiques représentée dans les figures suivantes.



FigureI-7 : Structures des colorants réactifs.[38]

I .4.2.4.2.Colorants directs

Ce sont des colorants anioniques (R -SO₃Na), solubles dans l'eau, et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité dans l'eau peut être diminuée par l'ajout de sels neutres. Les colorants les moins stables à la lumière sont principalement utilisés pour teindre des tissus de doublures et des fils de laine. [39] .La figure(I. 8) représentée leur structure .



FigureI-8 : Structures des colorants directs[40]

I .4.2.4.3.Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau. Leur teinture ne se fait pas par solubilisation, mais par suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où leur nom. Les colorants dispersés sont souvent azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). [41].La structure de ce type représenté dans la figure suivante .

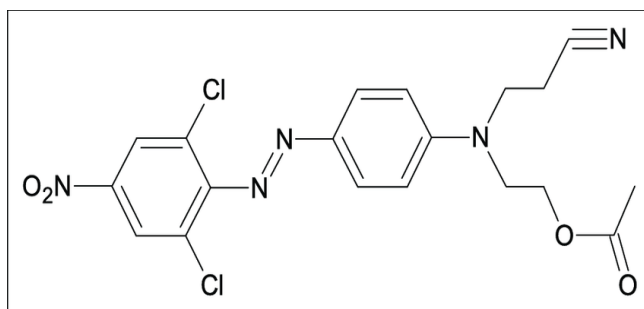


Figure I-9: Structures des colorants dispersés[42]

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I.4.2.4.4. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates, ces colorants sont utilisés pour teindre les fibres animales (la laine et la soie) ainsi que certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bains légèrement acides. L'affinité entre le colorant et la fibre résulte des liaisons ioniques entre le groupe acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.[43]. La figure suivante représente la structure de colorants acides ou anioniques.

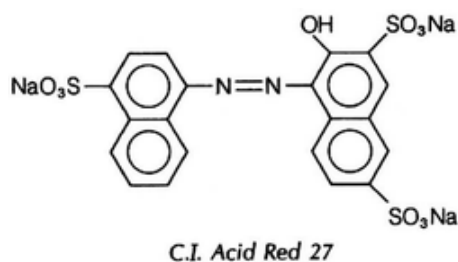


Figure I-10: Structures des colorants acides ou anioniques[44]

I.4.2.4.5. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques, ou cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une grande solubilité dans l'eau. Ils se lient aux sites anioniques des fibres par leurs sites cationiques. Bien que ces colorants soient en voie de disparition pour la teinture de la laine et de la soie, ils ont gagné en popularité avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'obtenir des teintes vives et durables [45]. La figure (I.11) représentée leur structure.

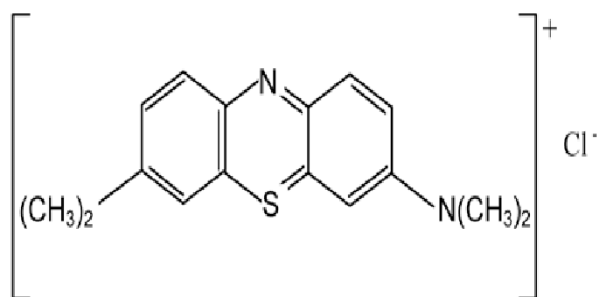


Figure I-11: Structures des colorants basiques ou cationiques[46]

I.4.2.4.6. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel qui réagit fortement avec un sel de métal comme l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer, formant des complexes colorés avec le textile.[47]. La figure (I. 12) représentée leur structure.

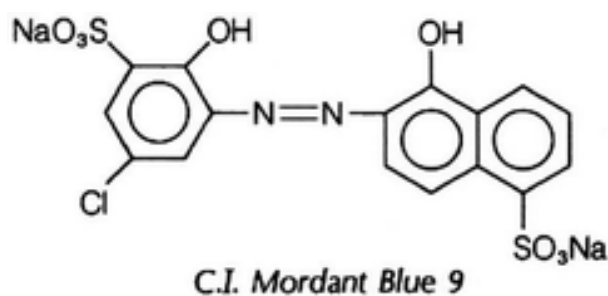


Figure I-12: Structure des colorants à mordants.[48]

I.4.2.4.7. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants qui ne se dissolvent pas dans l'eau. Toutefois, sous l'effet d'un réducteur, tel que le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ces colorants se transforment en leur leuco-dérivé, une forme incolore ou blanche et soluble dans l'eau, qui est le produit de réduction. Ce leuco-dérivé a une affinité particulière pour certaines fibres textiles comme le coton, le lin, la laine et la soie. Certains colorants de cuve sont également utilisés comme pigments dans l'industrie des vernis, grâce à leur excellente stabilité à la lumière. [49]. La figure (I. 13) représentée leur structure.

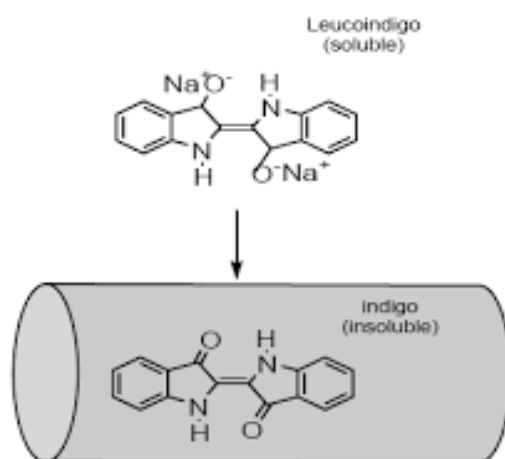


Figure I-13: Structure des colorants de cuve[50]

I.4.2.4.8. Colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques insolubles, aussi appelés colorants développés, se forment directement sur la fibre. Dans un premier temps, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (agent de copulation). Ensuite, les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour pénétrer dans les pores et fibres, sont traités avec une solution de sel de diazonium. Cette réaction de copulation provoque la formation immédiate du colorant azoïque.[51] La figure suivante représente leur structure.

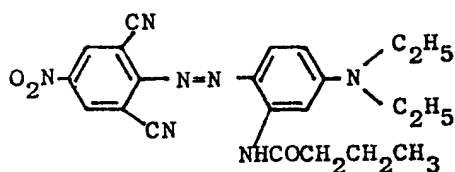


Figure I-14: Structure des colorants développés ou azoïques insolubles. [52]

I.4.2.4.9. Les Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et n'ont aucune affinité pour les fibres textiles. Ils doivent donc être fixés à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Bien qu'ils soient principalement utilisés pour l'impression textile, certains pigments trouvent également une application en teinture. Ils proviennent de sources variées : Certains sont des produits minéraux (tels que le noir de fumée ou le blanc de zinc), tandis que d'autres sont des produits organiques choisis pour leur stabilité colorante. La majorité des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).[53] .La figure (I. 15) représentée leur structure.

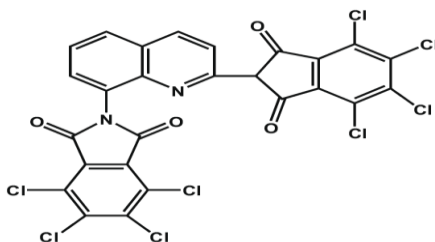


Figure I-15: Structure des Pigments[54]

I.4.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants : [55] ,[56]

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir, textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I.4.4. Les colorants utilisés dans les médicaments :

Les colorants agissent comme des agents cosmétiques dans les formulations pharmaceutiques, jouant un rôle essentiel dans la fabrication des formes posologiques. Comme la plupart des colorants sont très puissants, seules de très petites quantités sont nécessaires pour obtenir la teinte souhaitée. La cohérence des couleurs est primordiale, car elle facilite l'identification des médicaments et contribue à l'aspect esthétique de la forme galénique.

Cependant, le choix des colorants dans le développement des médicaments peut s'avérer complexe et chronophage. Les réglementations sur les colorants varient d'un pays à l'autre, et chaque forme posologique requiert des performances spécifiques. Certaines substances sont interdites ou restreintes dans certains pays, tandis qu'elles restent autorisées ailleurs, entraînant des différences de statut réglementaire selon les territoires.

Ainsi, il est essentiel de s'appuyer sur une expertise adéquate avant de sélectionner un colorant, afin d'éviter d'éventuels obstacles lors du développement ou de l'enregistrement du médicament .[57]

I.4.5. Propriétés des colorants pharmaceutiques :

Dans le domaine pharmaceutique, les colorants ne se limitent pas à un rôle esthétique : ils participent à l'identification, la différenciation, et parfois à la protection des formes galéniques contre la lumière. Pour être utilisés en toute sécurité dans les médicaments, les colorants pharmaceutiques doivent répondre à des critères stricts de qualité, de stabilité et d'innocuité un colorant destiné à un usage pharmaceutique doit présenter les propriétés suivantes : [58].

- Non toxique et exempt d'impuretés nocives.
- Composé chimique défini pour garantir un pouvoir colorant fiable et une analyse aisée.
- Posséder un fort pouvoir tinctorial permettant d'utiliser de faibles quantités.
- Stable face à la lumière, aux températures tropicales, à l'hydrolyse et aux micro-organismes.
- Insensible aux agents oxydants ou réducteurs et aux variations de pH.
- compatible avec les médicaments et ne pas interférer avec eux.
- Avoir une bonne solubilité dans l'eau (bien que certains colorants liposolubles ou alcool-solubles soient nécessaires).

I.4.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut représenter un danger tant pour l'environnement que pour la santé humaine.

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I.4.6.1. Sur l'environnement :

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celles des colorants et pigments de synthèse, qui génèrent des sous-produits toxiques. Lorsque ces rejets sont déversés directement dans l'environnement sans traitement adéquat des substances dangereuses, ils peuvent nuire gravement à la nature. Les colorants synthétiques, qui représentent aujourd'hui un vaste ensemble de composés chimiques, sont souvent rejetés lors de la fabrication et de la coloration des tissus. Les industries textiles, en particulier lors des étapes de teinture et d'ennoblissement, utilisent des produits chimiques, dont certains colorants azoïques cancérigènes, ce qui entraîne une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. La diversité des produits utilisés pour la teinture rend difficile l'atteinte des niveaux de pollution conformes aux normes environnementales, même après traitement.[59]

I.4.6.2. Les impacts sur la santé :

Certains colorants peuvent avoir des effets néfastes sur la santé, notamment en raison de leurs propriétés suivantes [60].[61],[62] :

- Propriétés mutagènes.
- Effets génotoxiques.
- Risque de cancers de la thyroïde.
- Risque de tumeurs des glandes surrénales.
- Contenu en substances cancérigènes.
- Impact sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.5. Choix des médicaments utilisés dans notre étude

Les produits pharmaceutiques, en particulier les médicaments, sont aujourd'hui reconnus comme des micropolluants émergents dans l'environnement. Leur usage intensif, leur rejet via les eaux usées domestiques ou hospitalières, ainsi que leur stabilité chimique, posent des problématiques importantes de contamination des milieux aquatiques. Dans le cadre de cette étude, deux types de médicaments ont été choisis comme polluants modèles : le Selofer FOL®, un comprimé utilisé dans le traitement des carences en fer, et le Salbutamol SAIDAL®, un sirop bronchodilatateur. Ces médicaments contiennent des substances spécifiques susceptibles de poser des risques environnementaux, tels que le fer ferrique et l'azorubine (E122), qui seront étudiés plus en détail.

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

I.5.1. Généralités sur le comprimé Selofer Fol

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés au médicament Selofer Fol®, est un médicament sous forme comprimé indiqué pour le traitement et la prévention des carences martiales (déficit en fer), notamment en cas d'anémie ferriprive, choisi comme source de polluant modèle. Il contient du **fer ferrique** sous forme d'hydroxyde polymaltosé, qui constitue **le principe actif** du médicament, et non un simple colorant. Ce composé sera utilisé comme **molécule cible** afin d'évaluer l'efficacité des procédés de traitement appliqués à des substances pharmaceutiques actives, notamment celles ayant un caractère coloré. [63]. La figure ci-dessous représente la boîte de ce médicament.



Figure I-16 : Selofer Fol [64]

La Composition du produit Selofer fol ®0.35mg est composé de deux principes actifs et plusieurs excipients qui sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.1: Composition qualitative de la spécialité de référence. [65]

Composant	Forme	Rôle
Hydroxyde ferrique poly maltose	Poudre brun foncé (complexe ferreux)	Apport de fer pour corriger la carence en fer, traitement de l'anémie
Acide folique (vitamine B9)	Poudre jaune vif à orangé clair	Participe à la synthèse des globules rouges, complémentaire au fer
Lactose	Poudre blanche	Agent de charge, améliore la texture

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

stéarate de magnésium	Poudre blanche	Lubrifiant, facilite la compression du comprimé
Calcium phosphate dibasique	Poudre blanche	Diluent, apporte de la consistance
Amidon de maïs	Poudre blanche	Liant, permet la cohésion du comprimé
Talc	Poudre blanche	Agent antiagglomérant
poudre coco	Poudre brun clair	Améliore le goût, acceptabilité
Poudre saveur chocolat	Poudre brun foncé	rend le médicament plus agréable à sucer
Aspartame	Poudre blanche	Donne un goût sucré

I .5.1.1.Le fer ferrique :

Dans **Selofer fol**, le fer est présent sous forme de **complexe d'hydroxyde ferrique polymaltose**. Il ne s'agit **pas d'un colorant**, mais d'un **principe actif thérapeutique** destiné à traiter les carences en fer. La **couleur brunâtre** du médicament n'est **pas intentionnelle** pour la coloration : elle résulte naturellement de la forme chimique du fer ferrique (Fe^{2+}) en complexe.[66]. Les tableaux suivants expliquent les propriétés de fer oxydé

Tableau I .2: Propriétés physico-chimiques de Fer oxydé sous forme d'ion Fe^{2+} (ferrique)[67]

Couleur en solution	Jaune-brun (en solution aqueuse à pH neutre ou basique)
----------------------------	---

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

Solubilité	Très soluble dans l'eau acide, peu soluble à pH neutre (forme précipités)
Réactivité	Très réactif, oxydant fort
Complexassions	Se lie facilement à des ligands (eau, OH ⁻ , citrate, EDTA, polymères...)
Rôle biologique	Présent dans la ferritine, la transferrine, la ferrédoxine

I.5.2-Généralités sur le sirop Salbutamol Sidal :

Les sirops pharmaceutiques sont des formes liquides souvent enrichies en colorants pour améliorer leur apparence, faciliter leur identification, et parfois masquer le goût des principes actifs. Ces colorants, bien que généralement sûrs à usage humain, peuvent poser des questions environnementales en raison de leur stabilité et de leur potentiel toxicologique. Le sirop de Salbutamol étudié ici est un médicament bronchodilatateur appartenant à la classe des bêta-2 agonistes à action rapide et de courte durée, utilisé en pneumologie pour le traitement des affections respiratoires telles que l'asthme et les bronchospasmes , il contient notamment le colorant rouge Azorubine (carmoisine, E122), un colorant azoïque largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, mais qui fait l'objet d'une attention particulière pour ses effets potentiels sur la santé et l'environnement.[68]. La figure ci-dessous représente la boîte de ce sirop .



Figure I-17: Salbutamol Sidal [69]

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

Le Salbutamol SAIDAL®2mg/5ml est composé d'un principe actif et plusieurs excipients plus l'eau purifiée mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau I.3: Composition qualitative de la spécialité de référence[70]

Composant	Forme	Rôle
Acide citrique monohydrate	Liquide	Régulateur de ph
Méthyle parabène (Ni pagine)	Poudre blanche	Réglé la densité
Ethyle parabène	Poudre blanche	Conservateur
Salbutamol sulfate	Poudre blanche	Principe actif
Ethanol 96	Liquide	Solubilisent
Essence de cerise	Liquide	Aromatisant
Rouge azorubine	Poudre rouge foncée	Colorant
Sucre fine (saccharose)	Poudre blanche	Conservateur

I .5.2.1.Le colorant :

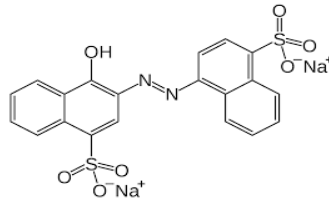
Rouge Azorubine (carmoisine E122) : L'Azorubine ou carmoisine (E122) est un colorant pétrochimique artificiel dit azoïque et dérivé du naphthalène. Sa teinte est nuancée du rouge au châtain. Les colorants azoïques sont d'autant plus répandus qu'ils sont bon marché, faciles à produire et à incorporer dans les textiles, l'alimentation transformée, les pharmaceutiques, et les cosmétiques. Plus rarement, un potentiel allergène, urticaire, asthme, divers troubles gastro-intestinaux [71]. Le tableau suivant représente certaines des propriétés de ce colorant .

Tableau I. 4: Identification de colorant Rouge Azorubine[72]

Formule moléculaire brute	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂
Nom IUPAC	:4-hydroxy-3-[(4-sulfonatonaphtyl)azo]naphthalènesulfonate de disodium
. Type de molécule	Colorant azoïque anionique

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

.Structure chimique



Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

Références Bibliographiques

- [1] Loi n°75-633 du 15 juillet 1975, modifiée par la loi n° 92-646. (1992).
- [2] **SAADANI Sabrina** . «Comportement des bétons à base de granulats recyclés» .Université Mentouri Constantine.2010.
- [3] Guide régional des déchets dangereux , rapport (2007).
- [4] **Kermia, D. Djebbar-Fouial** .«Algerian Journal of Environmental Science and Technology « The occurrence of Diclofenac in the particulate phase of wastewaters». (2016).
- [5] **Miranda S. Fram et Kenneth Belitz** . «Journal homepage Science of the Total Environment « Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California, 2011.
- [6] **Nguyen V, et al.** «Controlling circuitry underlies the growth optimization of *Saccharomyces cerevisiae*». (2023).
- [7] **Brunot A., Thompson C.** « La gestion des déchets d'activité de soins à risques infectieux par les professionnels de santé libéraux : étude de pratiques». Santé publique. (2010).
- [8] **BRUSSIÈRE J.F. TOUZIN K. METRA A.** «La petite vie des déchets pharmaceutiques». (2011).
- [9] **Belal S., Boudjema N., Bourtala S., Djema I., Khenoussi F., Metiche W.** «La gestion des déchets médicaux dans les unités de soins dentaires publiques et libérales». Thèse Doctorante, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou . (2022).
- [10] **Bouadam R.** «L'Algérie face à ses déchets : outils et entraves de gestion vers quelles perspectives ». Architecture et environnement de l'enfant 7(1), (2021).
- [11] **OMS.** «La gestion sécurisée des déchets médicaux (Déchets d'activités de soins) ». (2017).
- [12] **Zhang, Y. et al.** «Application of microalgae for pharmaceutical removal in wastewater treatment systems.2020.
- [14] **Welham A.**, « The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour ». Vol.116. (2000).
- [15] Colour Index, «The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK », (1975).
- [16] **M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE,** «Chimie des couleurs et des odeurs», Edition FOF, Berlin Springer.(1996).
- [17] **Zhenwang L; Zhenlu ; C Jianyan L.** «15th World Conference On Non Destructive Testing», 15- 21.(2000).

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

- [18] **FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO.** « Caractérisation d'un Colorant Naturel; Mémoire de la licence professionnelle », Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc . (2006).
- [19] **Florence DIEVAL.** «Colorants pour les matériaux textiles.(2022) .
- [20] **Society of Dyers and Colourists & American Association of Textile Chemists and Colorists.** Colour Index International. 4th Edition. Bradford: Society of Dyers and Colourists. (2001).
- [21] **BENAMARAOU FOUZIA.** « Elimination des colorants cationiques par charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Thèse magister Université Farhat Abbas Sétif. (2014).
- [22] **GAFFOUR Hafida.** «Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée ». Université Abou Bakr Belkaid Telemcen .(2011).
- [23] **BOUAFIA Souad.** «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels », Thèse .Université PARIS-EST. (2010).
- [24] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A :** chem. 140 87-92.(2001).
- [25] **PNGEgg** Composé azoïque Teinture azoïque Chimie jaune aniline, autres, angle, aniline png.
- [26] **LARBI FATMA .** «Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles ». Thèse magister. University d'oron es-senia .(2008).
- [27] **EVER .** « sinoever international Teintures À L'antraquinone.(2019)
- [28] **METIRI Salma RIGHI Abir .** «Contribution a l'étude de valorisation d'un dechet vegetal par adsorption de colorant ».mémoire master université - Mokhtar BADJI Annaba.(2021).
- [29] **National Library of Medicine-** Triphenylmethane(Compound).
- [30] **S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs,** Pharmacol. Rev. 43.109–142. –130.(1991).
- [31] **Alamy.**Indigo, formule chimique et structure.
- [32] **D. Kornbrust, T. Barfknecht,** Environ. Mutagen. 101-120.(1985).
- [33] **Nivedita singh .**Xanthine scaffold: scope and potential in drug development.(2018).
- [34] **Merouni Djillali Redha .** « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation». Thèse doctorat. Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem .(2011).
- [35] **Mr. KOHEIL ABDELHAK.** Mémoire de fin d'étude de master. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'élimination des polluants organiques dans les solutions simples et binaires ». (2016).
- [36] **Encyclopædia Universalis.** (s.d.). Colorants – 5. Classification des colorants.(2025).

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

- [37] **Fatima Zahra SAIDI**. « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés D'Oxydation Avancée ». Thèse magister. Université Abou Bakr Belkaid Telemcen .(2013).
- [38] **Sora Templates**. DICHLORO-S-TRIAZINE DYES.
- [39] **LEMLIKCHI WAHIBA**. « Élimination de la pollution des eaux industrielles par Différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation ». Thèse doctorat. Université de Mouloud MAMERI TIZI OUZOU. (2012).
- [40] **EVER**. «Principes Et Caractéristiques Des Colorants Directs ». (2018).
- [41] **Florence DIEVAL, Jean-François FAFET**. «Définition et propriétés Colorants pour les matériaux textiles ». (2022).
- [42] **Lucio Cardozo Filho**. « Dyeing of polyethylene terephthalate fibers with a disperse dye in supercritical carbon dioxide ». 2014.
- [43] **HALIMA CHENINI**. « Etude la dégradation par voie photochimique de polluant Organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène ». These doctorates. Université Mentouri Constantine.
- [44] **Mohammad a behnajady**. « Investigation on adsorption capacity of TiO₂-P25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: A comprehensive isotherm analysis ». (2014).
- [45] **Connaissance De Base Des Colorants: Colorants Cationiques**. (2020).
- [46] **Journal of molecular structure** "on the molecular structure of (CH₃)₂NSO₂N(CH₃)₂ as studied by gas electron diffraction.
- [47] **ZAKARIA REDOUAN SALAH**. « Élimination d'un polluant organique par photo inducteurs en phase homogène et hétérogène ». Thèse magistère .Université mentouri Constantine.Thèse magister. Université Abou BAKR BELKAID TELEMEN.
- [48] **Jean-Jacques DONZÉ** « Classes de colorants. Colorants textiles ».
- [49] **Alounia Najete** . «Dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle Orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol –gel ». Thèse magister. Université DE BADJI MOKHTARI ANNABA. (2009).
- [50] **KHETIB KHADIDJA ROUMAÏSSA** . « Bio-dépollution de l'eau contaminée par les polluants organique»
- [51] **TIOURSI Feryel BERRANDOU Salima** . « colorants azoïques ». université ABOU BEKR BELKAID TLAMCEN.(2021).
- [52] **Ulrich Dr.Buhler** « Colorants azoïques insolubles dans l'eau, leur préparation et leur utilisation-Classifications »
- [53] **Daniel WYART** . Colorants et pigments. (2010).

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

- [54] **Yu-Min Chen, Ru-Siou Hsu** . Journal of Colloid and Interface Science “Synthesis of acrylic copolymers consisting of multiple amine pendants for dispersing pigment” 05/2009.
- [55] **Tunay O., Kabdasli I., Ohron D., Cansever G.** «Use and mineralization of water in leathertanning processes, Water Sci. Technol., 40; (1999).
- [56] **Hunger, K.**. Industrial dyes: Chemistry, properties, applications. Weinheim (Allemagne): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.(2003).
- [57] **Manoj Kumar Mishra .Shambhunath.** Institute of Pharmacy. «An updated review on colorants as the pharmaceutical excipients . (2018).
- [58] **Grace Frimpong MRS,** « Investigating the suitability of HIBISCUS SABDARIFFA CALYX extract as Coloring agent for Pediatric syrups ». (2008).
- [59] **Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J.** « Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes », Chemosphere 52 .(2003).
- [60] **Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.,** « Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery », Catal Today 53. (1999).
- [61] **Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D.** « Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides », Water Sci. Technol. 36 pp 173-180. (1997).
- [62] **Ramakrishna K.R., Viraraghavan T.,** « Dye removal using low cost adsorbents », Water Sci. Technol. 36 pp 189-196. (1997).
- [63] **AIRP** abdi ibrahim remed pharma. (2018).
- [64] **Abdi Ibrahim** Remède Phama “SELOFER FOL hydroxyde ferrique polymaltose ». (2018).
- [65] **AIRP** abdi ibrahim remed pharma. (2018).
- [66] **Joelle Swanet.** « L’oxyde de fer dans tous ses états : rouge, noir, jaune, brun (2023).
- [67] Caractérisation de l’oxydation du fer ferreux en présence de deux bactéries ferro-oxydantes neutropiles ». Du champ hydrothermal de loihi . Hawaï mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en biologie par christelle. (2006).
- [68] Pharmnet-dz -salbutamol-saidal-2mg-5ml--sirop-fl-150ml
- [69] Pharmnet-dz -salbutamol-saidal-2mg-5ml--sirop-fl-150ml
- [70] **GHELLAB Amina ,BERKANI Manel.** Contrôle qualité physico-chimique de « Salbutamol Saidal® 2mg/5ml » sirop produit par du Groupe SAIDAL-2-Constantine, Mémoire de fin d’études MasterII, université 08 mai 45 Guelma .
- [71] **Pillou, J. F.** Azorubine - Définition. Récupéré sur Santé Médecine - Le journal des Femmes .2015.

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques et les colorants

[72] **Ataman** Kimya ,produit E 122.

Chapitre I : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.1. Introduction

L'adsorption est un processus physico-chimique fondamental, largement utilisé dans divers domaines industriels et environnementaux en raison de son efficacité et de sa facilité de mise en œuvre. Elle repose sur l'accumulation de substances (gaz, liquide ou solutés) à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant, sans qu'il y ait de modification chimique majeure de ce dernier. Grâce à cette propriété, l'adsorption est devenue l'une des méthodes privilégiées pour l'élimination des composés organiques volatils, des métaux lourds, des colorants et des résidus pharmaceutique. [5,6].

Ce procédé se distingue par sa grande flexibilité, sa rapidité d'action, son coût relativement faible, ainsi que par la diversité des matériaux pouvant être utilisés comme adsorbants, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Dans un contexte de sensibilisation croissante aux enjeux environnementaux et de recherche de solution durable, l'utilisation d'adsorbants naturels, abondants, peu coûteux et facilement régénérables, représente une alternative prometteuse aux solutions conventionnelles, souvent plus onéreuses et polluantes.

Dans ce chapitre, nous présenterons une vue d'ensemble du phénomène d'adsorption, en exposant les principes fondamentaux qui le régissent, les principaux mécanismes impliqués, ainsi que les facteurs influençant son efficacité. Nous aborderons également les différents types d'adsorbants, en particulier ceux utilisés dans le cadre de ce travail, en mettant en évidence leurs caractéristiques, leurs capacités adsorbantes et leur pertinence pour le traitement des polluants ciblés.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide). Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influence autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension [7]. Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaisons de VANDER WAALS « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 KJ/mole ». D'après Weber et Morris, 1963 « tout solide est un adsorbant potentiel » [8], mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosités élevées. [9]

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.3. Les types d'adsorption

La distinction entre les deux types d'adsorption-physique et chimique repose principalement sur la nature des liaisons impliquées ainsi que sur l'énergie libre lors de la fixation des molécules à la surface du solide. [10] La Figure II-1 présentée ci-dessous illustre clairement les deux type

II .3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption de nature irréversible et lente. Elle s'accompagne d'une modification significative de l'énergie d'activation, ce qui la distingue de l'adsorption physique. Ce processus implique des réactions chimiques résultant de changements profonds dans la répartition des charges électroniques.

Les molécules adsorbées forment des liaisons chimiques fortes, similaires à celles présentes dans la formation des liaisons covalentes. L'énergie d'adsorption dépasse généralement $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, rendant la désorption difficile. Contrairement à l'adsorption physique, qui peut se produire en une ou plusieurs couches, la chimisorption ne concerne que des monocouches, car des liaisons chimiques de valence se forment entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant, empêchant ainsi la formation de multicouches.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique, libérant de la chaleur qui peut entraîner une élévation de la température du solide adsorbant. [11]

II.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires sont faibles et sont appelées forces de Van der. Les vals sont impliqués dans l'attraction et l'immobilisation des substances dissoutes dans des matrices solides. Il s'agit d'un processus instantané car l'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est De par ses caractéristiques réversibles, il est propice à la réduction de la température rapidement. [12] .

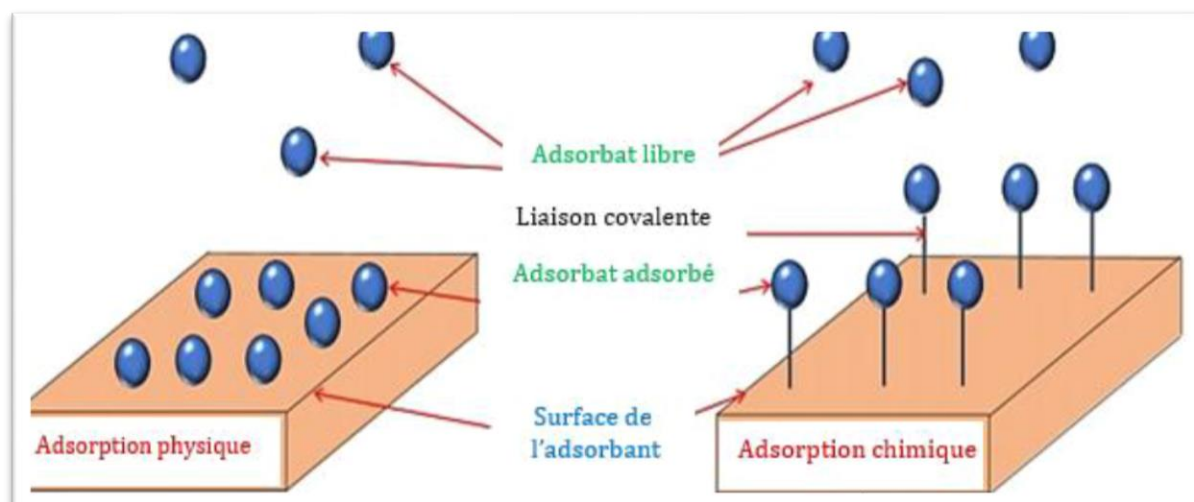


Figure II-1: Schéma représentatif de l'adsorption physique et chimique[13].

Les différentes caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II . 5 : Les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[14]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction' individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation multicouches	Formation en monocouche

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.4. Processus d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en plusieurs étapes placées en série [15]. La Figure II-2 présentée ci-dessous illustre le processus d'adsorption :

- ❖ Transfert du soluté de la **phase** liquide externe vers la couche limite entourant la particule d'adsorbant.
- ❖ Diffusion externe du soluté à travers le l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant, englobant les micropores et macropores, jusqu'aux actifs.
- ❖ Adsorption sur les sites actifs, pouvant inclure divers mécanismes tels que la complexation, la précipitation ou d'autres interactions spécifiques avec l'adsorbant. [16]
- ❖ film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant.
- ❖ Diffusion intra-particulaire du soluté à

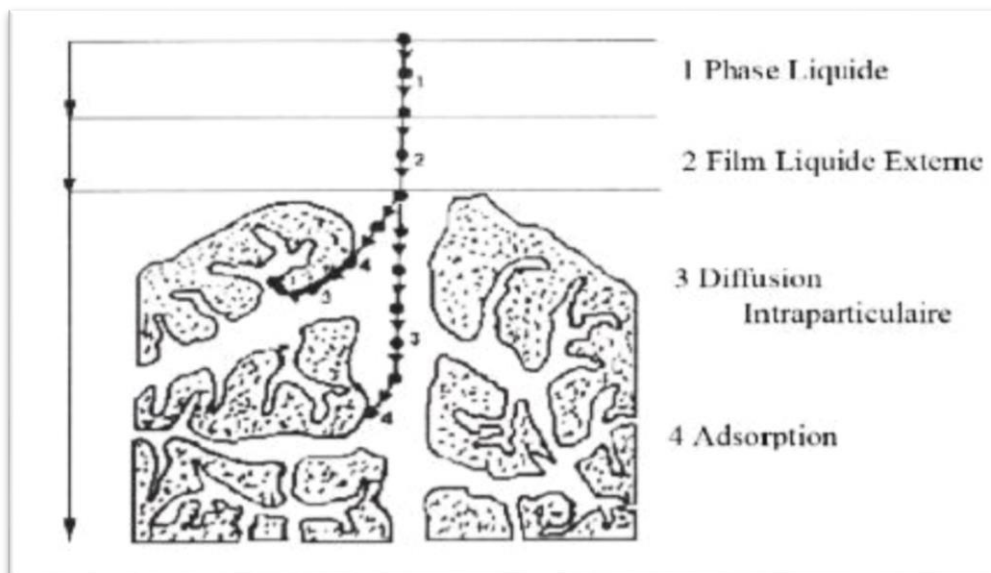


Figure II-2: Schéma représente processus d'adsorption [17]

II.5. Effets des différents facteurs influençant sur l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption liquide-solide correspond à la répartition du soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant. Il dépend des propriétés de l'adsorbant. De l'adsorbant et de solution. Le soluté et le solvant (souvent l'eau) se disputent les sites actifs, et des facteurs comme le pH, la température et la nature des composants influencent l'efficacité du processus.[18]

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.5.1.Surface spécifique

L'adsorption y est proportionnelle et la dépendance de la cinétique d'adsorption sur la taille de la surface externe des particules constitue la base de l'utilisation d'adsorbants. Cependant, cette surface spécifique externe ne représente qu'une partie minime de la surface totale disponible pour l'adsorption. La surface totale peut être augmentée en broyant le matériau solide, augmentant ainsi encore sa porosité totale.[19]

II.5.2.Le pH de solution

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations. [20]

II.5.3.La température du milieu

L'adsorption physique se produit à basse température (c'est un phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (c'est un phénomène endothermique). Cela implique qu'il est important de déterminer la température du processus dès le début. [21]

II.5.4.La nature de l'adsorbant

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories :

- **Adsorbants apolaires**, qui ont une plus grande affinité pour les substances non polaires (par exemple, le charbon, le graphite, le talc, etc.).
- **Adsorbants polaires**, qui adsorbent les électrolytes. Dans ce cas, l'adsorption est sélective en fonction de la charge de la surface de l'adsorbant, ce qui permet de fixer soit les cations, soit les anions. Parmi ces adsorbants polaires, on trouve des matériaux tels que le silicagel et diverses argiles. [4]

II .6. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant représente la quantité maximale de substance adsorbée (en masse ou en volume) par unité de masse de l'adsorbant, sous une température donnée. Cette capacité peut être exprimée par l'équation suivante :

$$Q = \frac{x}{m} \quad (\text{II.1})$$

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Ou :

- x est la quantité d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant.
- m représente la masse de l'adsorbant utilisé.
- Plusieurs facteurs influencent sur la capacité, notamment :
- **Les propriétés de l'adsorbant** : surface spécifique, porosité, granulométrie et présence de groupes fonctionnels en surface.
- **Les caractéristiques de l'adsorbat** : concentration initiale, solubilité, taille moléculaire et interactions chimiques potentielles.
- **Les conditions du milieu** : pH, force ionique, température, agitation et hydrodynamique du système.

Ces paramètres jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption, influençant à la fois la quantité retenue et l'efficacité du matériau adsorbant [22]

II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant est influencée par plusieurs processus physiques et physico-chimiques. Parmi ces processus, on distingue :

- **L'adsorption spécifique** sur les parois internes des pores du matériau adsorbant.
- **Les interactions chimiques** variables en intensité, résultant des fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux carbonés.
- **La diffusion du polluant** à travers le réseau poreux du solide. [23]

II.7.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est essentielle pour comprendre les mécanismes impliqués dans le transfert de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant. Parmi les modèles les plus utilisés, on retrouve **le modèle du pseudo premier ordre** et **le modèle du pseudo second ordre**, qui permettent d'analyser la vitesse et le mécanisme d'adsorption.

II.7.1.1. Modèle du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre, proposé par Lagergren(1898), est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. il suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité de soluté adsorbée à l'instant t et la quantité d'équilibre Q_e . L'équation mathématique de ce modèle est donnée par :

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (II.2)$$

Ou :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre,

Q_t : quantité d'adsorbant retenue à la surface de l'adsorbant à l'instant t

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (en min^{-1})

Ce modèle est souvent appliqué aux systèmes où le processus d'adsorption est contrôlé principalement par un mécanisme physique, tel que les forces de Van der Waals. Cependant, il présente des limitations, notamment lorsqu'il ne parvient pas à bien décrire les données expérimentales sur toute la plage de temps. [24]

II.7.1.2. Modèle du pseudo second ordre

Contrairement au modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre suppose que la vitesse d'adsorption soit contrôlée par un mécanisme chimique, impliquant un échange d'électrons ou la formation de liaisons covalentes entre l'adsorbant et l'adsorbant. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{1}{Qt} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (II.3)$$

Ou :

K_2 : Constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$),

Q_t et Q_e : ont la même signification que dans le modèle précédent.

Ce modèle est généralement plus adapté aux processus où l'adsorption se fait via une chimisorption, c'est-à-dire une interaction forte entre l'adsorbant et l'adsorbant. Il est souvent préféré car il permet une meilleure prédiction des quantités adsorbées à l'équilibre par rapport au modèle de Lagergren. [25]

II.8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Très souvent, le phénomène d'adsorption est étudié à travers son comportement isotherme. L'isotherme d'adsorption décrit la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté dans un solvant donné.

II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption

II.8.1.1. Selon Giles

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Selon Giles, les isothermes d'adsorption sont classées en quatre catégories principales en fonction de la forme de la courbe obtenue expérimentalement. Ces classifications permettent d'interpréter les interactions entre l'adsorbant et le soluté en solution :

Classe L (Langmuir) : Ces isothermes présentent une concavité tournée vers le bas à faible concentration, traduisant une diminution des sites libres au fur et à mesure de l'adsorption. Elles indiquent que l'adsorption est favorisée lorsque la concentration du soluté augmente.

Classe S (Sigmoidale) : Ces isothermes présentent une concavité tournée vers le haut à faible concentration, ce qui suggère que l'adsorption est initialement défavorisée mais devient plus importante à mesure que la concentration du soluté augmente. Cela se produit souvent lorsque les molécules adsorbées attirent d'autres molécules par des interactions de type Van der Waals.

Classe C (Partition constante) : Cette catégorie est caractérisée par une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté, indiquant une répartition égale entre la phase liquide et l'adsorbant sans saturation notable.

Classe H (Haute affinité) : Il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme de type L, où l'adsorption est très forte même à de très faibles concentrations du soluté. La courbe initiale est presque verticale, indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et le soluté. [26] La figure suivante permet de visualiser la classification des isothermes d'adsorption selon Giles :

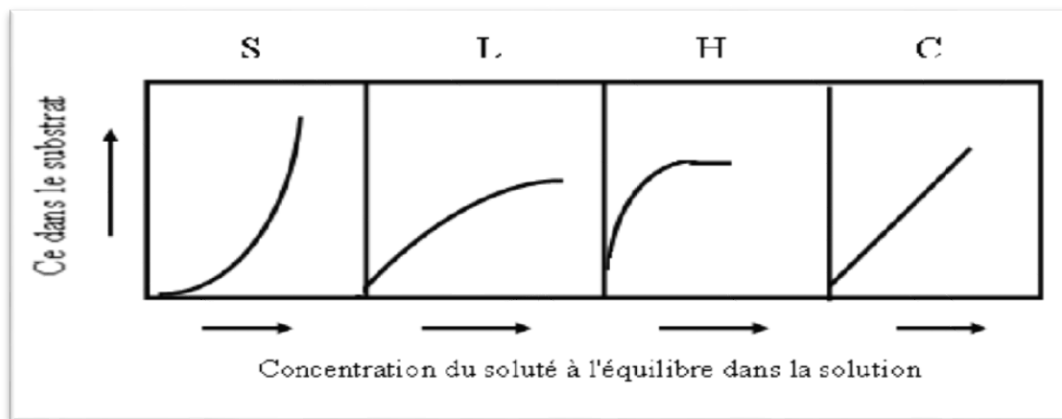


Figure II-3: Classification des isothermes d'adsorption par GILES[27]

II.8.1.2. Selon l'IUPAC

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Type I : Cet isotherme est caractéristique des matériaux microporeux (taille des pores inférieure à 2 nm). L'adsorption y est rapide à basse pression jusqu'à l'atteinte d'un plateau, ce qui traduit la formation d'une monocouche d'adsorbat à la surface du solide.

Type II : Il est observé pour des matériaux présentant des surfaces non poreuses ou faiblement poreuses. La courbe présente une inflexion correspondant à l'adsorption d'une monocouche avant le début de l'adsorption multicouche à des pressions plus élevées.

Type III : Rarement observé, il se manifeste par une adsorption faible à basse pression, en raison d'une faible affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'attraction entre molécules adsorbées devient plus importante, facilitant l'adsorption à des pressions plus élevées.

Type IV : Cet isotherme est typique des matériaux méso poreux (pores entre 2 et 50 nm). Il présente une hystérésis due à un phénomène de condensation capillaire, indiquant une adsorption multicouche suivie d'une condensation de l'adsorbat dans les méso pores.

Type V : Similaire au type IV, il se distingue par une faible affinité initiale entre l'adsorbant et l'adsorbat, visible par une pente initiale plus faible sur la courbe d'isotherme.

Type VI : Caractérisé par une adsorption en couches successives sur une surface uniforme, il traduit un processus d'adsorption par paliers successifs correspondant à l'accumulation progressive de molécules adsorbées. [28] La figure suivante permet de **visualiser** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles :

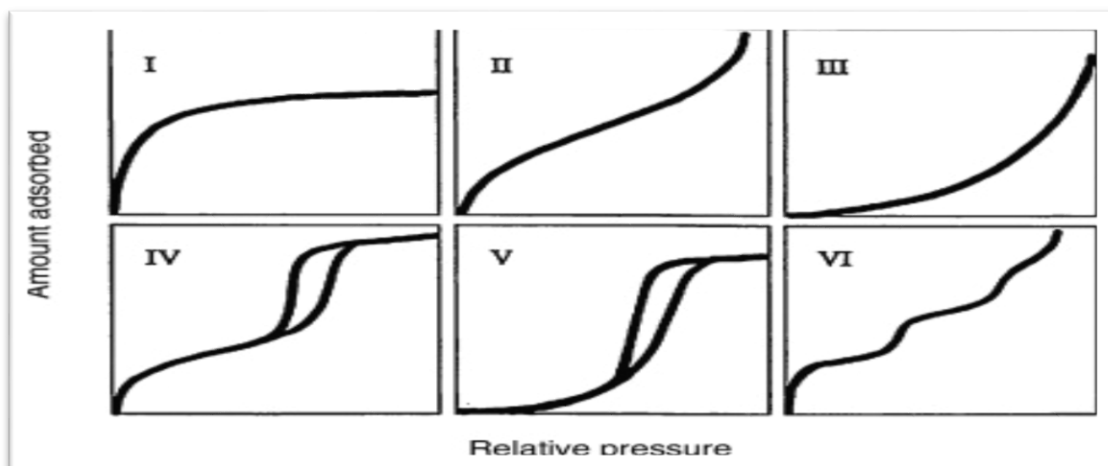


Figure II -4: Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC[29]

II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.9.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir 1918) est basé sur plusieurs hypothèses fondamentales qui définissent l'adsorption sur une surface solide. Selon ce modèle, l'adsorption maximale se produit lorsqu'une monocouche d'adsorbat recouvre entièrement la surface de l'adsorbant. Ce modèle repose sur les principes suivants :

- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption.
- L'adsorption se déroule uniquement sur des sites spécifiques et localisés.
- Chaque site d'adsorption peut accueillir une seule molécule ou un seul atome sans interactions latérales entre les molécules adsorbées.

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_e \times K_L \times q_m}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
- C_e : Concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/L)
- q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

Pour faciliter l'analyse des données expérimentales, l'équation de Langmuir peut être linéarisée sous différentes formes. Deux expressions couramment utilisées sont :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} + \frac{1}{C_e} \quad (\text{Forme.1.}) \quad (\text{II.5})$$

$$Q_e = \frac{1}{\frac{1}{q_m \times b} + \frac{C_e}{q_m}} \quad (\text{Forme.2.}) \quad (\text{II.6})$$

L'isotherme de Langmuir est caractérisée par un facteur adimensionnel appelé paramètre de séparation (R_L), permettant d'évaluer la faisabilité de l'adsorption :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{II.7})$$

Où C_0 représente la concentration initiale de l'adsorbat, et b est la constante d'équilibre de Langmuir.

L'interprétation du paramètre R_L est la suivante :

- Si $R_L > 1$, l'adsorption est **défavorable**.
- Si $R_L = 1$, l'adsorption est **linéaire**.
- Si $0 < R_L < 1$, l'adsorption est **favorable**.
- Si $R_L = 0$, l'adsorption est **irréversible**.

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

Ce modèle est principalement utilisé pour d'écrire l'adsorption sur des surfaces homogènes ou tous les sites ont une énergie identique. Il est particulièrement adapté aux systèmes où l'adsorption suit un comportement de saturation, ne permettant pas l'adsorption en plusieurs couches. [30][31]

II.9.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour décrire l'équilibre d'adsorption. Bien qu'elle ne repose sur aucune base théorique rigoureuse, elle permet de d'écrire de manière satisfaisante les résultats d'adsorption des micropolluants par divers solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Cette modélisation est particulièrement adaptée à l'adsorption en milieu multicouche avec interactions potentielles entre molécules adsorbées.

L'équation de Freundlich s'exprime sous la forme suivante :

$$qe = Kf \times Ce^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.8})$$

Ou :

- **qe** : La quantité adsorbée par gramme de solide,
- **Ce** : La concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption,
- **Kf** : Une constante caractéristique de la capacité d'adsorption du solide,
- $\frac{1}{n}$: Un facteur lié à l'intensité de l'adsorption.

La forme la plus exploitée de cette relation est obtenue en appliquant une transformation logarithmique, ce qui permet d'obtenir une droite dont la pente est $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $\log(Kf)$

$$\log(qe) = \log(Kf) + \frac{1}{n} \log(Ce) \quad (\text{II.9})$$

Cette forme linéaire est couramment utilisée pour vérifier la validité du modèle de Freundlich par ajustement des données expérimentales.

Le paramètre **n** est adimensionnel et fournit une indication sur l'intensité de l'adsorption

- [0,1-0,5] caractérise une adsorption efficace,
- [0,5-1] indiquent une adsorption modérée,
- $n > 1$ l'adsorption est faible,
- $n \approx 1$ l'isotherme devient linéaire, correspondant alors à un isotherme de type C.

Enfin, une autre exploitation des résultats du modèle de Freundlich permet de tracer la variation du coefficient de distribution **Kd** en fonction de **qe**, selon l'expression :

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

$$\log(Kd) = \frac{1}{n} \log(Kf) + \left(\frac{n-1}{n}\right) \log(qe) \quad (\text{II.10})$$

Cette relation met en évidence la dépendance du coefficient de distribution K_d vis-à-vis de la quantité adsorbée, renforçant ainsi l'importance de la constante K_f dans l'évaluation de la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. [32,33]

II.10. Les adsorbants

Les adsorbants naturels sont des matériaux d'origine végétale caractérisés par leur disponibilité, leur faible coût et leur biodégradabilité. [34] Leur structure chimique, généralement riche en cellulose, lignine, hémicellulose et composés fonctionnels tels que les groupes hydroxyles, carboxyles et phénoliques, leur confère une capacité d'interaction élevée avec divers contaminants. [35]

Parmi ces matériaux, les zestes de citron (*Citrus limon*) et d'orange (*Citrus sinensis*) se distinguent par leur composition biochimique spécifique et leur structure poreuse, favorisant des mécanismes d'adsorption efficaces. [36] Ces caractéristiques physico-chimiques permettent à ces biomatériaux d'agir comme des adsorbants performants dans le traitement de différents types de polluants. [37]

L'utilisation des zestes d'agrumes s'inscrit dans une démarche de valorisation des ressources naturelles renouvelables et constitue une alternative prometteuse aux adsorbants conventionnels, contribuant ainsi au développement durable dans le domaine de la dépollution. [38]

II.11. Les agrumes

Les agrumes sont de petits arbres ou arbustes, mesurant de 2 à 10 mètres de hauteur, selon la variété. À l'exception de l'Oranger Trifolié, leur feuillage est généralement dense et persistant. Leurs fruits et toutes les parties de l'arbre (écorce, feuilles, branches et fleurs) contiennent des glandes sébacées.

L'écorce du fruit est l'écorce (péricarpe) composée de deux couches concentriques. La couche superficielle est rugueuse et dure, de couleur vive, généralement jaune orangé en raison de l'action des flavonoïdes, et est appelée exocarpe ou péricarpe ou écorce en termes culinaires. La couche spongieuse blanche interne est le mésocarpe ou péricarpe blanc.

La pulpe est constituée de la partie juteuse qui contient les graines. Il est riche en vitamine C. Ce sont des fruits non climactériques et doivent être cueillis à maturité. Ils résistent au transport et au stockage. Bien que les fruits soient faciles à distinguer d'un point de vue culinaire, il est compliqué de distinguer

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

les espèces végétales, car différentes espèces peuvent facilement s'hybrider et être difficiles à identifier. Le genre Citrus ne contiendra finalement plus que 11 espèces.[39]

II.12.Composition chimique globale des écorces d'agrumes

La composition chimique de l'écorce d'agrumes varie en fonction de divers facteurs, notamment de la variété. De plus, au sein d'une même variété, la teneur en différents composés dépend de facteurs climatiques et environnementaux. Composition chimique générale des écorces des principales variétés comestibles d'agrumes, exprimée en grammes pour 100 grammes de matière sèche (db).

Les écorces d'agrumes ont une teneur élevée en eau (allant de 2,97 à 3,79 g/g db, soit 60 à 75 % de la base humide) et une teneur élevée en sucre soluble (6,52 à 47,81 g/100 g db). Il s'agit donc d'un sous-produit hautement périssable qui fermente et développe la croissance de moisissures. De plus, ce sous-produit est riche en protéines (1,79–9,06 g/100 g bs) et en minéraux (2,52–10,03 g/100 g bs), tandis que la teneur en lipides est très faible (0,48 à 4 g/100 g bs).

L'écorce est particulièrement riche en composés digestibles, offrant une variété d'utilisations pour la nutrition fonctionnelle chez les humains et les animaux, ainsi que pour les compléments alimentaires. L'utilisation d'écorces fraîches dans l'alimentation du bétail est limitée en raison du risque de maladie (mycotoxicoses, parakératose ruminale) associé à la consommation d'écorces fraîches. Les écorces d'agrumes sont une source importante d'essences aromatiques et d'huiles essentielles, avec une teneur de 0,6% à 1%. L'écorce contient également des pigments, principalement des caroténoïdes (0,01-0,20 g/100 g), mais aussi des anthocyanes (dans le cas des oranges sanguines). Le Tableau II.2 ci-dessous synthétise composition chimique globale des écores d'orange et de citron.

Tableau II . 6: composition chimique globale des écores de différentes variétés d'agrumes (g/100g bs)[40]

Variété de citrus	Orange	Citron
Eau	2,97-3,14	3,01
Lipides	0,95	0,48
	1,66	1,51
	4,00	1,89
Protéines	1 ,79	5,87
	2,67	6,79
	7,90	7,88
	8,01	-

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

	9,06	-
Glucides	15,01	6,52
	46,60	13,77
	47,81	14,89
Minéraux	2,56	2,52
	3,31	4,68
	3,45	-
	4,24	-
Fibres	6,30	14,00
	13,38	-
	13,90	-
	41,64	-
	42,13	-
Caroténoïdes totaux	0,04	0,01
Phénols totaux	0,67	2,45
	0,96	4,40
	1,13	13,01
	1,89	-
	2,51	-
	3,94	-
	7,30	-
	16,03	-
	19,62	-
Huiles essentielles	0,6-1	-
Vitamine C	0,145-1,15	9,109

II.13. Caractéristiques morphologiques et physiologiques de les adsorbants

Les fruits des principales espèces et variétés cultivées du genre *Citrus* présentent des différences notables en termes de couleur, de forme, de taille, de composition du jus et de période de maturité. Néanmoins, tous partagent une structure anatomique commune. [41]

Sur le plan botanique, les agrumes sont des fruits charnus de type bai, dont le péricarpe se divise en trois couches distinctes :

L'épiderme (ou flavédo), qui constitue la surface externe colorée du fruit, représente environ 8 à 10 % de sa masse. Il est riche en pigments caroténoïdes et contient de nombreuses glandes sécrétrices d'essences aromatiques, réparties de manière irrégulière. Ces glandes, formées à partir de cellules épidermiques et de nodules méristématiques superficiels, sont entourées de plusieurs couches de cellules sécrétrices.

Le mésocarpe (ou albédo), situé sous l'épiderme, est une couche blanche, spongieuse, dont l'épaisseur varie en fonction de la taille du fruit. Il peut représenter entre 12 et 30 % du fruit. Avec l'épiderme, il forme l'écorce des agrumes.

L'endocarpe, enfin, constitue la partie comestible du fruit. Il est formé d'une fine membrane qui tapisse les loges carpellaires. Sur sa face interne se trouvent des poils juteux qui forment la pulpe, renfermant les graines ou pépins. [42,43,44]



3

Figure II-5: l'écorce de l'orange et de citron.

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

II.14. Utilisation de l'écorce des agrumes

II.14.1. Utilisation alimentaire

Les écorces d'agrumes, riches en fibres et en composés bioactifs comme les poly phénols et la vitamine C, sont utilisées dans la cuisine algérienne pour aromatiser des plats et des boissons. Les fibres des écorces favorisent la digestion, agissent comme coupe-faim, et sont associées à des effets bénéfiques pour la santé, notamment la réduction des risques de maladies cardiovasculaires, de cancer colorectal et d'obésité. Elles sont aussi utilisées pour extraire de la pectine, un gélifiant naturel largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire [45]. Ces fibres possèdent également des propriétés probiotiques et peuvent avoir des applications dans l'alimentation fonctionnelle [46].

II.14.2. Utilisation dans les produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques

Les extraits naturels d'écorces d'agrumes sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication de médicaments, de savons, de parfums et d'autres produits cosmétiques. Ces écorces sont particulièrement riches en limonène, un composé utilisé dans la formulation de solvants industriels, mais aussi comme solvant biologique [47]. Le linalol et le citral, extraits des écorces de pamplemousse et d'orange douce, possèdent des propriétés antibactériennes contre des pathogènes tels que *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* et *Bacillus cereus*. De plus, le citral est également actif contre *Penicillium digitatum* et *Aspergillus niger*. En raison de ces propriétés, les huiles essentielles issues des écorces d'agrumes peuvent constituer une alternative efficace aux fongicides synthétiques. [48,49]

II.14.3. Autres utilisations

La cellulose des écorces d'agrumes est utilisée dans la production de pâte à papier et dans la fabrication de dérivés de cellulose [50]. Ces écorces servent également dans des réactions biochimiques, comme la production de plastique biodégradable, grâce à la copolymérisation du limonène extrait des écorces avec du dioxyde de carbone. De plus, en raison de leur richesse en sucres, les écorces d'agrumes sont employées pour la production de biocarburants (éthanol) et de biogaz, ⁵¹obtenus par hydrolyse enzymatique suivie d'une fermentation utilisant *Saccharomyces cerevisiae*. Cependant, avant ce procédé, il est nécessaire d'éliminer le D-limonène des écorces, car il est toxique

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

pour l'activité biologique des microorganismes et inhibe la digestion anaérobique. Le limonène récupéré est ensuite utilisé dans diverses applications, comme mentionné précédemment. La pectine, quant à elle, est utilisée dans la fabrication de suspensions pharmaceutiques, dans les médicaments. Elle contribue également à réduire les niveaux de cholestérol et est étudiée pour ses propriétés anticancéreuses. [52]

II.15. le charbon

Charbon actif est un matériau carboné poreux reconnu pour sa grande surface spécifique, sa forte porosité et la présence de groupes fonctionnels polaires à sa surface. Ces caractéristiques le rendent particulièrement efficace pour l'élimination de divers polluants présents dans les eaux, tels que les pesticides, colorants, métaux lourds et résidus médicamenteux.

Il peut être obtenu à partir de déchets agricoles, notamment les écorces d'agrumes (orange, citron), par des procédés d'activation chimique (ex. : KOH, H₃PO₄) physique (vapeur d'eau, CO₂). Ce type de transformation permet d'obtenir un matériau riche en micropores et mésopores, adaptés à l'adsorption de molécules organiques complexes telles que les médicaments ou les colorants.

[50] ont démontré l'efficacité du charbon actif issu de déchets d'agrumes pour l'élimination du paracétamol. De même, [51] ont obtenu un charbon mésoporeux à partir de peaux mixtes de pastèque et d'orange, performant contre les colorants organiques.

La performance d'un charbon actif dépend fortement de plusieurs facteurs : la méthode d'activation, la température de pyrolyse, la nature de la biomasse utilisée, ainsi que le pH du milieu d'adsorption. Ces paramètres influencent directement la structure poreuse, la surface disponible, et les interactions chimiques possibles entre l'adsorbant et les polluants.

En conclusion, les charbons actifs issus d'écorces d'orange ou de citron représentent une solution écologique, économique et durable pour le traitement des eaux contaminées par les micropolluants pharmaceutiques. [52,53]

Référence bibliographique :

- [1] **SEDIRA N.** « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de datte. Université de SOUK AHRAS.(2013)
- [2] **AL AZZOUZI.** « Persistance. Mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (1999).
- [3] **BENAISSA A.** « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université ABOU BAKR BALKAID, Tlemcen, Algeria. (2012).
- [4] **WEBER W J, MORRIS J C.** « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J. Sanit. Eng. Div. ASCE ». (1963)
- [5] **NAIT MERZOUG N.** « Application des tiges de dates dans l'adsorption de polluants organiques ». Université MOHAMED CHERIF MASSAADIA SOUK-AHRAS. (2014).
- [6] **NORDINE N.** « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée analyse cinétique et thermodynamique ». Université SIDI BEL ABBES. (2018).
- [7] **MEFTAHL. SAHNOUN.K., SAKHRIS.** « Exploitation des propriétés adsorbants de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux ». Université MOHAMED BOUDIAF - M'SILA. (2019).
- [8] **OUSLIMANI N.** « Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites ». Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES. (2012).
- [9] **Verwilghen C.** « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères », Université de Toulouse III, France. (2006).
- [10] **HAMDOUD A, SALHI A.** « Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant ». Université KASDI-MERBAH Ouargla. (2020).
- [11] **HAMMI M, YAHIAOUI R.** « Application de plan composite centré pour la modélisation et l'optimisation du procédé d'adsorption de cuivre par une hydroxyapatite valorisée à partir du phosphate de Djebel Onk ». Université A. M. OULHADJ - BOUIRA. (2021).
- [12] **HANOU S.** « Etude et modélisation de la sorption des colorants contenu dans les effluents industriels », Université BADJI MOKHTAR-ANNABA. (2023).

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

- [13] **WEBER W, VANVLIED B.** « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel ». (1992).
- [14] **SNADRINE D.** « Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone », Université d'ORLEANS. (2010).
- [15] **Errais E.** « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anionique », Université de STRASBOURG. (2011).
- [16] **BELATTMANIA Z, HASSOUANI M et al.** « Bioremoval of hexavalent Chromium from aqueous solutions by the Brown Seaweed dictyopteris polypodioides ». Research journal of Environmental toxicology. (2015).
- [17] **YAHIAOUI N.** « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines D'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ». Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU. (2012).
- [18] **ABOUZAID A.** « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Maroc. (2001).
- [19] **SEDIRA N.** « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2013).
- [20] **LAGERGREN S.** « Zur theorie dersogenannten adsorption gelöster stoffe ». Kungliga svenka vetenskapsakademiens Handlingar. (1898).
- [21] **ASNAOUI H, KHALIS M.** « Modélisation de la cinétique d'adsorption et de diffusion du chrome (Cr) et du cadmium (Cd) par L'algue ». Université MOUMAY OSMAIL-MAROC. (2019).
- [22] **BOUCHAIR A.** « Etude du piégeage de quelques polluants de l'eau par un adsorbant de diverses origines ». Université MOHAMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL. (2019).
- [23] **YAHIAOUI N.** « Etude de l'adsorption des composés phénolique des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ». Université MOULOUD MAMMERI- TIZI OUZOU. (2012).
- [24] **BENFREDJ L, SMAALI N.** « Modélisation des Isothermes d'Adsorption Expérimentales du Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photocatalyseurs (TiO₃, ZnO et Fe₂O₃) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq Paramètres ». Université SALAH BOUBNIDIR-CONSTANTINE3. (2018).
- [25] **BOUDJEMA L.** « Etude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures par des polymères de coordination en milieu humide ». Ecole nationale supérieure de chimie-Montpellier. (2018).

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

- [26] **MASMOUDI T.** « Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduels ». Université MOHAMED KHIDER-BISKRA.
- [27] **BENYABA A, ALIOUA M.** « Adsorption isotherme et thermique du colorant organique (Rhodamine B) ». Université AHMED DRAIA –ADRAR. (2020).
- [28] **KACI S.** « Modélisation de l'isotherme d'adsorption du Cs dans des sols de la région de Birine ». Université SAAD DAHLEB- BLIDA. (2011).
- [29] **AGA S.** « Elimination des systèmes complexes de polluants par un procédé physique en batch ». Université FERHAT ABBAS- SETIFI
- [30] **MOUSSAOUI M.** « Valorisation des déchets d'agrumes par la production de bio-arômes et de la pectine ». Université Frères Mentouri Constantine I. (2023).
- [31] **DIDI A, YAKOUBI S.** « Extraction analyse et encapsulation d'huile essentielle de déchets de citron (citrus limon) et déchets d'orange (citrus sinensis) en vue de leur valorisation ». Université Frères Mentouri Constantine I. (2021).
- [32] **HALLOUCHE H, LABLACK K.** « Valorisation des sous-produits de l'industrie d'agrumes ». Université ABOU BEKR BELKAIS-Tlemcen. (2019).
- [33] **AIT AMER MEZIANE I.** « Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange ». Ecole nationale Polytechnique. (2015).
- [34] **KHALFA R, HAMROUCHE N.** « Etude des résidus d'orange (écorce) par la combinaison de deux approches, chimique et biologique ». Université Frères Mentouri Constantine I. (2021).
- [35] **BENEDICTE ET MICHEL B.** « Agrumes comment les choisir ET cultiver facilement. Les éditions eugen ulmer », 8 rues Blanches, Paris. (2011).
- [36] **Hamidi F, Limam F.** « Étude phytochimique et pouvoir antioxydant de l'écorce d'orange et citron ». Université ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM. (2018).
- [37] **Ramful D, Bahorun T, Bourdon E, Tarnus E, Aruoma O I.** « Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavédo extracts of Mauritian citrus fruits: Potential prophylactic ingredients for functional foods application. Toxicology ». (2010).
- [38] **Huet R.** « Les huiles essentielles d'agrumes. Fruits », 4, 551-576. (1991).
- [39] **Albagnac G, Varoquaux P, Montigand J C.** « Technologies de transformation des fruits ». Edition tec et doc Lavoisier Paris, 280-360. (2002).
- [40] **Bennici A, Anzidei M et Vendramin G G.** « Genetic stability and uniformity of foeniculum vulgare Mill regenerated plants through organogenesis and somatic embryogenesis ». Plant Sci. 166:221-227. (2004).

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et l'adsorbant

- [41] **Wang X, Chen Q et Lu X.** « Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water ». *Food Hydrocolloids*.38-129-137. (2014).
- [42] **Chau C F, Huang Y L et Lin C Y.** « Investigation of the cholesterol-lowering action of insoluble fibre derived from the peel of *Citrus sinensis*» L. cv. Liucheng. *Food Chemistry*,87.361-366. (2004).
- [43] **LOHRASBI M, et al.** « Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products». (2010).
- [44] **CHUTIA M, DEKA BHUYAN P et al.** « Antifungal activity and chemical composition of citrus reticulate Blanco essential oil against phytopathogens from North East India». *LWT –food Sci technol.* (2009).
- [45] **SANDRINE S et al.** « Citrus reticulate Blanco peels as a source of antioxidant and anti-proliferative phenolics compounds ». *Industrial.* (2018).
- [46] **VERVERIS C et al.** « Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplement». *Bioresource technology.* (2007).
- [47] **AIDA A, KADRI K.** « Impact du prétraitement de la biomasse lignocellulosique pour la production du bioéthanol de seconde génération». Université de BLIDA 1. (2018).
- [48] **MOUSSAOUI A.** « Optimisation de l'extraction des pectines à partir des écorces d'oranges». Université de BLIDA 1. (2021).
- [49] **MOUSSAOUI M.** « Valorisation des déchets d'agrumes par la production de bio-aromes et de la pectine ». Université Frères mentouri CONSTANTINE. (2023).
- [50] **GATROUNI M., AYED S., ZITOUNI R.** « Étude de l'adsorption du paracétamol sur des charbons actifs obtenus à partir de déchets d'agrumes». Université de Monastir, Tunisie. *Molecules*.29,2, 2024.
- [51] **JAWAD A.H., ABDULHAMEED A.S., WAHAB M.A.** « Préparation de charbon activé mésoporeux à partir de *Citrullus lanatus* et *Citrus sinensis* pour l'adsorption des colorants » *Bio mass Conversion and Biorefinery*, Springer.(2024).
- [52] **TOLKOU A.K., ZOUBOULIS A.I.** « Utilisation durable d'adsorbants à base d'écorces de fruits pour l'élimination de résidus pharmaceutiques. *Environmental Science and Pollution Research*».31,1.(2024).
- [53] **AL-SAREJI O.J., AL-HEMIARY N.J., ALI A.H.** « Charbon activé durable à base de pelures de banane pour l'élimination des polluants pharmaceutiques». *Materials*.17, 5,(2024).

Chapitre III :
Partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude expérimentale d'élimination de deux colorants utilisés dans l'industrie pharmaceutique : les ions ferreux (Fe^{2+}) provenant du médicament SELOFERFOL, et l'azorubine (E122), un colorant azoïque contenu dans le sirop Salbutamol produit par SAIDAL. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de biosorbants naturels, préparés à partir de déchets agroalimentaires — des écorces de citron et d'orange activées thermiquement — dans l'adsorption de ces deux composés colorés en solution aqueuse.

Les matériaux utilisés comme adsorbant a été soumis à une activation thermique et caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques. Cette étude comprend la préparation des solutions modèles, l'optimisation de plusieurs paramètres opératoires tels que le pH, la masse de biosorbant, le temps de contact, ainsi que la concentration initiale des colorants.

Les résultats obtenus ont été modélisés à l'aide des équations cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre. En parallèle, l'adsorption à l'équilibre a été étudiée à l'aide des modèles d'isothermes les plus couramment utilisés : Langmuir, Freundlich et Temkin. Enfin, une approche méthodologique a été envisagée pour évaluer l'effet combiné des paramètres influents sur l'efficacité d'élimination.

III.2.Les médicaments et appareils utilisés

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'efficacité de biosorbants naturels, préparés à partir d'écorces d'orange et de citron activées thermiquement, dans l'adsorption de deux composants présents dans des produits pharmaceutiques. Il s'agit des ions ferreux (Fe^{2+}), extraits des comprimés SELOFERFOL, et de l'azorubine (E122), un colorant azoïque contenu dans le sirop Salbutamol SAIDAL. Qui sont présentées dans les figures III.1 et III.2.

Les expériences d'élimination ont été réalisées en utilisant différents appareils de laboratoire, listés dans le tableau III.1.

Chapitre III : Partie expérimentale

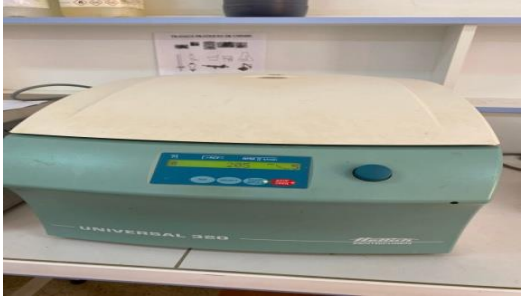




Figure III-0-1: Le comprimé SELOFERFOL

Figure III-0-2: Le sirop Salbutamol SAIDAL

Tableau III.7: Les appareils utilisés dans le laboratoire.

Référence	Appareils
<p>Balance analytique Orma model bc</p>	
<p>Four de laboratoire Nabertherm more than heat 30-3000°C</p>	
<p>pH mètre aquasercher /ohaus</p>	

<p style="text-align: center;">Centrifugeuse hettich universal 320/320R</p>	
<p style="text-align: center;">Multi Agitateur</p>	
<p style="text-align: center;">Spectrophotometers UV-VISible Jenway</p>	

III.3. Étude d'élimination du fer ferrique et du colorant azorubine

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'élimination de deux composants, le fer ferrique et le colorant azorubine (E 122) par adsorption sur deux matériaux, le charbon actif à base des écorces de citron et d'orange.

III.3.1. Préparation des absorbants (les écorces d'orange et de citron) :

➤ **Nettoyage des écorces :**

Les écorces d'orange et de citron ont été soigneusement lavées à l'eau du robinet afin d'éliminer toute impureté superficielle.

➤ **Préparation des échantillons :**

Chapitre III : Partie expérimentale

Seule la partie externe colorée des écorces a été prélevée, en veillant à exclure la couche blanche interne (albédo). Les écorces ont ensuite été découpées en fragments d'environ 1cm de largeur.

➤ Séchage à l'air libre :

Les fragments ont été séchés à température ambiante jusqu'à atteindre une masse constante, garantissant ainsi l'élimination de l'humidité résiduelle.



Figure III-3: Les écorces de citron utilisées **Figure III-4: Les écorces d'orange utilisées.**

➤ Broyage et tamisage :

Une fois séchés, les échantillons ont été réduits en poudre à l'aide d'un broyeur électrique. La poudre obtenue a été tamisée à l'aide d'un tamis de maille 250 µm pour assurer une granulométrie uniforme.



Figure III-5 : Les écorces d'orange broyées. **Figure III-6: Les écorces de citron broyées**

➤ Activation thermique :

Pour améliorer les capacités adsorbantes, la poudre a été soumise à un traitement thermique dans un four à 400°C pendant 30 minutes. Ce traitement vise à activer les sites fonctionnels et à optimiser l'adsorption des molécules cibles.



Figure 0III-7: Le charbon actif produit à partir d'écorces de citron (CAEC).



Figure III-8: Le charbon actif produit à partir d'écorces d'orange (CAEO).

III. 3.2. Analyse de la surface spécifique des matériaux adsorbants préparés

La surface spécifique du charbon actif a été déterminée selon la méthode d'adsorption du bleu de méthylène, décrite par Heidarinejad et al.[1] . Dans cette méthode, une solution de bleu de méthylène à une concentration de $6,25 \times 10^{-6}$ mol/L est mise en contact avec 0,1 g de charbon actif. La suspension est agitée à différentes durées (10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes), puis les concentrations résiduelles du colorant sont mesurées par spectrophotométrie UV-Visible.

L'ajustement des données d'adsorption au modèle d'isotherme de Langmuir permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption (Q_m). La surface spécifique du charbon est ensuite calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$S_L = Q_m \times N_A \times S_{BM} \quad \text{(III.1)}$$

où :

- S_L est la surface spécifique (en m^2/g),
- Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg/g),
- N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
- S_{BM} est la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ($175 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

Chapitre III : Partie expérimentale

III.3.3. Détermination de la surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique mesurée par la méthode du bleu de méthylène pour les charbons actifs issus d'écorces d'agrumes révèle une porosité bien développée, adaptée à l'adsorption de molécules telles que les colorants organiques ou les ions métalliques. En particulier, le charbon actif issu d'écorces d'orange présente une surface spécifique de $365,685 \text{ m}^2/\text{g}$, indiquant une porosité modérée. [2] De son côté, le charbon actif issu d'écorces de citron affiche une surface spécifique plus élevée, de $505,848 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui témoigne d'un développement plus important de la structure de ce matériau et typique aux matériaux obtenus par traitement thermique simple sans activation chimique. [3]

III.3.4. Préparation des adsorbats

Dans cette partie, on prépare la solution mère de chaque composant utilisé dans cette étude : le fer ferrique présent dans le médicament SELOFERFOL et l'azorubine contenue dans le sirop Salbutamol SAIDAL, ainsi que les solutions filles à différentes concentrations.

III.3.4.1 Préparation de la solution mère du comprimé

Au départ, 1 gramme de comprimés SELOFERFOL, contenant des ions ferreux (Fe^{2+}) responsables de la coloration brun-rougeâtre, a été broyé et dissous dans 1 litre d'eau distillée. La solution a été agitée magnétiquement pendant 30 minutes pour assurer une bonne dissolution.

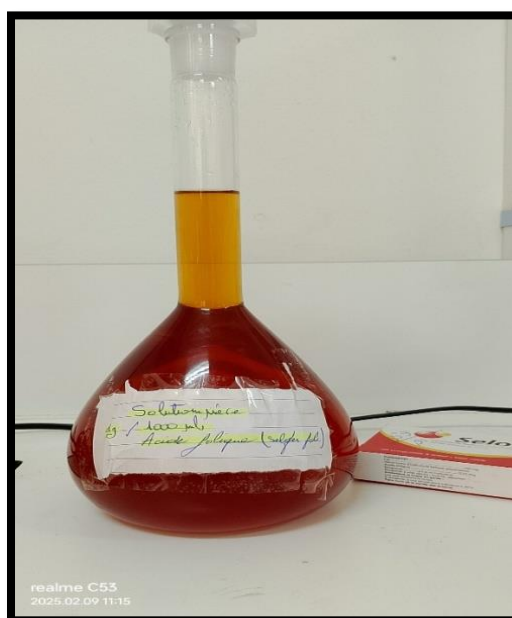


Figure III-9: : La solution mère contenant du comprimé SELOFERFOL

Chapitre III : Partie expérimentale

III.3.4.2. Préparation de la solution mère du sirop

Une masse de 73 grammes du sirop Salbutamol SAIDAL, contenant le colorant azoïque rouge azorubine, a été diluée dans 1 litre d'eau distillée. La solution a été agitée magnétiquement pendant 30 minutes pour homogénéisation.

III.3.5. Préparation des solutions filles

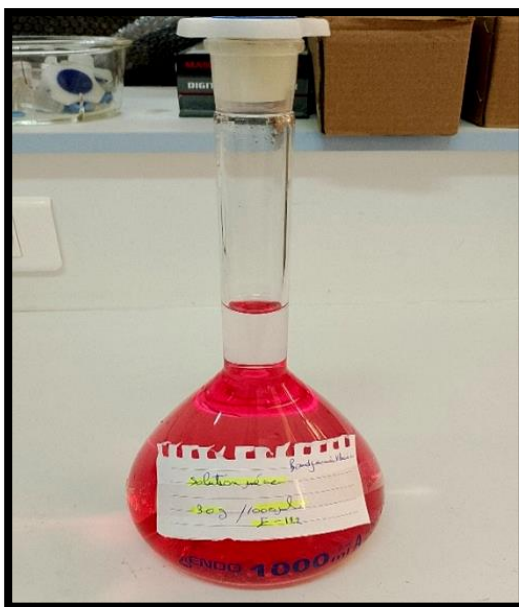


Figure III-10: : La solution du sirop qui contient le colorant azorubine.

Des volumes appropriés de la solution mère de chaque composant, ayant une concentration connue, sont prélevés puis dilués avec de l'eau distillée pour obtenir 100 ml de solutions filles aux concentrations souhaitées.

III.3.5.1. Préparation des solutions filles du comprimé

À partir de la solution mère de SELOFERFOL, des solutions filles ont été préparées à des concentrations de 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L. Chaque solution a été agitée pendant quelques minutes pour assurer une homogénéité parfaite. Des échantillons de 5 ml ont été prélevés pour mesurer le pH à température ambiante. Les résultats sont reportés dans le **tableau III.2**.



Figure III-11: : Les solutions filles du comprimé

Tableau III.2 : Les mesures du pH des solutions filles du comprimé SELOFER FOL.

V (ml)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
C (g/ml)	5	10	15	20	25	30
Ph	9,88	9,56	9,12	8,95	8,14	8,28

III.3.5.1.1. La courbe d'étalonnage du fer ferrique

La courbe d'étalonnage illustre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration des ions ferreux (Fe^{2+}), extraits des comprimés SELOFERFOL. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à la longueur d'onde optimale déterminée expérimentalement. Les résultats obtenus montrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration en Fe^{2+} , avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.994$).

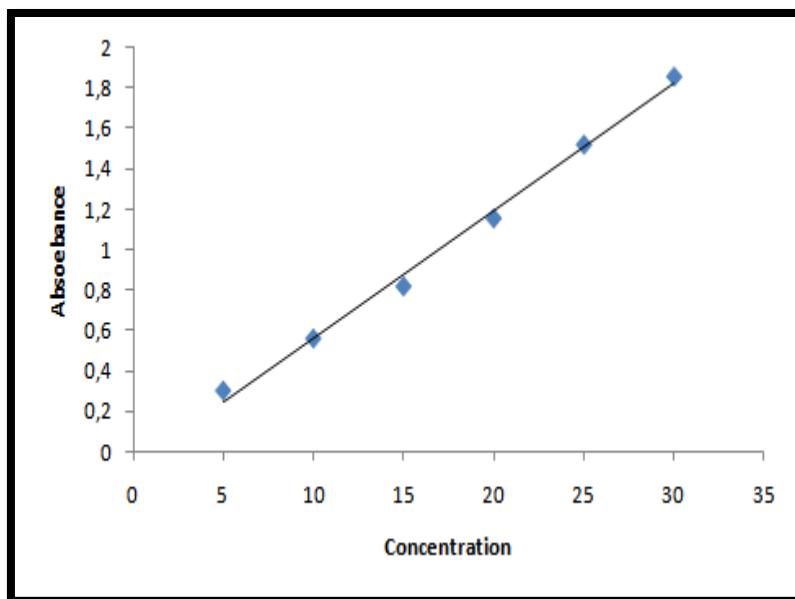


Figure III-12 : Courbe d'étalonnage du comprimé qui contient fer ferrique.

III.3.5.1.2. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{\max} du fer ferrique

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique des ions Fe^{2+} , une solution à 1,5 g/mL a été soumise à un balayage UV-Visible entre 0 et 700 nm. Le spectre montre une bande d'absorption maximale à $\lambda_{\max} = 343$ nm. [4,5]

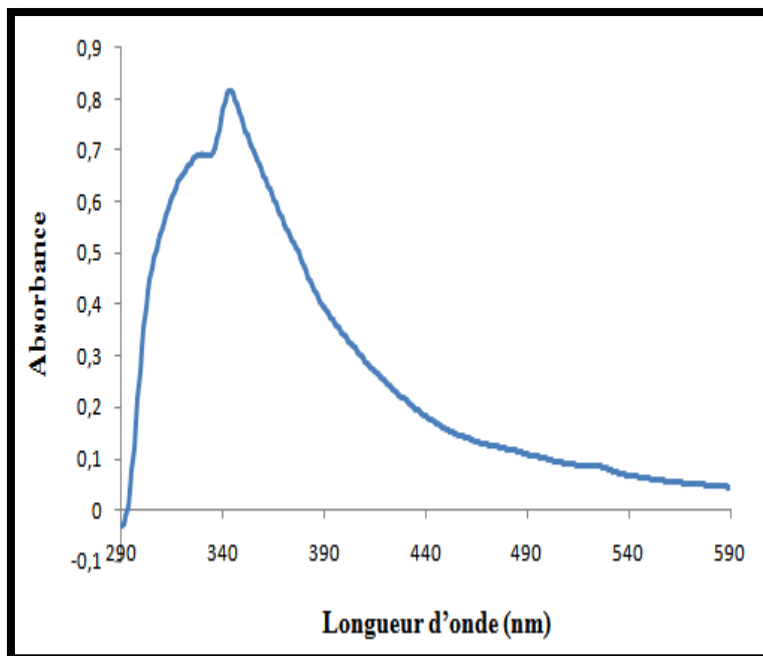


Figure III-13 : Courbe de la longueur d'onde du fer ferrique

III.3.5.2. Préparation des solutions filles du colorant azorubine

Chapitre III : Partie expérimentale

De même, à partir de la solution mère du sirop Salbutamol SAIDAL contenant l'azorubine, des solutions filles ont été diluées à des concentrations similaires (5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L). Un échantillonnage de 5 ml a également été réalisé pour la mesure du pH. Les résultats sont indiqués dans le **tableau III.3**.

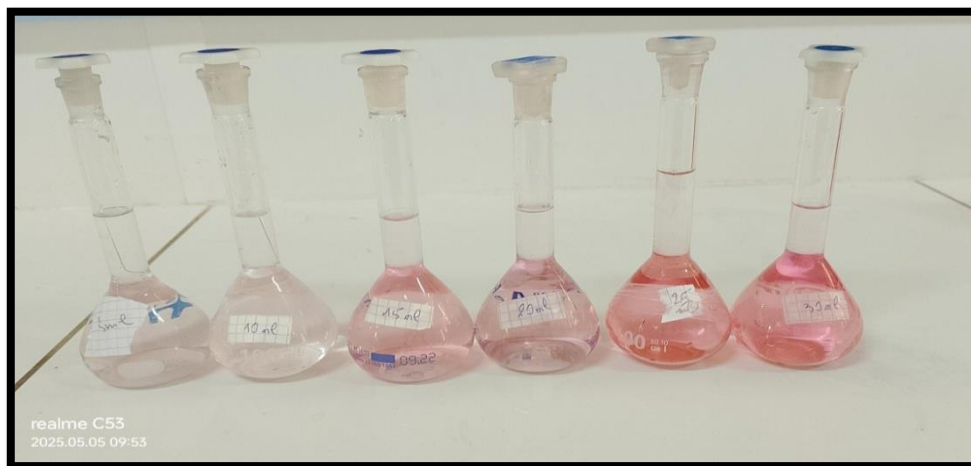


Figure III-14: Les solutions filles du sirop sirop du Salbutamol SAIDAL.

Tableau III.8: Les mesures du pH des solutions filles du sirop sirop du Salbutamol SAIDAL.

V (ml)	6,6	13,3	20	26,6	33,3	40
C (g/ml)	05	10	15	20	25	30
PH	4,15	3,92	4,04	3,55	3,51	3,21

III.3.5.2.1. Courbe d'étalonnage du colorant azorubine

La courbe d'étalonnage de l'azorubine, colorant azoïque extrait du sirop Salbutamol SAIDAL, a été obtenue en mesurant l'absorbance à différentes concentrations (5 à 30 mg/L). La courbe montre une bonne linéarité entre la concentration et l'absorbance ($R^2 = 0.993$).

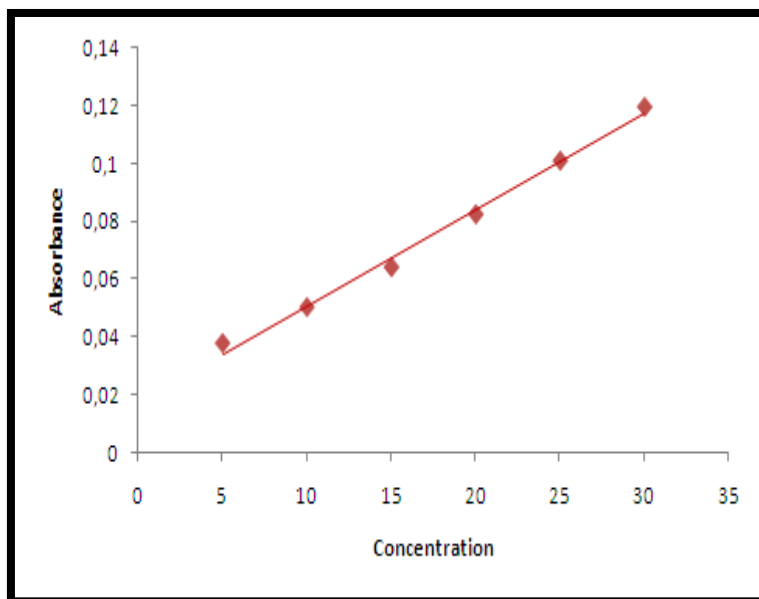


Figure III-15: Courbe d'étalonnage de sirop du Salbutamol SAIDAL.

III.3.5.2.2. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{\max} du colorant azorubine.

Une solution de 20 g/mL d'azorubine a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Le balayage spectral entre 400 et 600 nm a révélé un maximum d'absorption à $\lambda_{\max} = 533$ nm. [6,7]

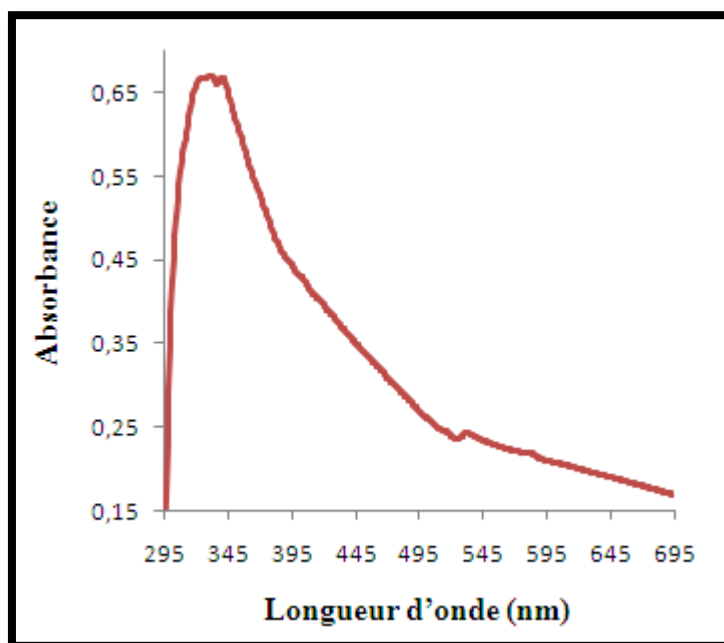


Figure III-16: Courbe de la longueur d'onde du colorant azorubine

III.4. Calcul de la quantité adsorbée

Chapitre III : Partie expérimentale

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée, exprimée en (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant, est donnée par l'équation suivante :

$$qt = \frac{(C_0 - C_t) \cdot v}{m} \quad (\text{III.2})$$

- **qt (mg/g)** : Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t,
- **C₀ (mg/l)** : Concentration initiale,
- **C_t (mg)** : Concentration à l'instant t,
- **V (L)** : Volume de l'adsorbat,
- **m (g)** : Masse de l'adsorbat.

III.5. Calcul du taux d'élimination du colorant

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité de colorant adsorbée à un instant (t) donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

C₀ (mg/l) : Concentration initiale de la solution en colorant,

C_t (mg) : Concentration de la solution colorant à l'instant t.

III.6. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus, accompagnés de leur interprétation. Nous analyserons également les différents facteurs influençant le processus d'adsorption des deux adsorbats, ainsi que la validation des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption appliqués.

III.6.1. Les tests d'évaluation de l'adsorption des adsorbats étudiés sur CAEC et CAEO

Le protocole expérimental de dégradation de deux composés colorés — l'un de teinte brun-rougeâtre et l'autre de couleur rouge azorubine — s'est déroulé comme suit : deux solutions filles de 100 mL ont été préparées à partir de deux formes pharmaceutiques, à des concentrations de 15 mg/L pour le comprimé et de 20 mg/L pour le sirop. Deux types de biosorbants, constitués de charbon actif élaboré à partir d'écorces d'orange et de citron, ont été évalués. Ces biosorbants ont été ajoutés aux solutions à des masses de 0,4 g, 0,55 g et 0,7 g pour le premier médicament, et de 0,05 g, 0,1 g et 0,2 g pour le second.

Chapitre III : Partie expérimentale

On met le mélange sous agitation pendant 1 heure, En mesurant le pH de la solution chaque pendant 5 minutes. Après filtration, les échantillons sont soumis à une centrifugeuse réglée à 30 tr/min pendant une durée de 10 min.

III.6.1.1. Calcul de la quantité adsorbée du comprimé

Les résultats de l'évaluation de l'adsorption du premier médicament sur les deux matériaux, pour chaque masse utilisée, sont présentés dans les **tableaux III.4, III.5, III.6, III.7, III.8 et III.9.**

Tableau III.9: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe⁺² par 0,4g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0692	0.0681	0.0673	0.0667	0.0651	0.0644
Ct (mg/l)	1.0179	1.001	0.989	0.980	0.956	0.946
qt (mg//g)	34.955	34.997	35.027	35.05	35.11	35.135
R%	93.214	93.326	93.406	93.46	93.362	93.693

Tableau III . 10: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe⁺² par 0,55g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0476	0.0464	0.0452	0.0445	0.0443	0.0436
Ct (mg/l)	0.695	0.677	0.659	0.649	0.646	0.635
qt (mg//g)	26.009	26.041	26.074	26.092	26.098	26.118
R%	95.366	95.486	95.606	95.673	95.693	95.766

Tableau III. 11: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe⁺² par 0,7g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0122	0.0118	0.0106	0.0099	0.0091	0.0080
Ct (mg/l)	0.1671	0.1611	0.1432	0.1328	0.1208	0.1044
qt (mg//g)	21.189	21.198	21.224	21.238	21.256	21.279
R%	98.886	98.926	99.045	99.114	99.194	99.304

Tableau III.12: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe⁺² par 0,4g de CAEC.

Chapitre III : Partie expérimentale

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0820	0.0803	0.0781	0.0779	0.0771	0.0764
Ct (mg/l)	1.208	1.179	1.150	1.147	1.135	1.125
qt (mg//g)	34.48	34.552	34.625	34.632	34.662	34.687
R%	91.946	92.14	92.333	92.353	92.433	92.50

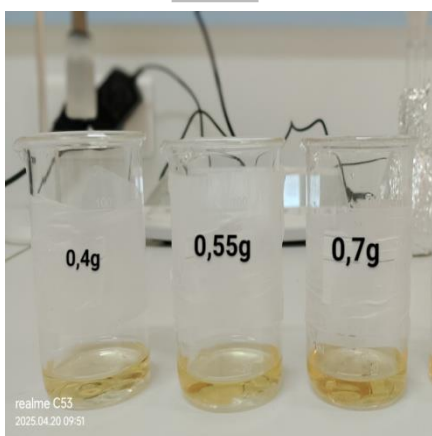
Tableau III. 13: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe²⁺ par 0,55g de CAEO.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0666	0.0656	0.0648	0.0637	0.0632	0.0625
Ct (mg/l)	0.979	0.964	0.952	0.935	0.928	0.917
qt (mg//g)	25.492	25.52	25.541	25.572	25.585	25.605
R%	93.473	93.573	93.653	93.766	93.813	93.886

Tableau 14: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du Fe²⁺ par 0,7g de CAEO.

T (min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0291	0.0273	0.0263	0.0255	0.0251	0.0203
Ct (mg/l)	0.419	0.392	0.377	0.365	0.359	0.358
qt (mg//g)	20.83	20.868	20.89	20.907	20.915	20.917
R%	97.206	97.386	97.486	97.566	97.606	97.613

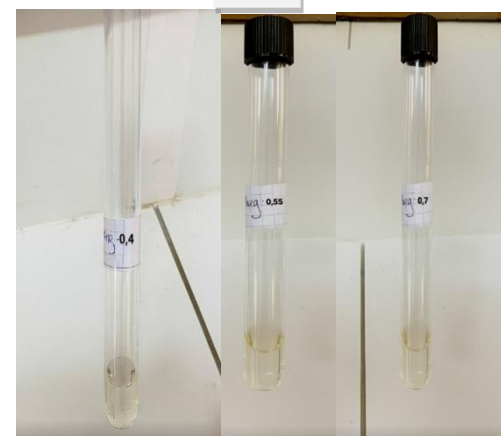
A



B



C



Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III-17: a) Solution fille à concentrations 15 g/L avec l'adsorbant, b) Adsorption du fer ferrique par le charbon actif issu d'écorces de citron, c) Adsorption du fer ferrique par le charbon actif issu d'écorces d'orange.

III.6.1.2. Calcul de la quantité adsorbée du sirop

Les tableaux III.10 à III.15 présentent les résultats de l'évaluation de l'adsorption du deuxième médicament sur les deux adsorbants, en fonction des différentes masses utilisées.

Tableau III.15: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05 g de CAEO.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.1220	0.1206	0.1196	0.1183	0.1173	0.1164
Ct (mg/l)	5.444	5.366	5.311	5.238	5.183	5.133
qt (mg//g)	29.112	29.268	29.378	29.524	29.634	29.734
R%	72.78	73.17	73.445	73.81	74.085	74.335

Tableau III.16: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05 g de CAEO.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0847	0.0834	0.0823	0.0815	0.0802	0.0794
Ct (mg/l)	3.372	3.30	3.238	3.194	3.122	3.077
qt (mg//g)	16.628	16.70	16.762	16.806	16.878	16.923
R%	83.138	83.50	83.81	84.03	84.39	84.615

Tableau III .17: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination de sirop de colorant rouge azorubine par 0,2g de CAEO.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0531	0.0525	0.0501	0.0494	0.0486	0.0478
Ct (mg/l)	1.616	1.583	1.45	1.411	1.366	1.322
qt (mg//g)	9.192	9.208	9.275	9.294	9.317	9.339
R%	91.92	92.02	92.94	92.75	93.17	93.388

Chapitre III : Partie expérimentale

Tableau III.18: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,05g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.1023	0.1015	0.1009	0.0988	0.0971	0.0964
Ct (mg/l)	4.35	4.305	4.272	4.155	4.061	4.022
qt (mg//g)	31.30	31.39	31.456	31.69	31.878	31.956
R%	78.25	78.475	78.64	79.225	79.695	79.89

Tableau III.19: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination de sirop du colorant azoïque rouge azorubine par 0,1g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0663	0.0656	0.0640	0.0633	0.0626	0.0611
Ct (mg/l)	2.35	2.311	2.222	2.183	2.144	2.061
qt (mg//g)	17.65	17.689	17.778	17.817	17.856	17.939
R%	88.25	88.445	88.89	89.085	89.28	89.695

Tableau 20: Les calculs des quantités adsorbées et le rendement d'élimination du colorant rouge azorubine par 0,2g de CAEC.

T(min)	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.0490	0.0481	0.0476	0.0465	0.0456	0.0447
Ct (mg/l)	1.388	1.338	1.311	1.25	1.2	1.15
qt (mg//g)	9.306	9.331	9.344	9.375	9.40	9.425
R%	93.06	93.31	93.445	93.75	94.00	94.25



Figure III-18: a) Solution fille à concentrations 20 g/L, b) Adsorption du colorant azorubine sur le charbon actif issu d'écorces de citron, c) Adsorption du colorant azorubine sur le charbon actif issu d'écorces d'orange.

III.6.2. Influence des différents paramètres physico-chimique

Dans cette partie, nous analysons l'influence de plusieurs paramètres sur le processus d'adsorption, notamment, le temps de contact, le pH de la solution, et la masse de l'adsorbant.

III.6.2.1. Le temps de contact

Afin de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption des deux médicaments, nous avons choisi d'étudier l'influence du temps de contact comme premier paramètre. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.19, III.20, III.21, III.22.

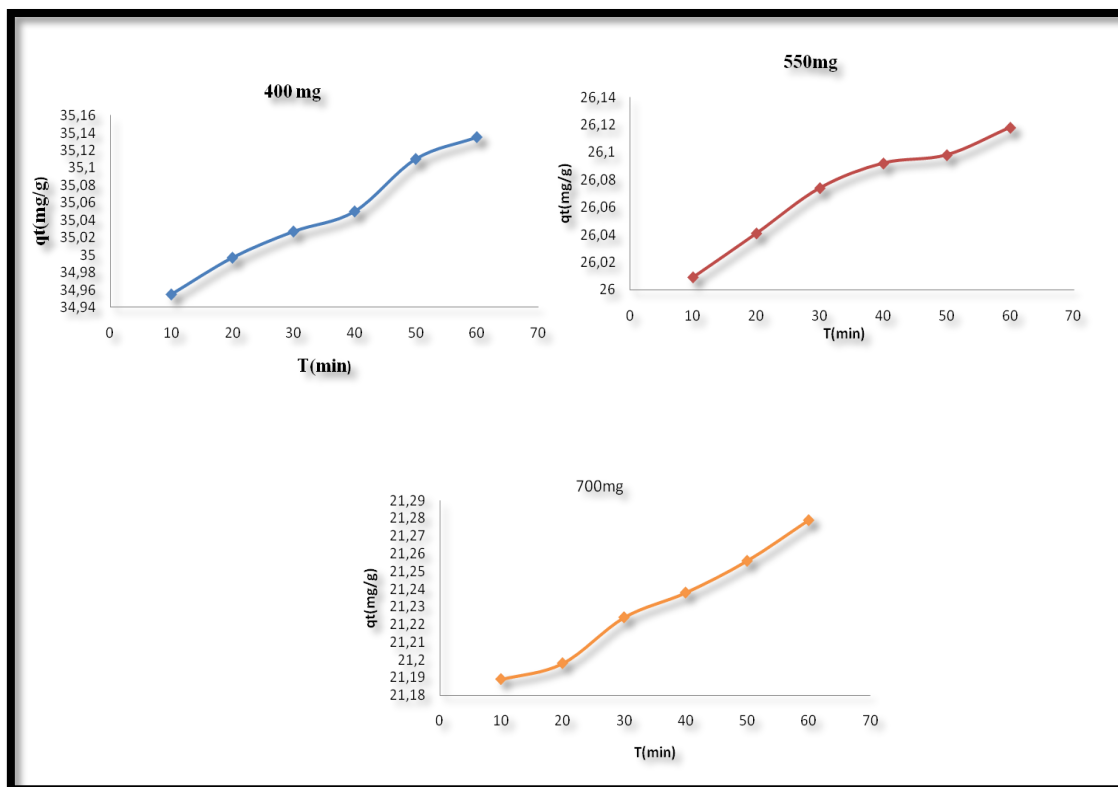


Figure III-19 : Effet du temps sur l'adsorption de fer ferrique par CAEC.

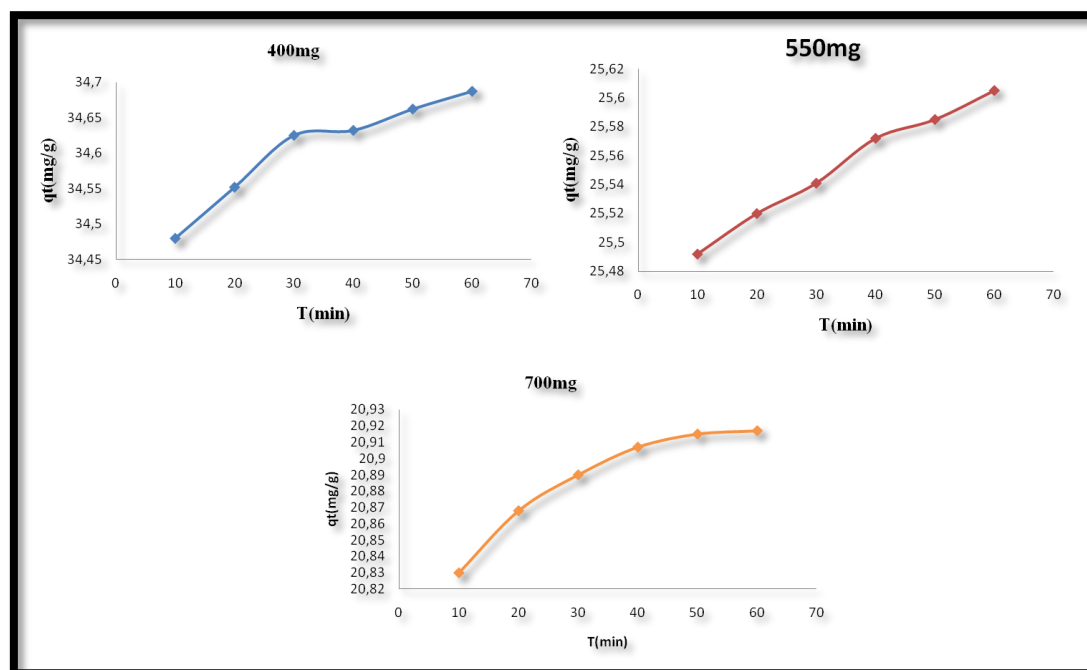


Figure III-20: Effet du temps sur l'adsorption de fer ferrique par CAEO.

Selon les figures III.19, III.20, on observe que la quantité de médicament de fer ferrique adsorbée augmente progressivement avec le temps pour atteindre un maximum à 60 minutes. En utilisant les

Chapitre III : Partie expérimentale

pelures de citron comme adsorbant, les quantités adsorbées enregistrées pour les masses de 400, 550 et 700 mg sont de 35.135 mg/g, 26.118 mg/g et 21.279mg/g respectivement.

De même, la quantité de médicament de fer ferrique adsorbée suit une évolution similaire, avec une augmentation jusqu'à un maximum également atteint à 60 minutes. . En utilisant de les pelures d'orange comme adsorbant .Pour ce médicament, les quantités adsorbées sont de 34.687 mg/g pour une masse de 400 mg, 25.605 mg/g pour 550 mg, et 20.917mg/g pour 700 mg.

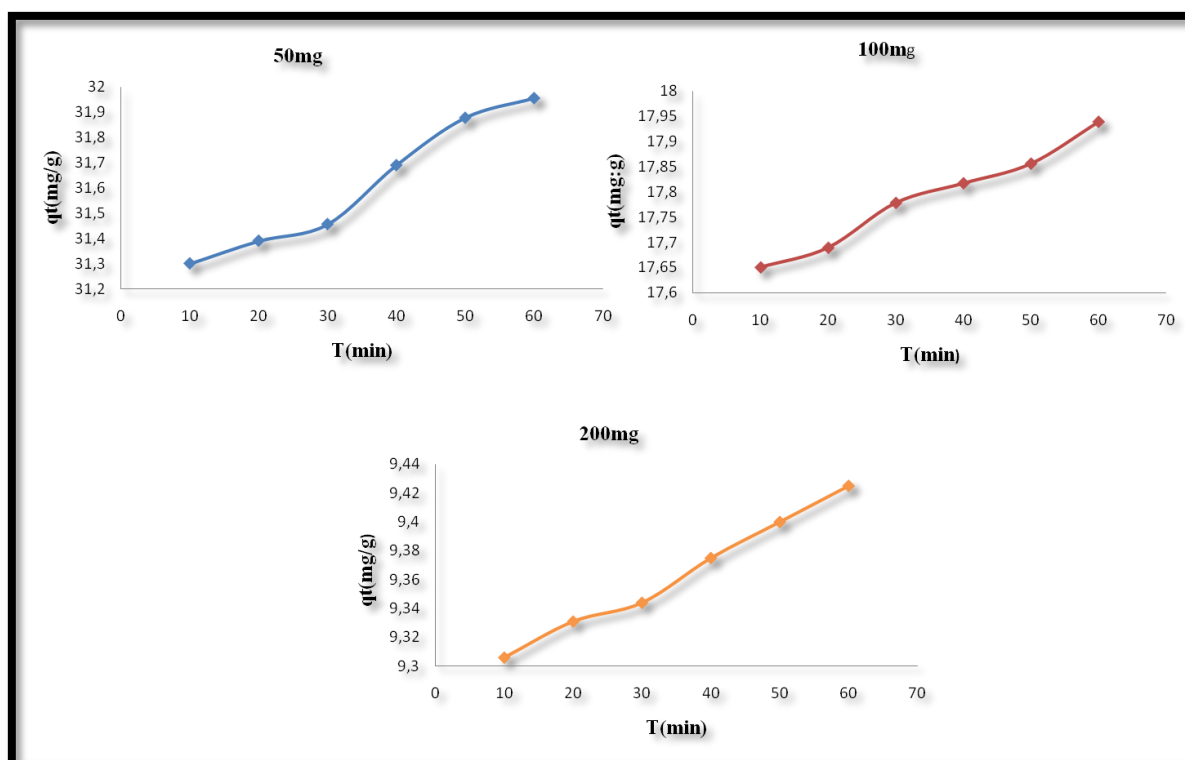


Figure III-21 : Effet du temps sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.

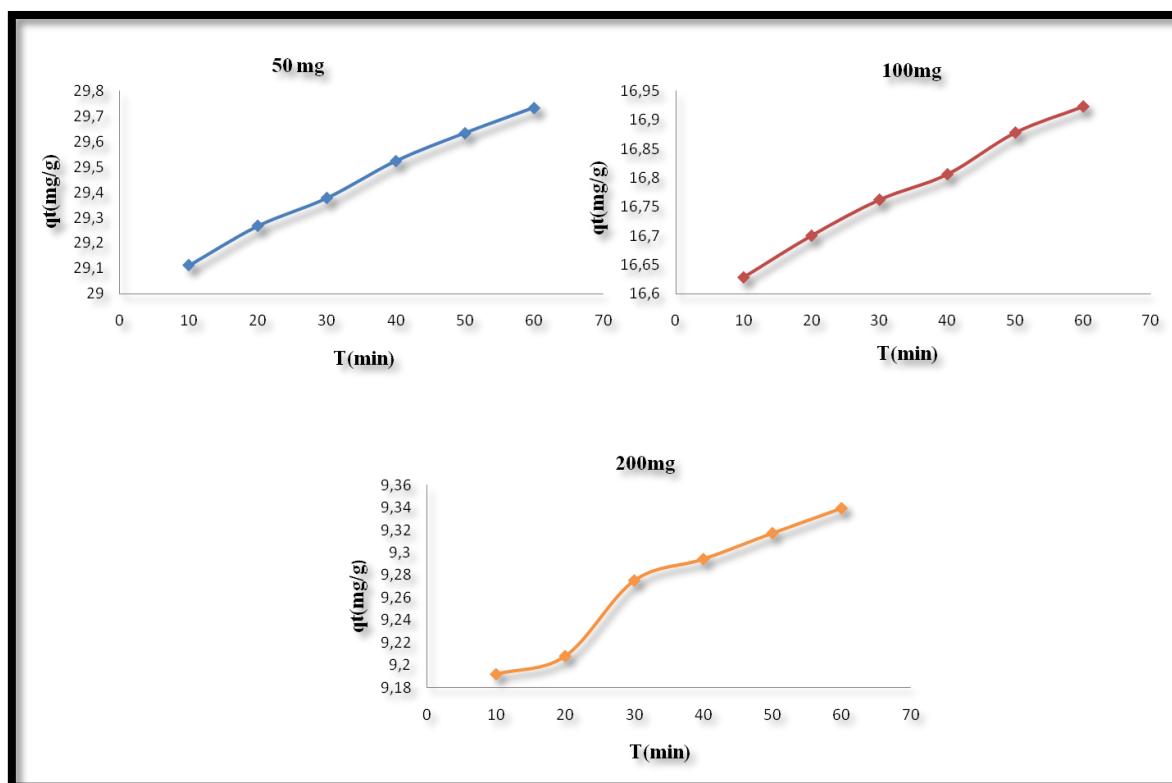


Figure III-22: Effet du temps sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

Selon les figures III.21, III.22, il est évident que la quantité de médicament du colorant azorubine absorbée augmente avec le temps, atteignant un maximum au temps enregistré à 60 minutes. Pour notre médicament, lorsque nous avons utilisé les pelures de citron avec des masses de 50, 100 et 200 mg, on a enregistré la quantité adsorbée qui correspond à 31.956, 17.939 et 9.425 mg/g respectivement. Et même avec le deuxième adsorbant l'orange. Il est clair que la quantité de médicament du colorant azorubine absorbée croît avec le temps, atteignant son maximum à 60 minutes. Pour notre colorant, la quantité absorbée était de 29.734 mg/g pour une masse de 50 mg, de 16.923 mg/g pour une masse de 100 mg et de 9.339 mg/g pour une masse de 200 mg.

III.6.2.2. Effet de la masse de matériau

L'influence de la masse de l'adsorbant a été évaluée en traçant les courbes du rendement d'adsorption (R%) en fonction du temps (t, en minutes). Les résultats correspondants sont présentés dans les figures suivantes.

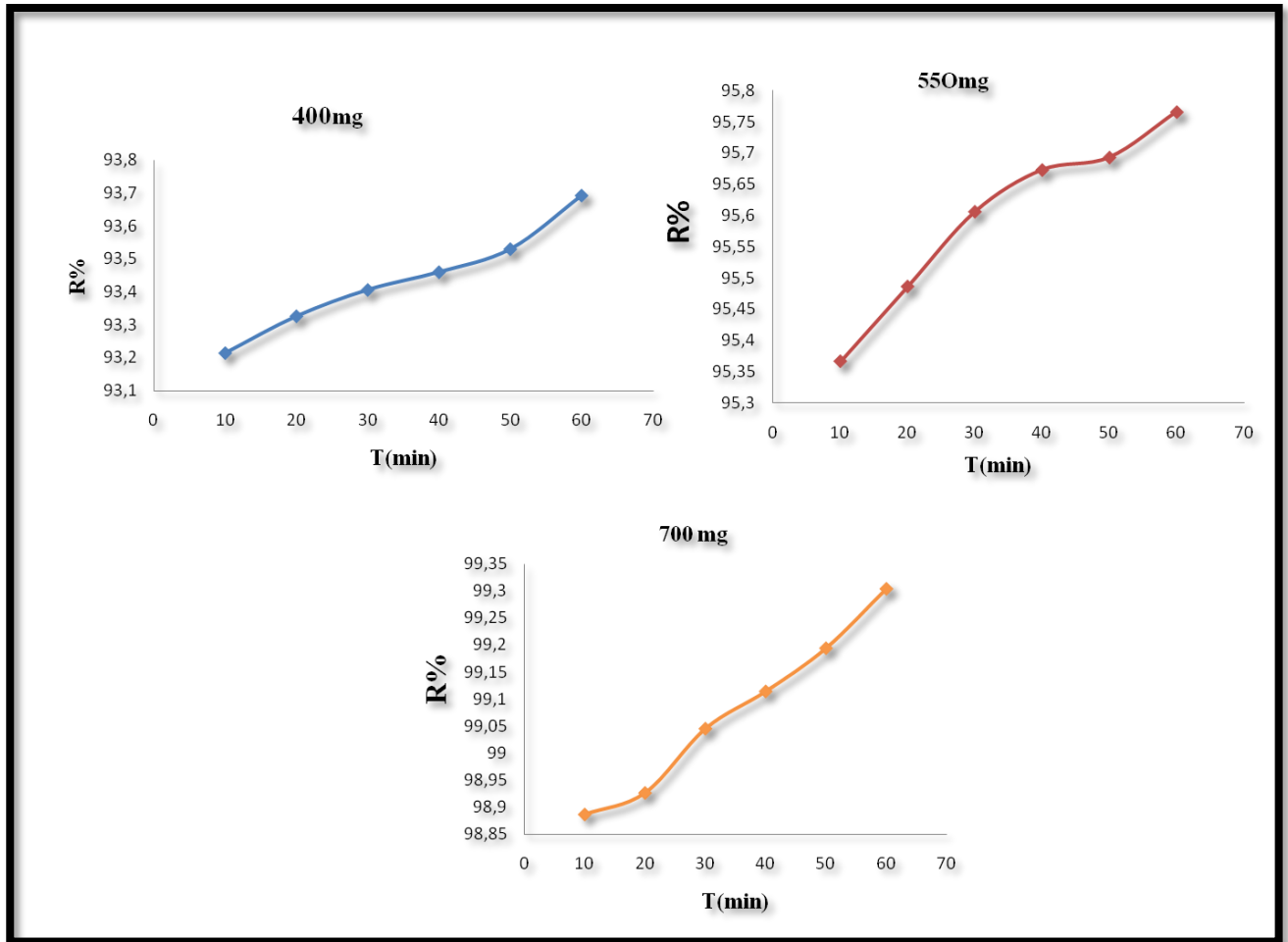


Figure III-23: Effet de masse sur l'adsorption du fer ferrique par CAEC.

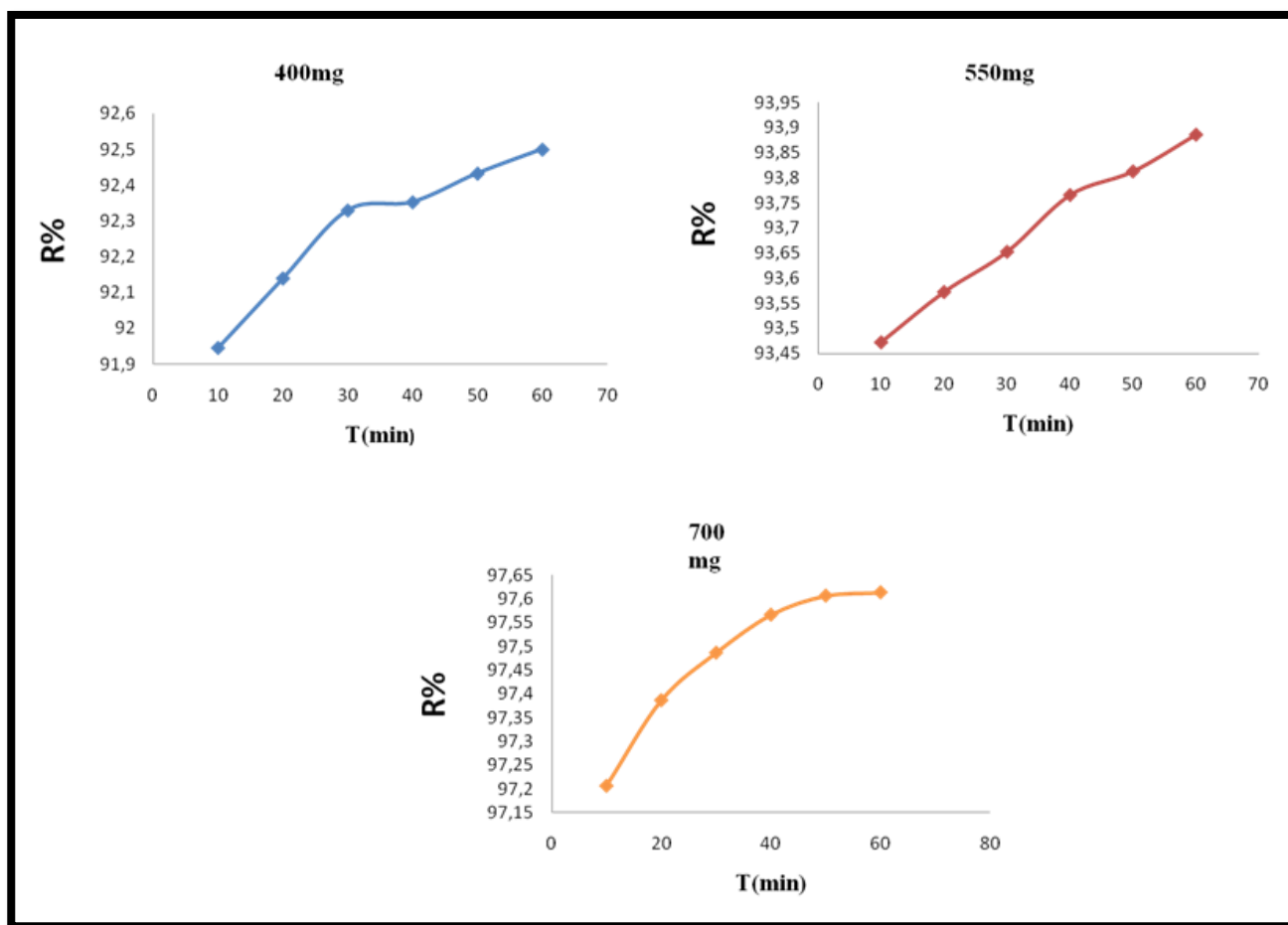


Figure III-24: Effet de masse contact sur l'adsorption du fer ferrique par CAEO.

D'après les figures III.23, III.24, les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation de rendement avec le temps, et le pic d'efficacité a été enregistré à 60 minutes pour les deux adsorbants utilisés, le citron et l'orange. Pour le citron, les taux de rendement étaient de 93.693% avec une masse de 400 mg, de 95.766% avec une masse de 550 mg, et de 99.304% avec une masse de 700mg. En ce qui concerne l'adsorbant orange, les taux de rendement étaient de 92.50% avec une masse de 400 mg de 93.886% avec une masse de 550 mg, et de 97.613% avec une masse de 700 mg. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la masse utilisée entraîne une amélioration significative de rendement pour les deux adsorbants.

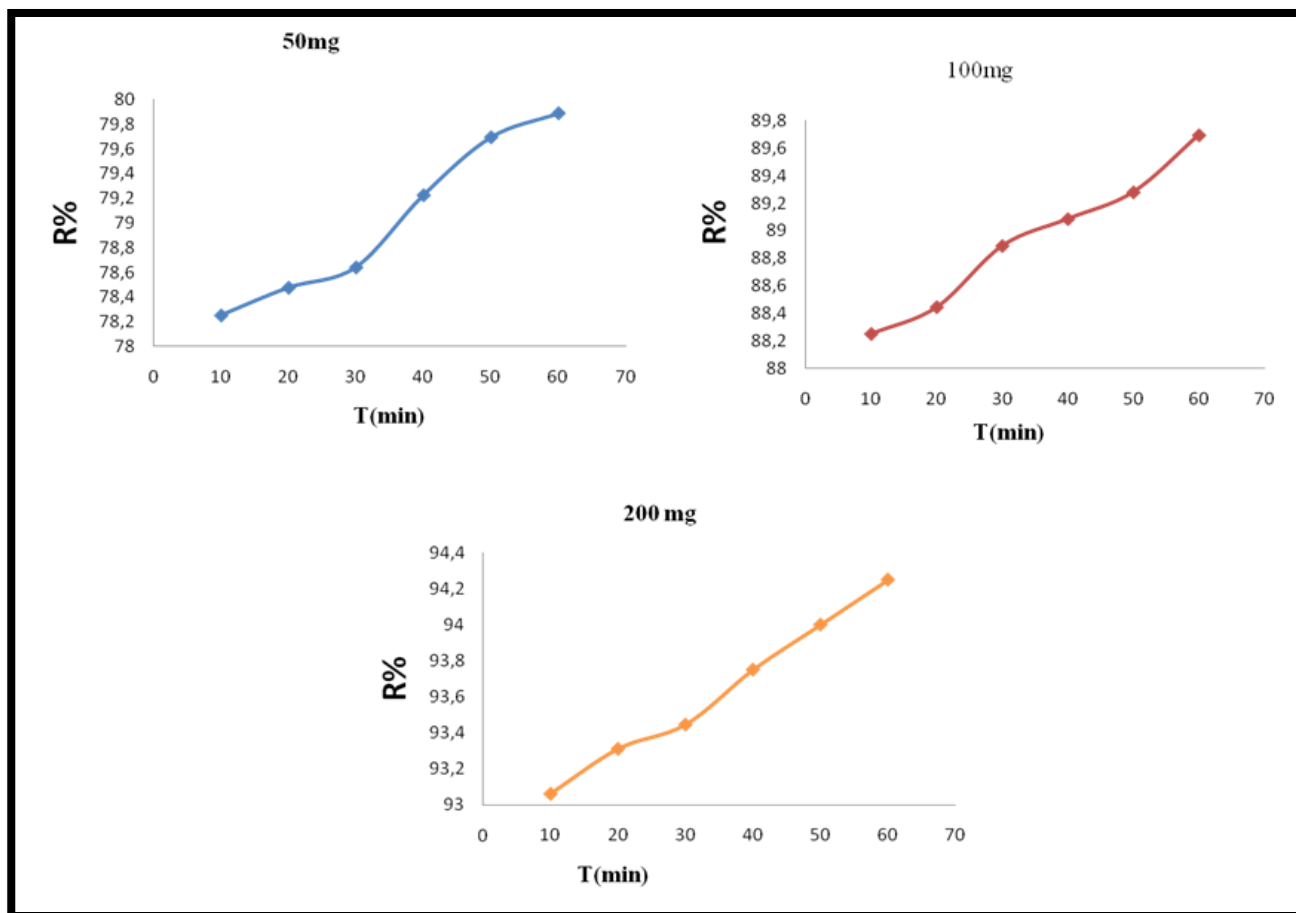


Figure III-25: Effet de masse sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.

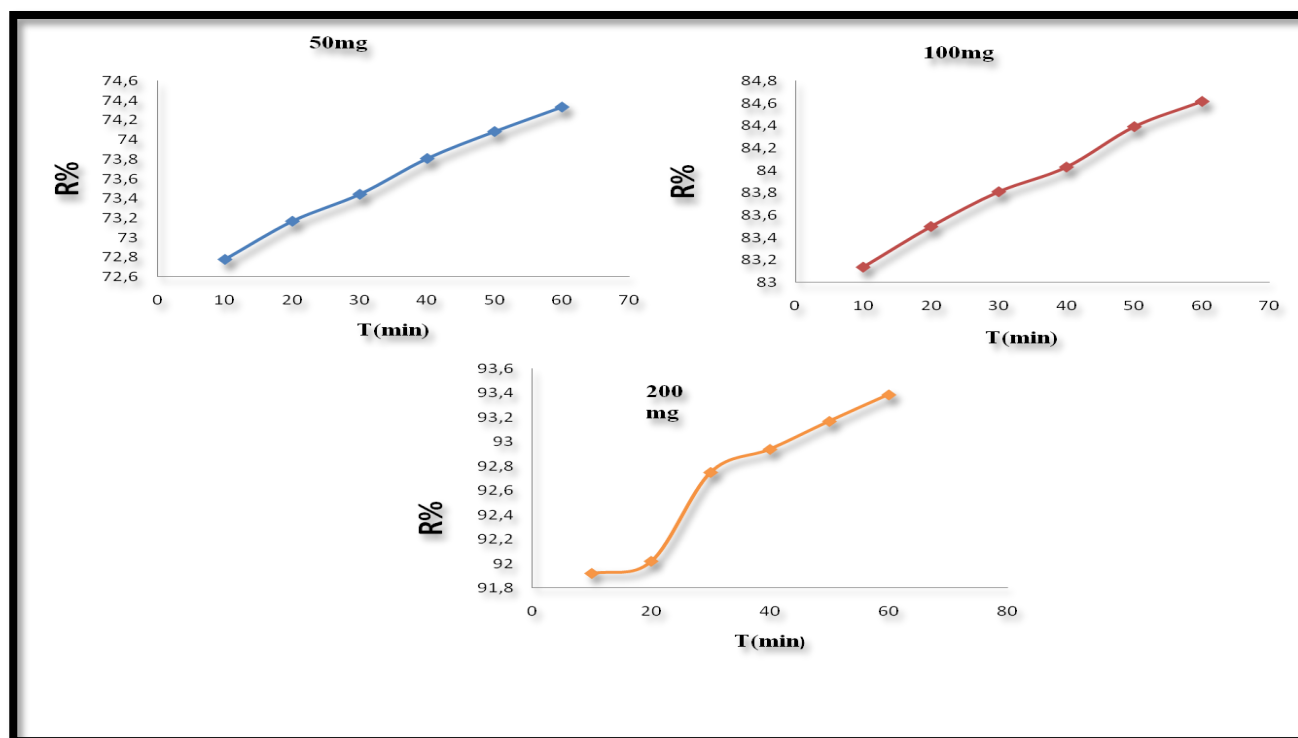


Figure III-26: Effet de masse sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

Les figures III.25, III.26, illustrent clairement l'évolution du rendement en fonction du temps pour les deux biosorbants étudiés : le citron et l'orange. Dans les deux cas, on observe une augmentation notable du rendement avec le temps, atteignant un maximum à 60 minutes. Ce comportement peut être attribué à la disponibilité initiale de nombreux sites actifs sur la surface des adsorbants, facilitant ainsi l'adsorption des polluants.

Concernant l'adsorbant à base de citron, les taux de rendement augmentent avec la masse utilisée, passant de 79.89 % pour 50 mg à 94.25 % pour 200 mg. Cette tendance indique que l'augmentation de la masse offre davantage de sites actifs, ce qui améliore l'efficacité du processus d'adsorption. Un comportement similaire est observé avec l'adsorbant à base d'orange : les rendements passent de 74.335% pour 50 mg à 93.388 % pour 200 mg.⁶⁷

III.6.2.3.Effet du pH

Une étude du pH a été effectuée pour connaître l'influence de ce paramètre sur l'élimination des deux adsorbats en présence des différentes masses du matériau utilisé comme adsorbant. Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes données par les figures **III.27, III.28, III.29, III.30.**

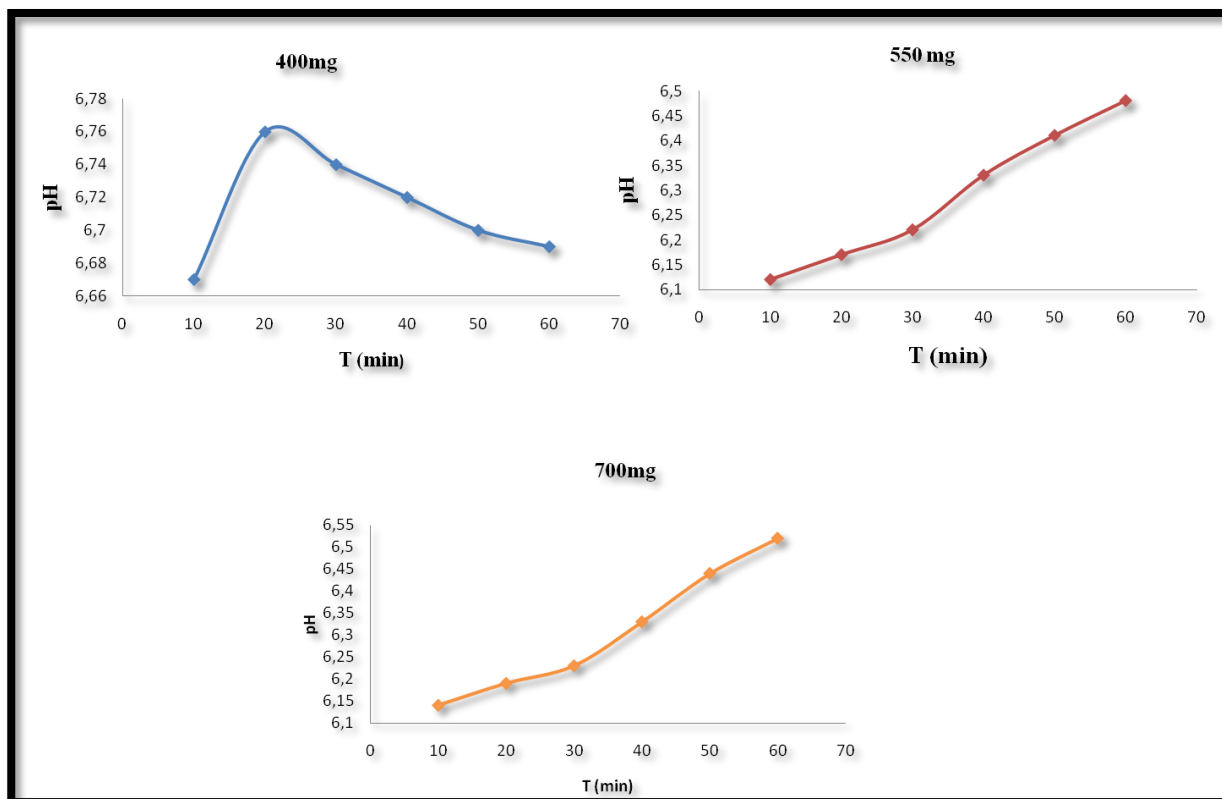
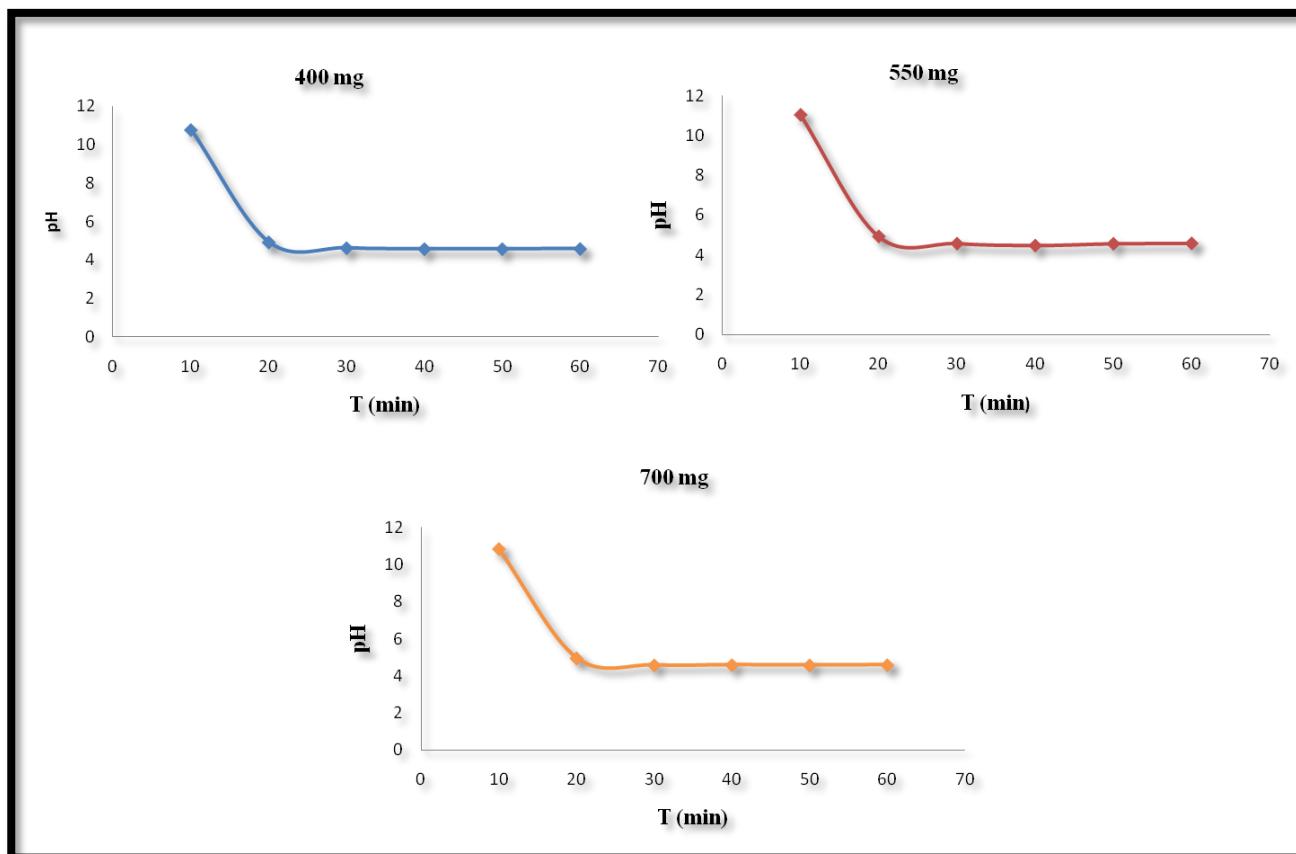


Figure III-27: Effet du pH sur l'adsorption du fer ferrique par CAEC.



Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III-28: Effet du pH sur l'adsorption du fer ferrique par CAEO.

À partir des figures III.27 et III.28, l'évolution du pH a été étudiée lors de l'utilisation de charbons actifs issus d'écorces de citron et d'orange, en fonction de la masse de l'adsorbant. Avec le charbon de citron, on observe une légère augmentation du pH vers un milieu légèrement basique, plus marquée à mesure que la masse augmente (400, 550, puis 700 mg), suivie d'une stabilisation, indiquant une influence modérée sur le pH.

En revanche, le charbon d'orange montre un comportement différent. Malgré un pH initial très basique (11,5 à 12), une chute rapide du pH est observée dans les 20 premières minutes, atteignant des valeurs acides (4 à 5), avant stabilisation. L'ampleur de cette chute dépend de la masse : plus la masse est élevée, moins la chute est marquée, et plus le pH d'équilibre reste élevé. Cela suggère une forte interaction initiale entre l'adsorbant et le milieu, particulièrement influente à faible masse.

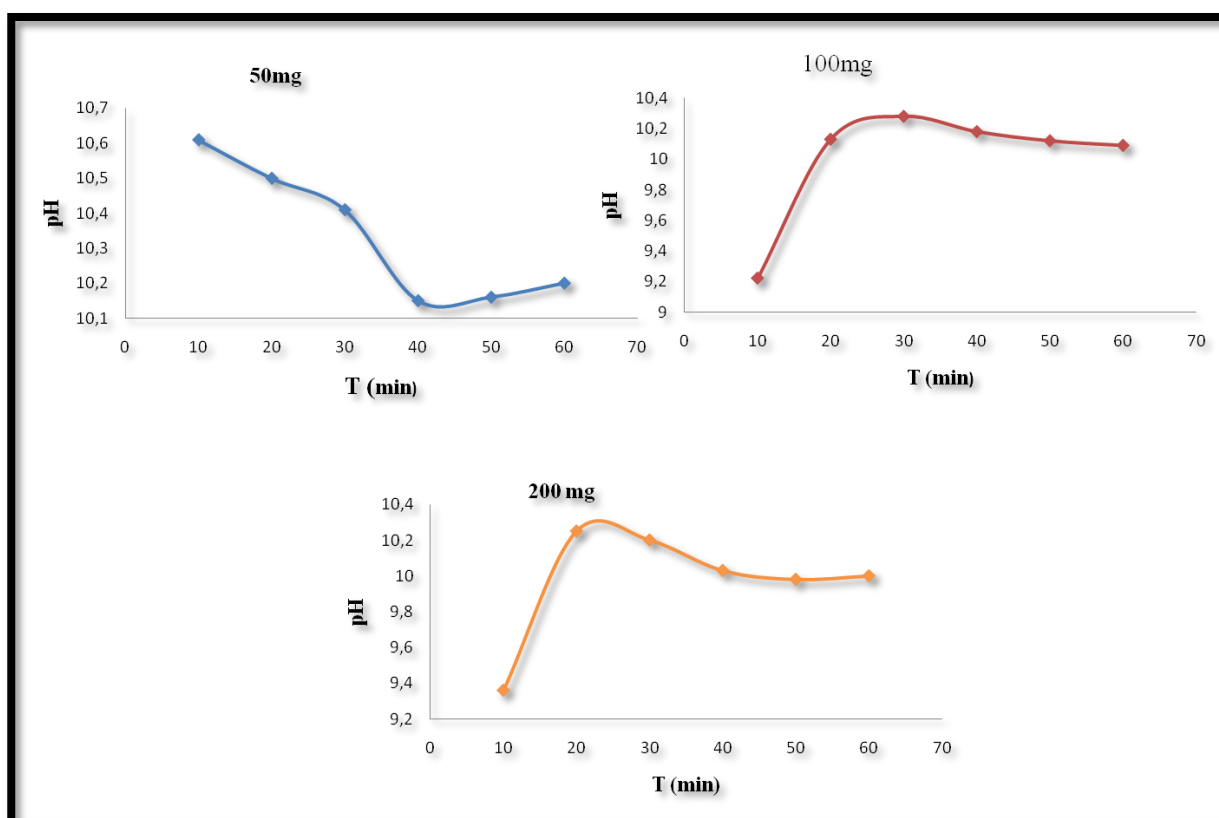


Figure III-29: Effet du pH sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEC.

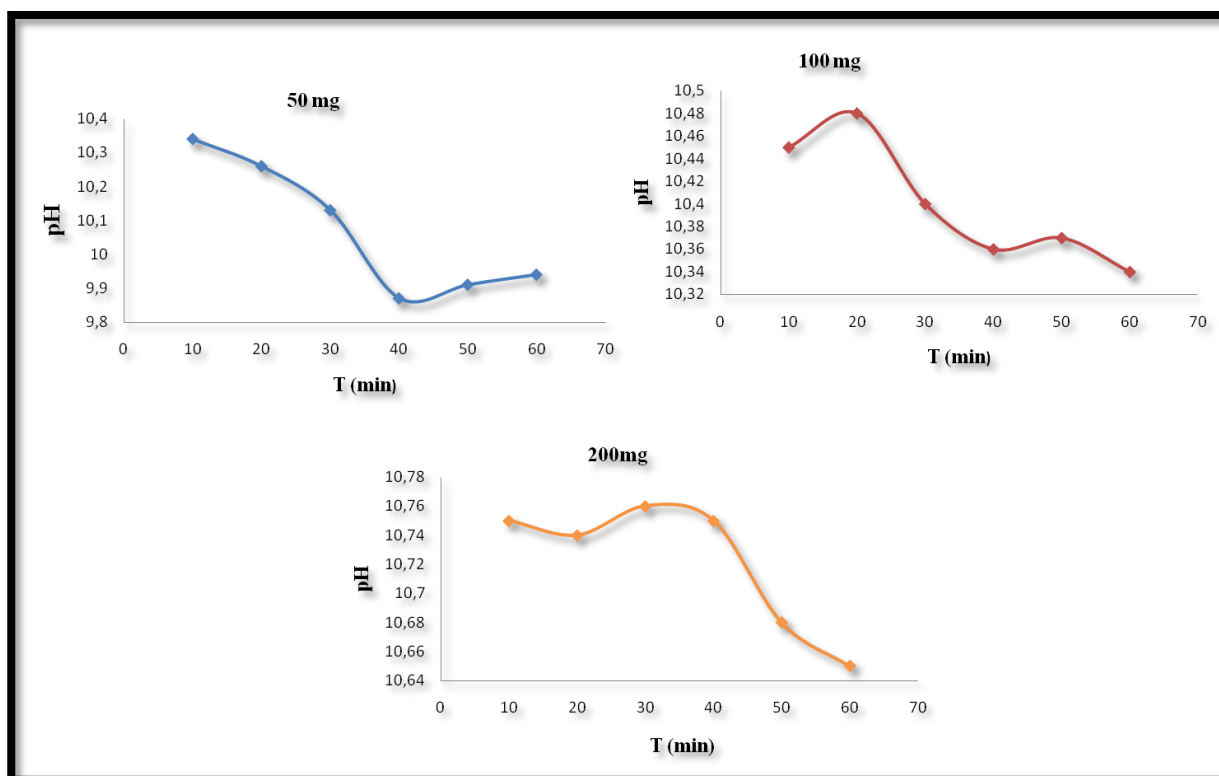


Figure III-30: Effet du pH sur l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

D'après les figures III.29 et III.30, l'évolution du pH en fonction de la masse d'adsorbant a été étudiée pour les charbons actifs issus d'écorces de citron et d'orange.

Pour le **charbon de citron**, à faible masse (50 mg), le pH diminue progressivement avant de se stabiliser. À 100 mg et 200 mg, une hausse initiale du pH est observée, atteignant un pic entre 20 et 30 minutes, suivie d'une diminution progressive vers une valeur stable.

Le **charbon d'orange** montre un comportement similaire : à 50 mg, le pH diminue avant de se stabiliser. Aux masses plus élevées (100 et 200 mg), une augmentation initiale du pH est suivie d'une baisse progressive, avec des pics de pH atteints respectivement plus tôt (10–20 min) et plus tard (30–40 min) selon la masse utilisée.

Ces tendances suggèrent que la masse de l'adsorbant influence significativement l'évolution du pH au cours du processus d'adsorption.

III.6.3. Étude de la modélisation cinétique de l'adsorption

Chapitre III : Partie expérimentale

Afin de déterminer la nature de la cinétique d'adsorption des systèmes étudiés, deux modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle cinétique du pseudo premier ordre et celui du pseudo deuxième ordre.

III.6.3.1. Modèle cinétique de premier ordre

La modélisation de la cinétique d'adsorption des deux composants **le fer ferrique et le colorant E122** en présence des deux adsorbants à l'aide de l'équation du pseudo-premier ordre est illustrée dans les figures III.31, III.32, III.33, III.34, III.35, III.36, III.37 et III.38, les calculs des paramètres des deux modèles sont présentés dans les tableaux III.16, III.17, III.18 et III.19.

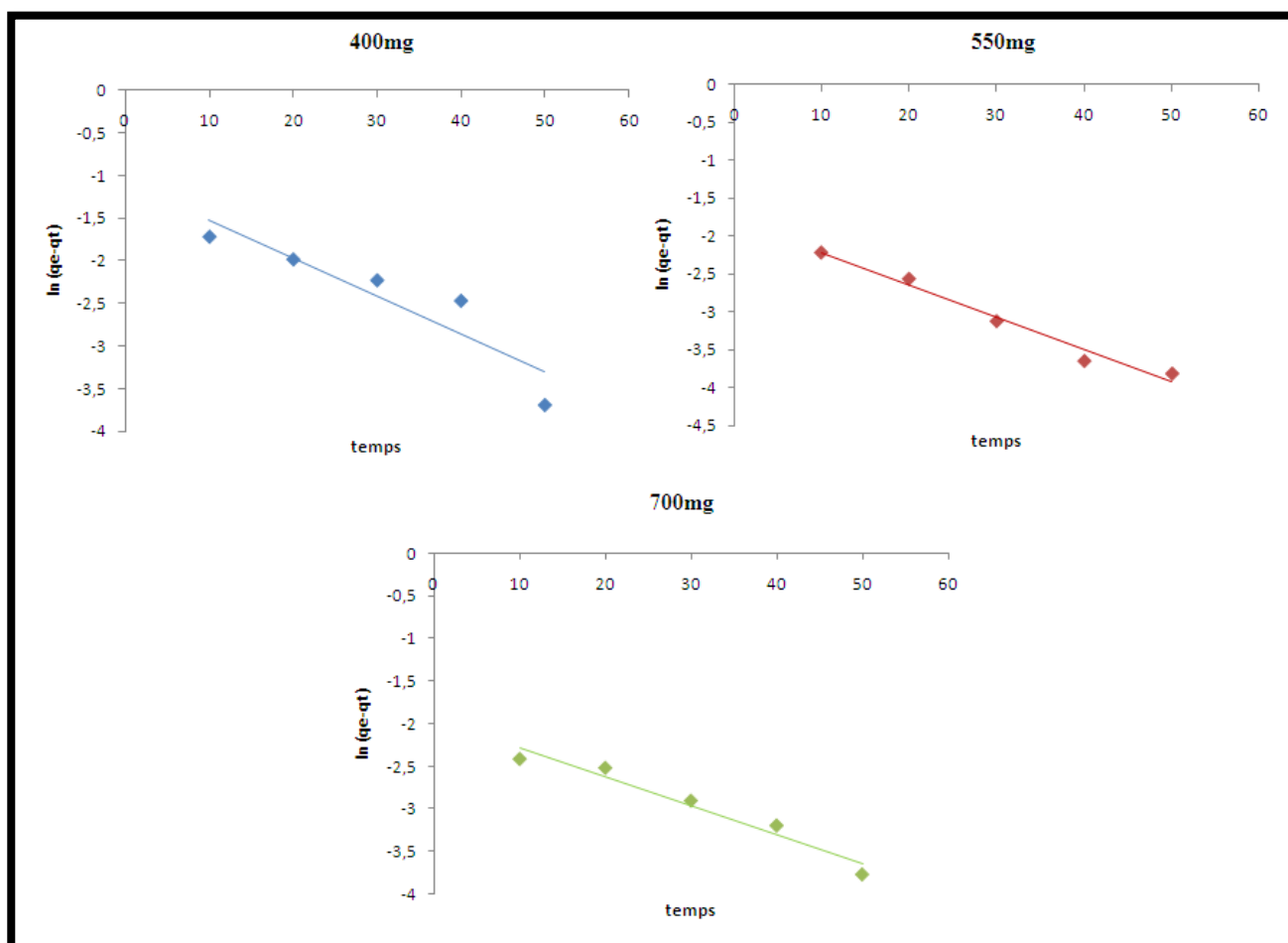


Figure III-31: Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEC – modèle du pseudo-premier-ordre.

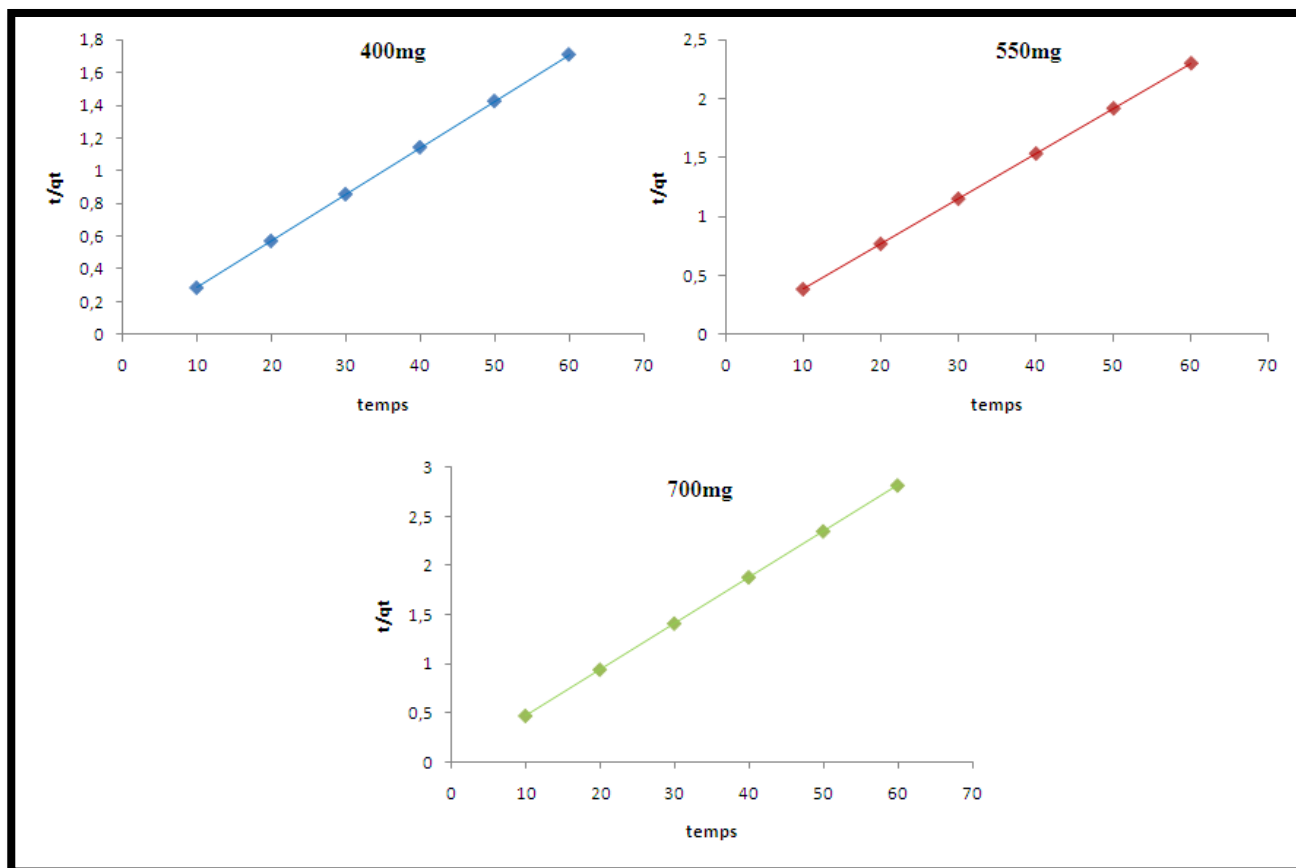


Figure III-32 Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEC– modèle du pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.21: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du fer ferrique en présence charbon actif à base citron.

médicament	masse	q_e (exp) mg g^{-1}	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q_e (cal)/ mg g^{-1}	$K_1 \text{min}^{-1}$	R^2	q_e (cal)/ mg g^{-1}	K_2/g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2
contenant du fer (Fe^{2+})	0,4	35.135	0.337	0.044	0.839	35.714	$6.261 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,55	26.118	0.167	0.042	0.976	26.315	$8.497 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,75	21.279	0.144	0.034	0.951	21.276	$8.581 \cdot 10^{-1}$	0.999

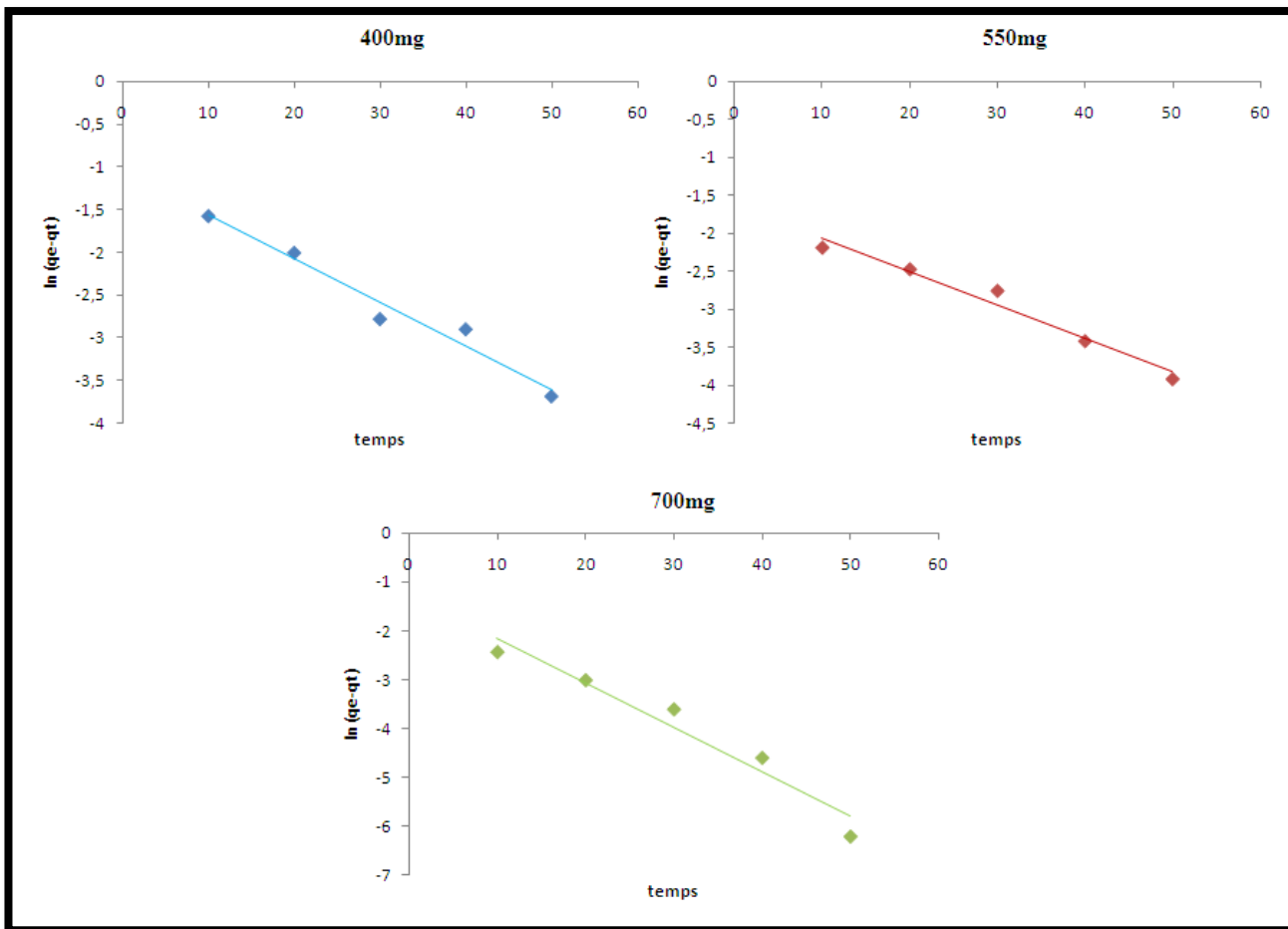


Figure III-33: Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer ferrique par CAEO– modèle du pseudo-premier ordre.

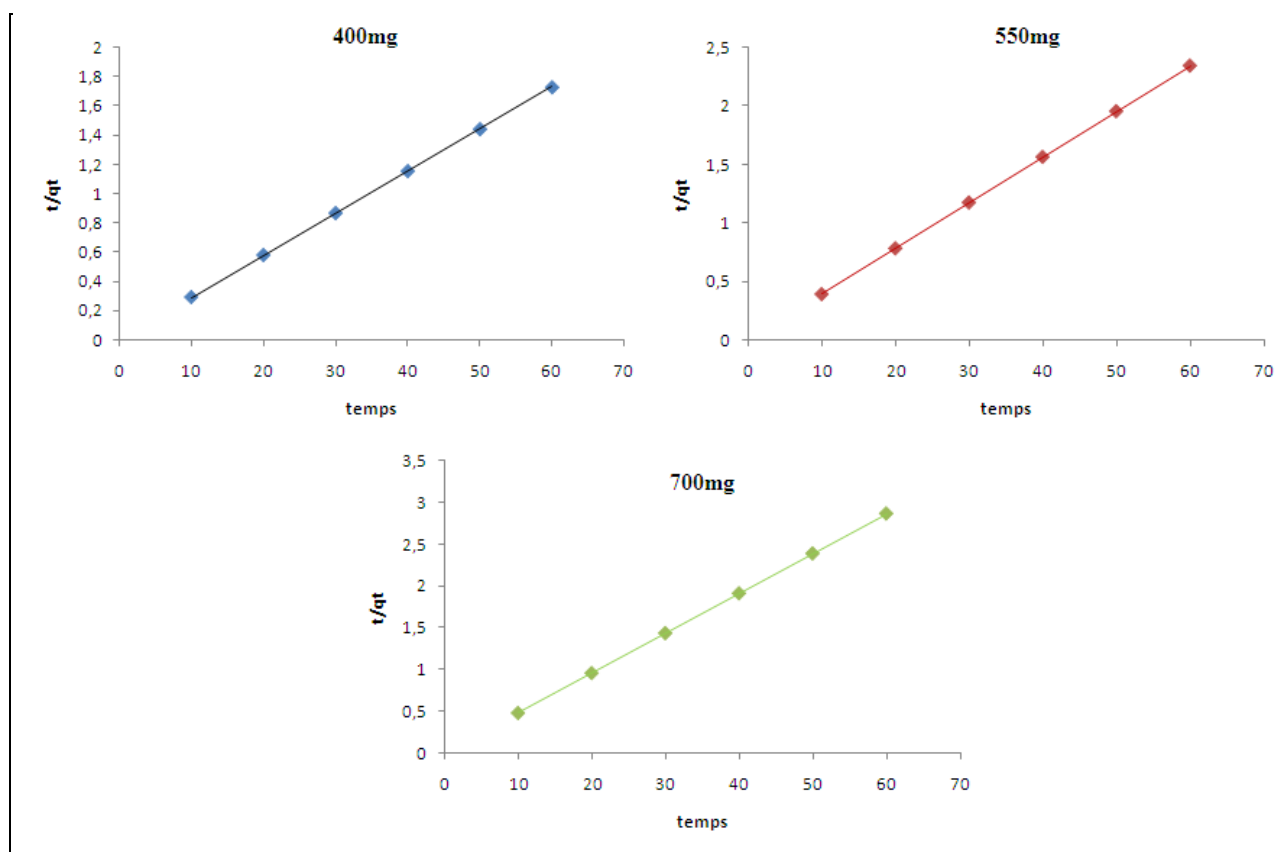


Figure III-34: Modélisation de la cinétique d’adsorption du fer ferrique par CAEO– modèle du pseudo-deuxième ordre.

Tableau 22: Constantes d’adsorption cinétique de deux modèles du fer ferrique en présence charbon actif à base orange.

médicament	masse	q_e (exp) mg g^{-1}	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q_e (cal)/ mg g^{-1}	$K_1 \text{min}^{-1}$	R^2	q_e (cal)/ mg g^{-1}	K_2/g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2
contenant du fer (Fe^{2+})	0,4	34.687	0.350	0.051	0.967	35.541	$6.261 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,55	25.605	0.197	0.044	0.969	25.641	$7.120 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,75	20.917	0.290	0.091	0.946	21.226	1.051	0.999

Chapitre III : Partie expérimentale

L'analyse des résultats présentés dans le tableau III.17 montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre du médicament à base de fer ferrique, calculée ($q_e(\text{cal})$) à partir du modèle cinétique du pseudo-second ordre, est très proche des valeurs expérimentales ($q_e(\text{exp})$) pour les deux biosorbants à base d'écorces d'orange et de citron. Cette bonne concordance indique que le modèle du pseudo-second ordre décrit de manière plus appropriée le processus d'adsorption observé.

En revanche, les valeurs de $q_e(\text{cal})$ issues du modèle du pseudo-premier ordre sont significativement inférieures aux données expérimentales, ce qui traduit une mauvaise adéquation de ce modèle avec les résultats expérimentaux. Cette différence suggère que le mécanisme d'adsorption ne suit pas une cinétique de type premier ordre.

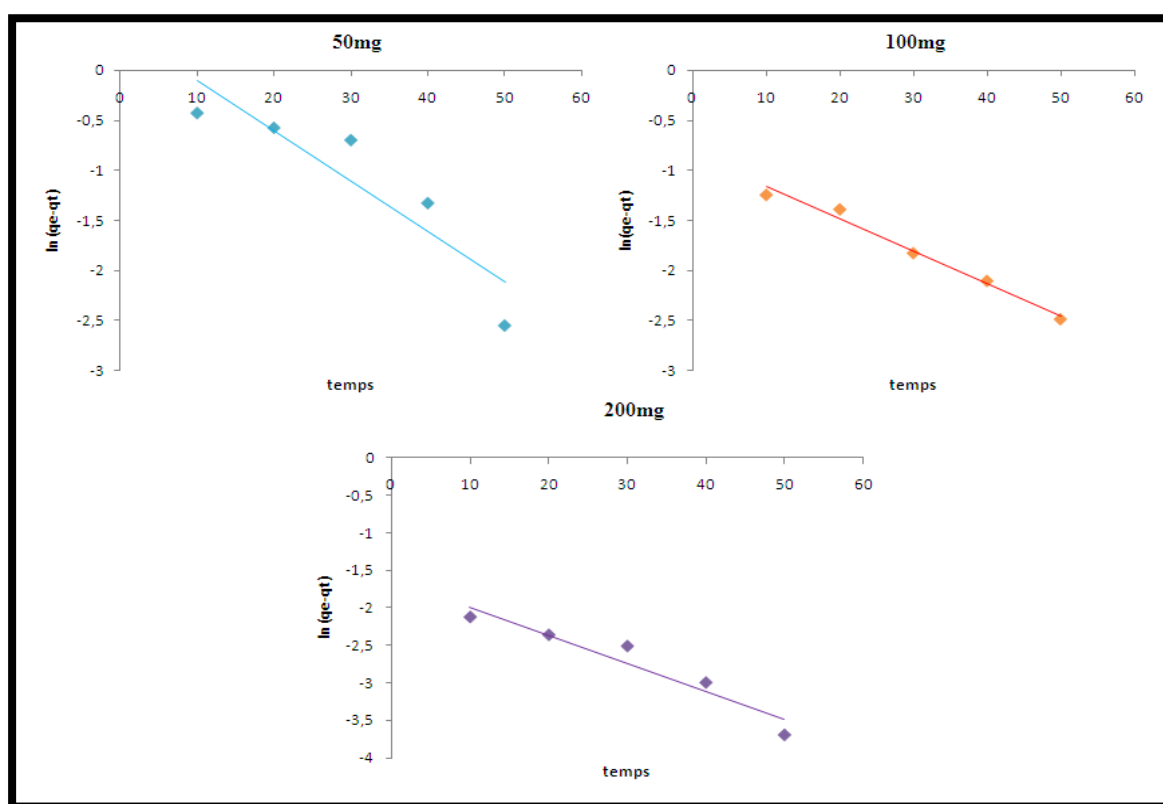


Figure III-35: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEC – modèle du pseudo-premier ordre.

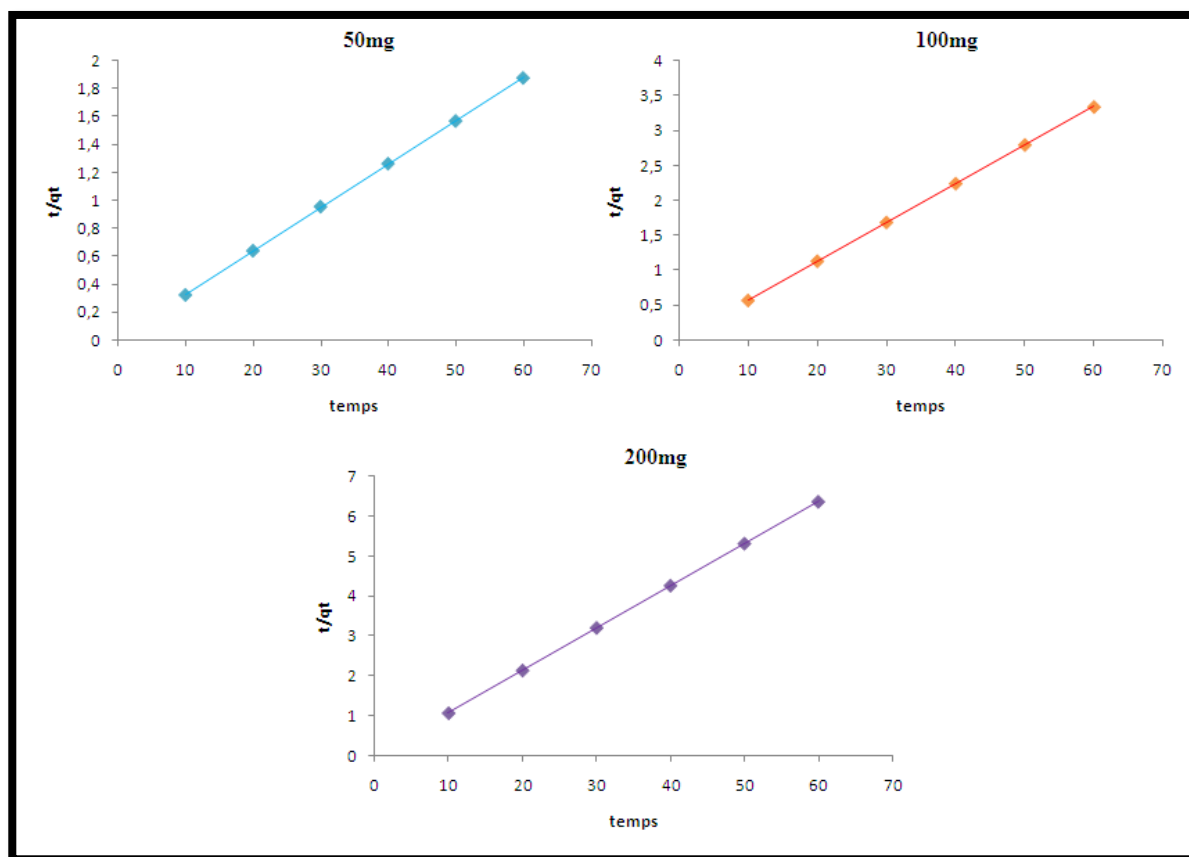


Figure III-36: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEC-modèle du pseudo-deuxième ordre.

Tableau III . 23: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du colorant azorubine en présence charbon actif à base citron.

médicament	masse	q_e (exp) mg g^{-1}	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q_e (cal)/ mg g^{-1}	$K_1 \text{min}^{-1}$	R^2	q_e (cal)/ mg g^{-1}	K_2/g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2
du colorant azorubine	0,05	31.956	1.479	0.050	0.820	32.258	$2.718 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,1	17.939	0.429	0.032	0.982	18.181	$4.348 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,2	9.425	0.199	0.037	0.918	9.523	$6.512 \cdot 10^{-1}$	0.999

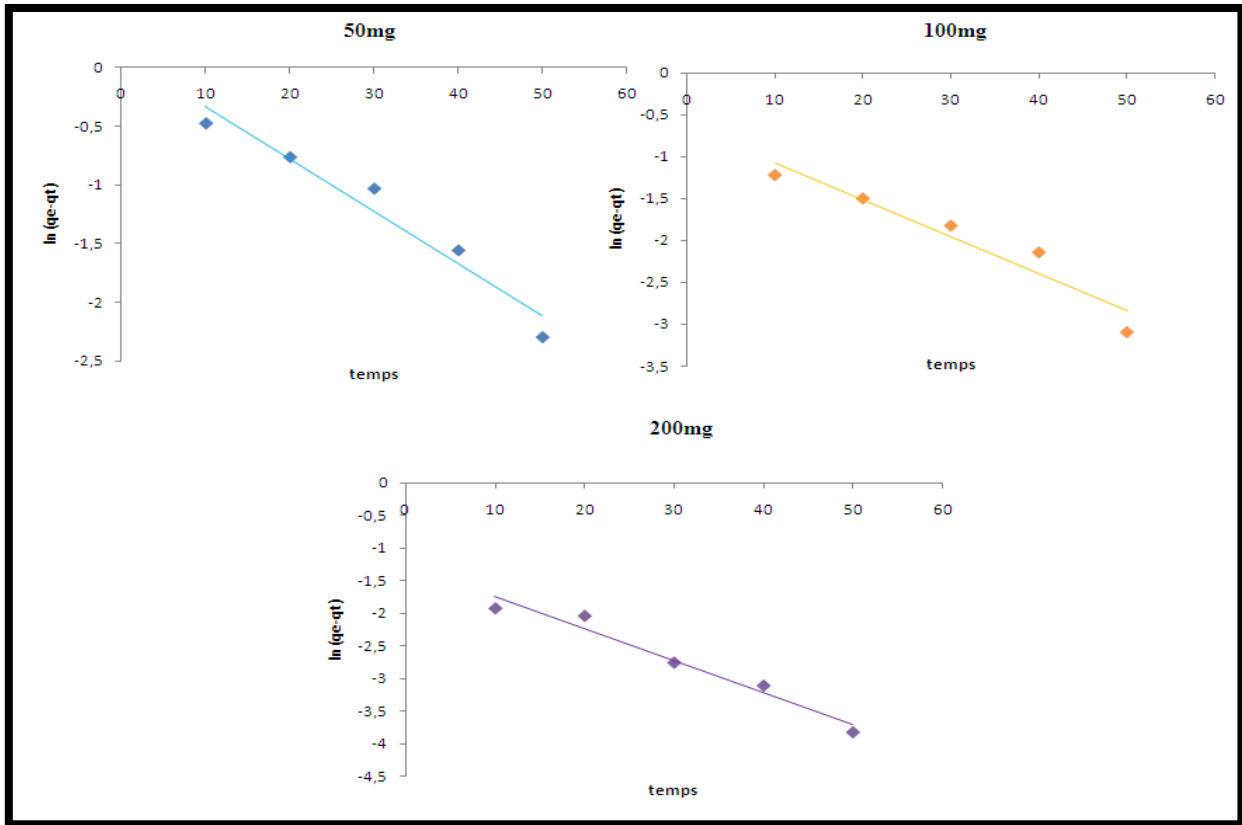


Figure III-37: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEO—modèle du pseudo-premier ordre.

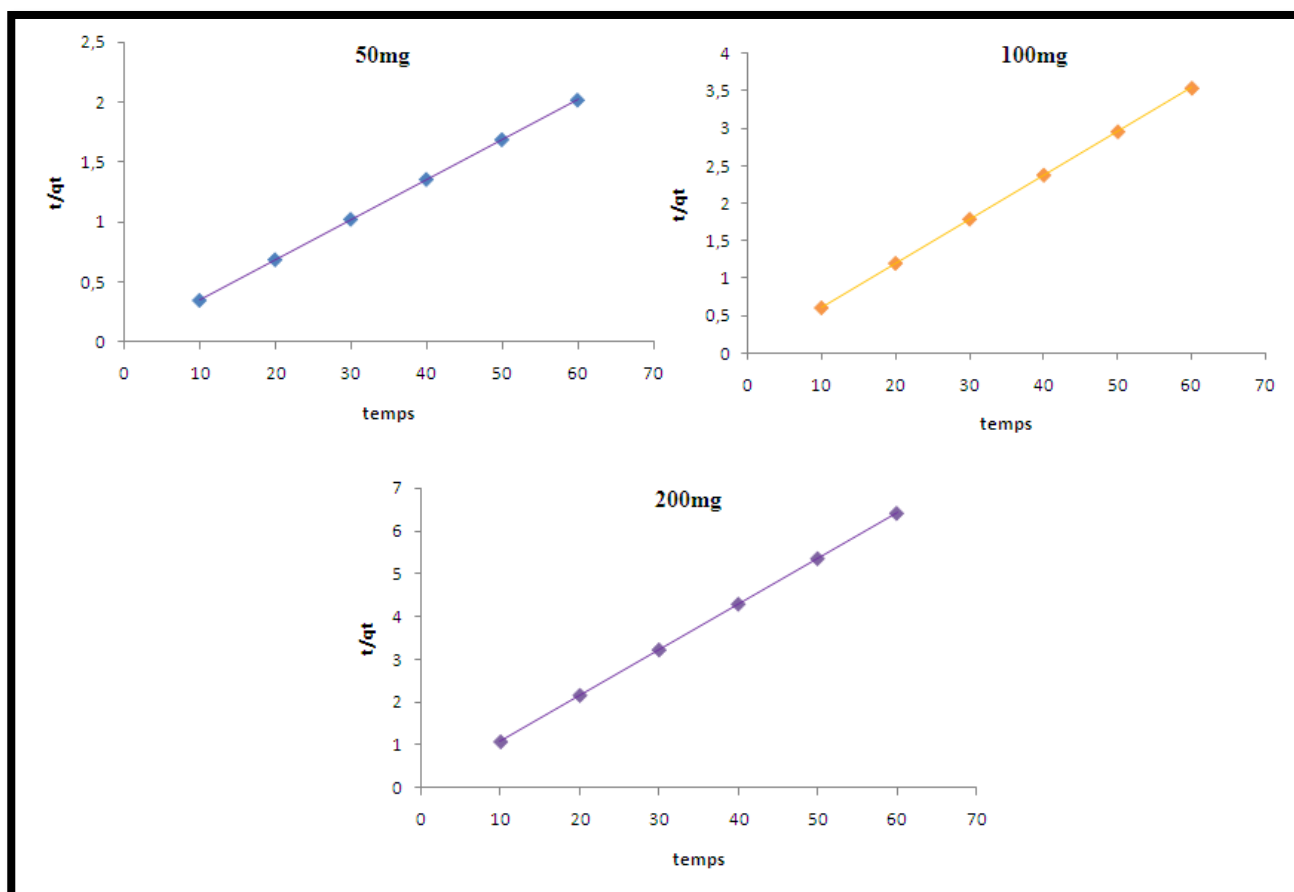


Figure III-38: Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant azorubine par CAEO—modèle du pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.24: Constantes d'adsorption cinétique de deux modèles du colorant azorubine en présence charbon actif à base orange.

médicament	masse	q_e (exp) mg g^{-1}	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			q_e (cal)/ mg g^{-1}	$K_1 \text{min}^{-1}$	R^2	q_e (cal)/ mg g^{-1}	K_2/g $\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$	R^2
du colorant azorubine	0,05	29.734	1.114	0.044	0.950	30.303	$3.012 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,1	16.923	0.528	0.039	0.919	17.241	$4.323 \cdot 10^{-1}$	0.999
	0,2	9.339	0.953	0.048	0.960	9.433	$6.021 \cdot 10^{-1}$	0.999

Chapitre III : Partie expérimentale

D'après les données présentées dans les tableaux III.18 et III.19, l'adsorption du médicament contenant le colorant rouge azorubine par les biosorbants à base d'écorces d'orange et de citron s'ajuste davantage au modèle cinétique du pseudo-second ordre. En effet, les valeurs de capacité d'adsorption à l'équilibre ($q_e(\text{cal})$) obtenues à partir de ce modèle sont très proches des valeurs expérimentales ($q_e(\text{exp})$) pour les deux types d'adsorbants, ce qui témoigne d'une bonne adéquation. À l'inverse, les valeurs de $q_e(\text{cal})$ calculées selon le modèle du pseudo-premier ordre présentent un écart notable par rapport aux données expérimentales, indiquant ainsi que ce modèle ne parvient pas à représenter de manière satisfaisante le comportement cinétique réel du système étudié.

III.6.4. Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption

Les modèles d'isothermes d'adsorption les plus couramment utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'objectif de cette modélisation est de représenter de manière précise les données expérimentales obtenues à l'équilibre en les ajustant à ces différents modèles.

III.6.4.1. Pour le comprimé

Les résultats de cette modélisation sont représentés dans les figures III.39, III.40, III.41, III.42, III.43 et III.44, et les calculs des paramètres caractéristiques de chaque modèle sont rassemblées dans le tableau III.20, III.21.

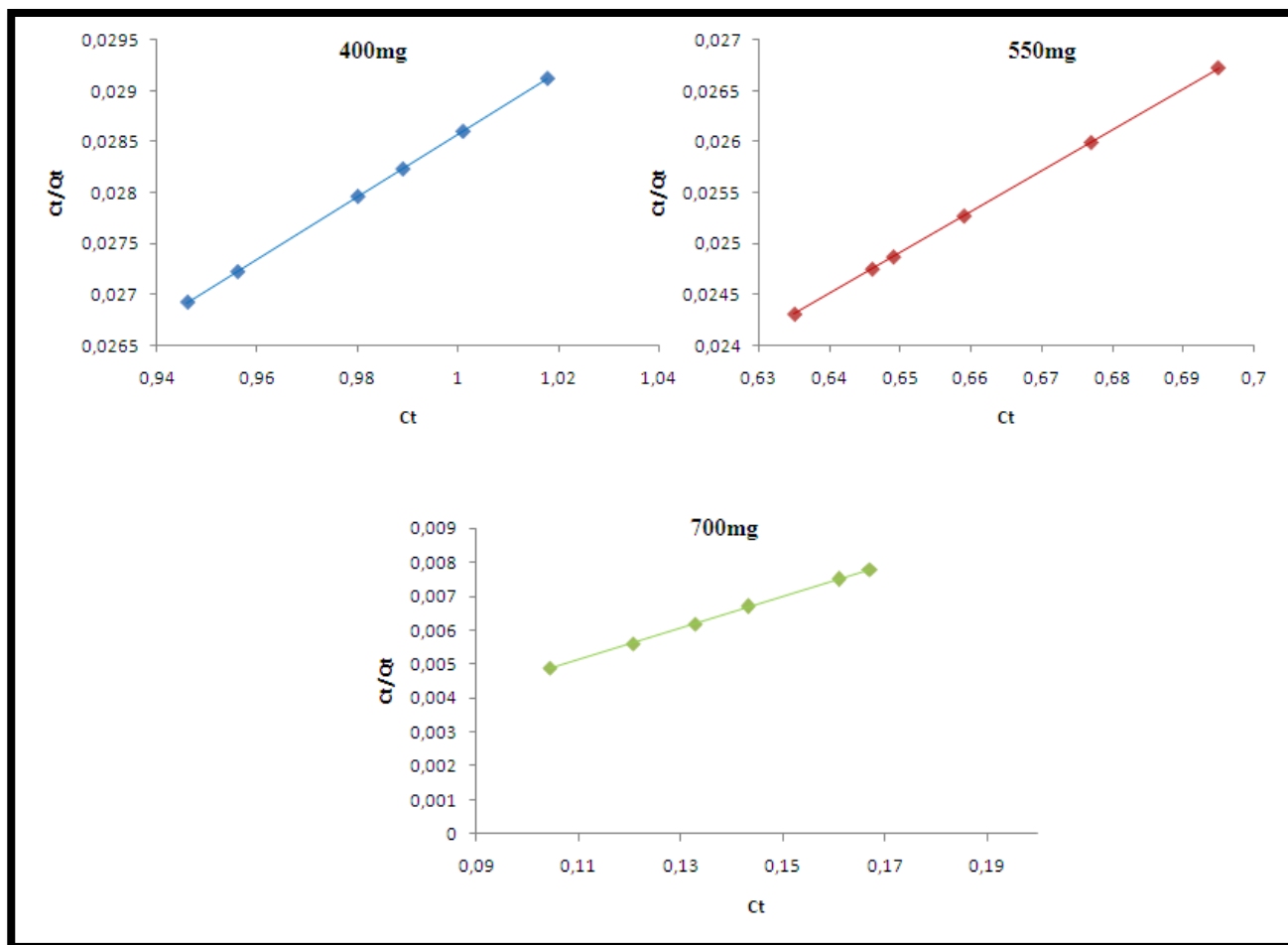


Figure III-39: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.

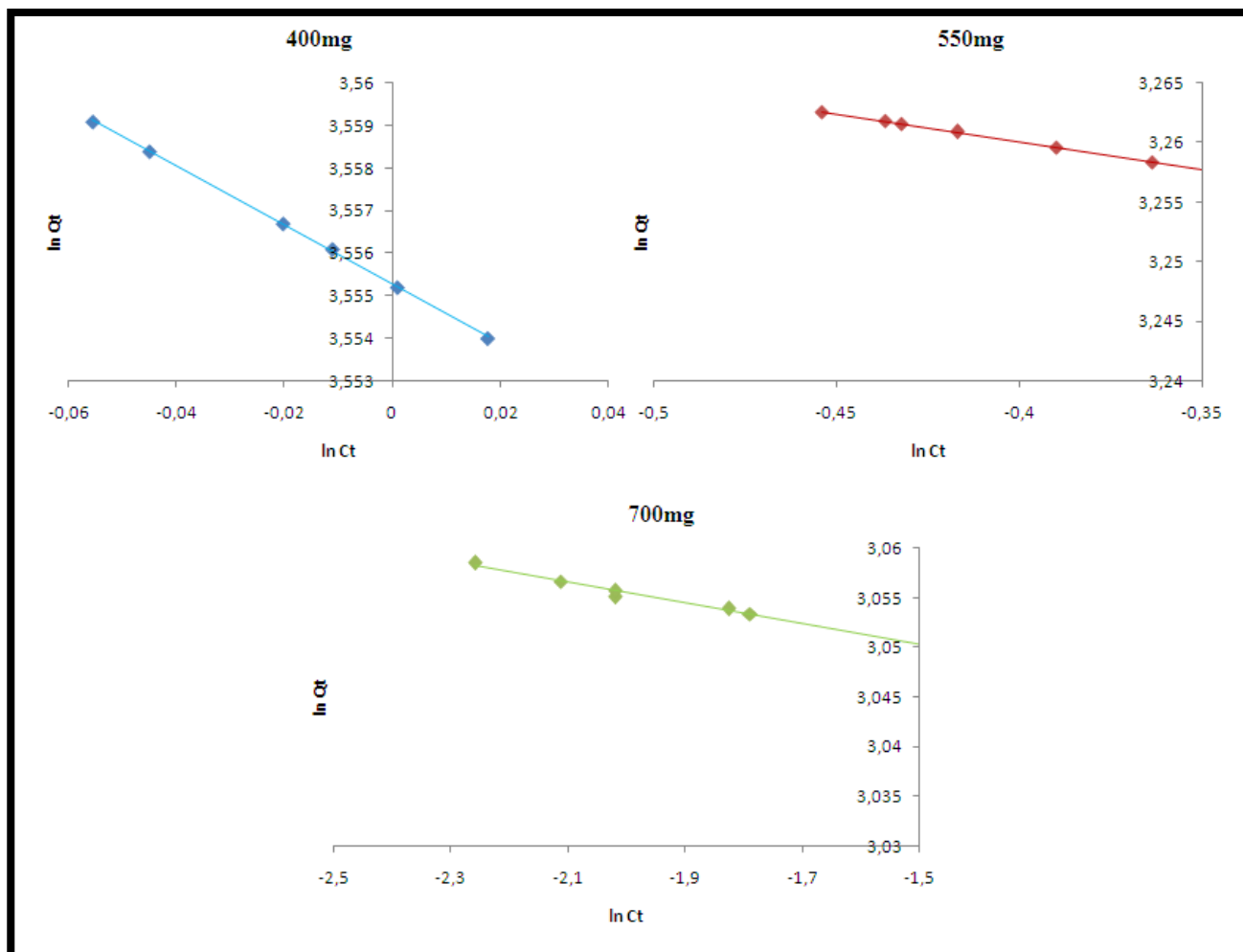


Figure III-0-10: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.

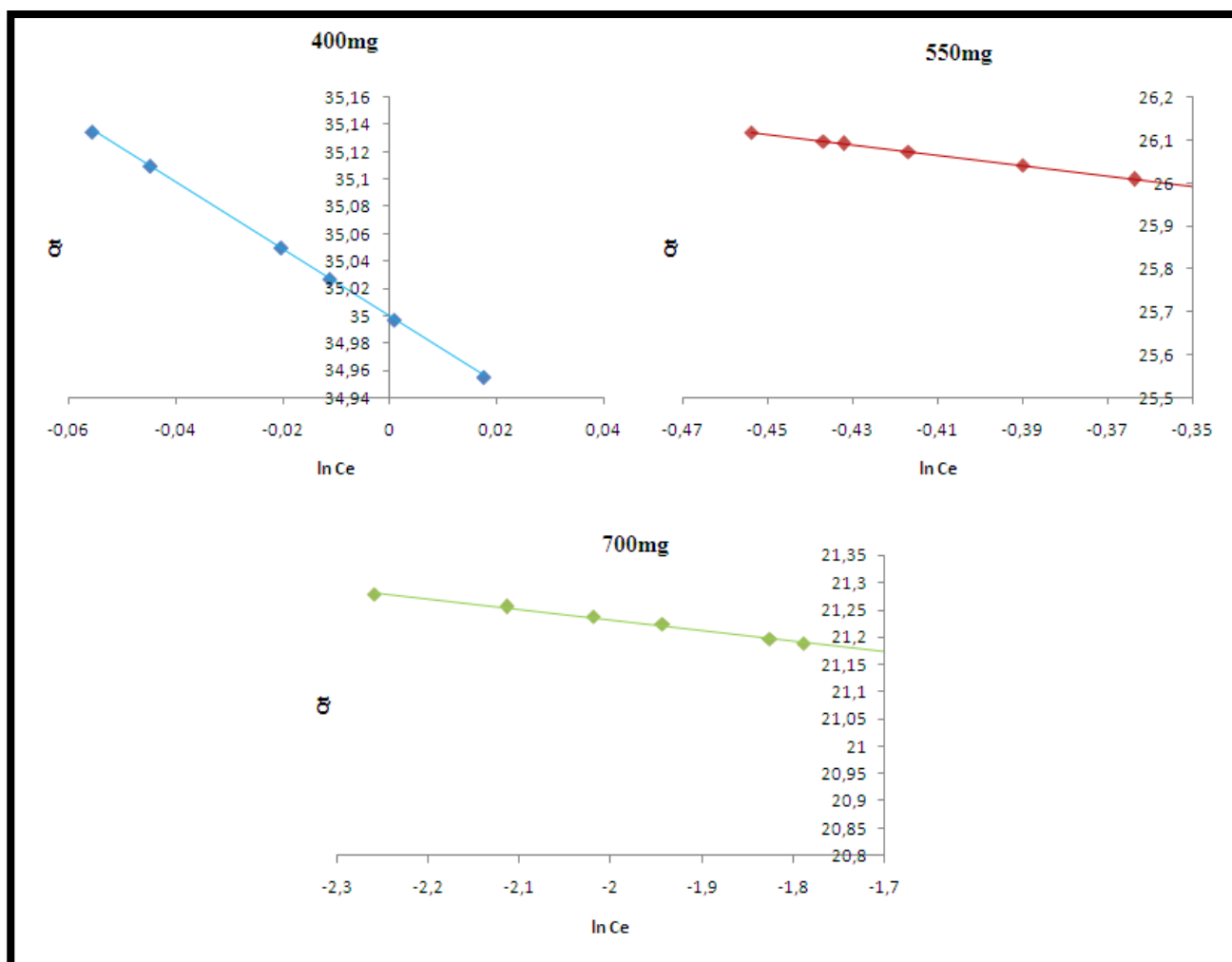


Figure III-41: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du fer ferrique par CAEC.

Tableau III .25: Les paramètres des isothermes d'adsorption du fer ferrique Sur CAEC.

Langmuir				
Masse	K_L	$q_{max}/mg\ g^{-1}$	R^2	R_L
0.4	15	33.333	0.999	0.0044
0.55	40	25	0.999	0.0017
0.75	9.2	21.739	0.999	0.0072
Freundlich				
Masse	K_F	$1/n$	R^2	

Chapitre III : Partie expérimentale

0.4	34.987	0.069	0.999
0.55	25.559	0.046	0.999
0.75	20.780	0.010	0.999
Temkin			
Masse	b/KJ mol ⁻¹	K _T	R ²
0.4	-2.462	6.726 10 ⁻⁷	0.999
0.55	-1.209	6.582 10 ⁻¹⁰	0.999
0.75	-0.192	7.260 10 ⁻⁴⁸	0.994

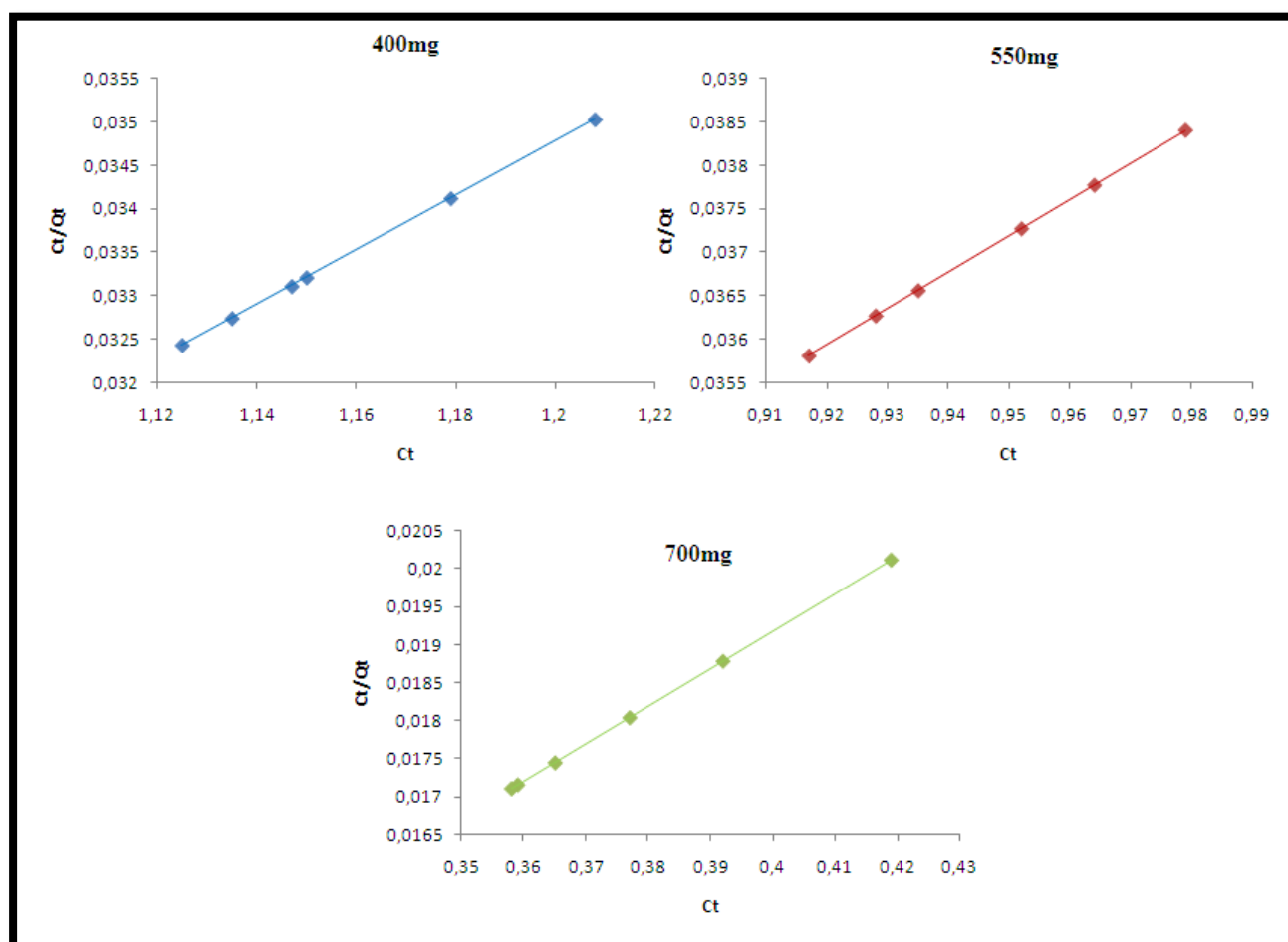


Figure III-42: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du fer ferrique par CAEO.

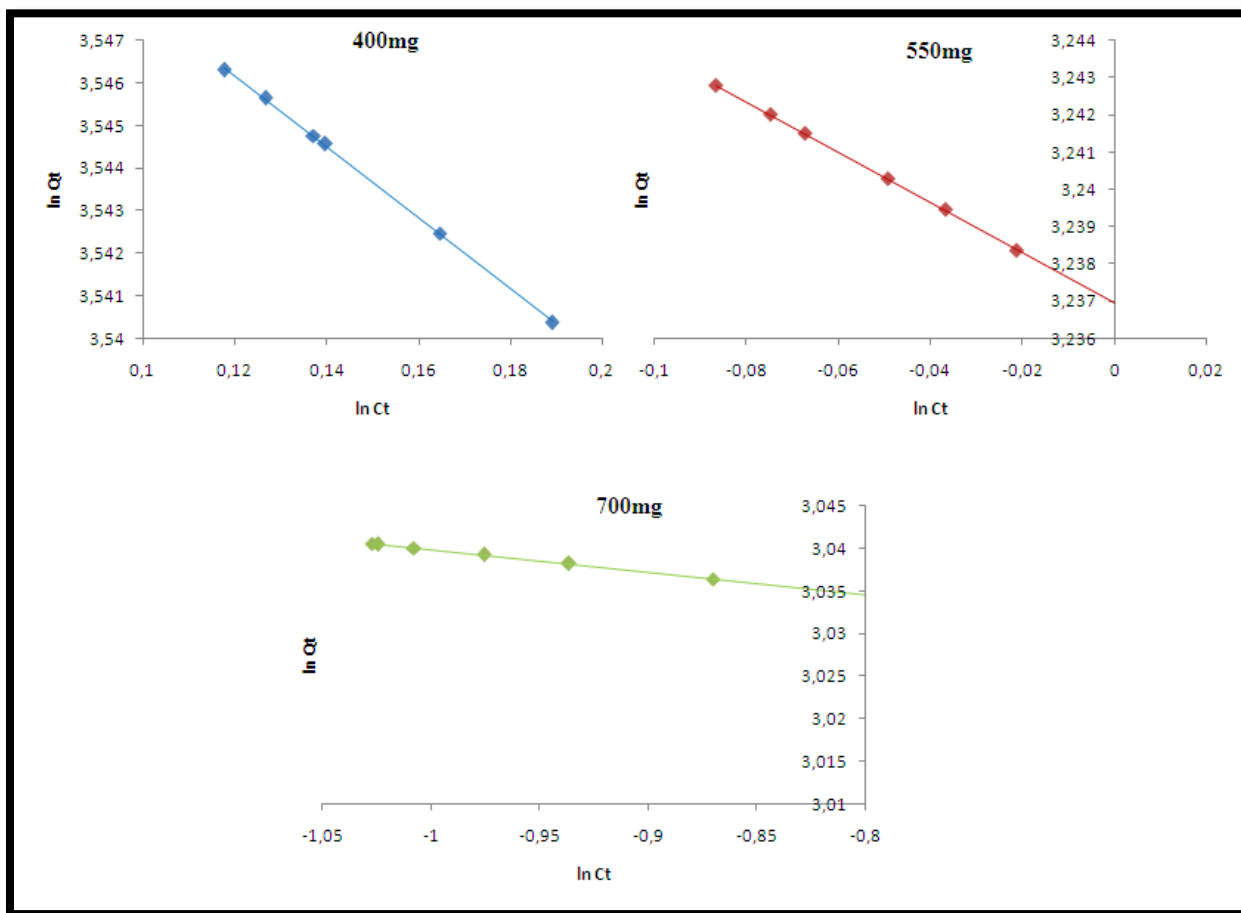


Figure III-43: Modélisation de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du fer ferrique par

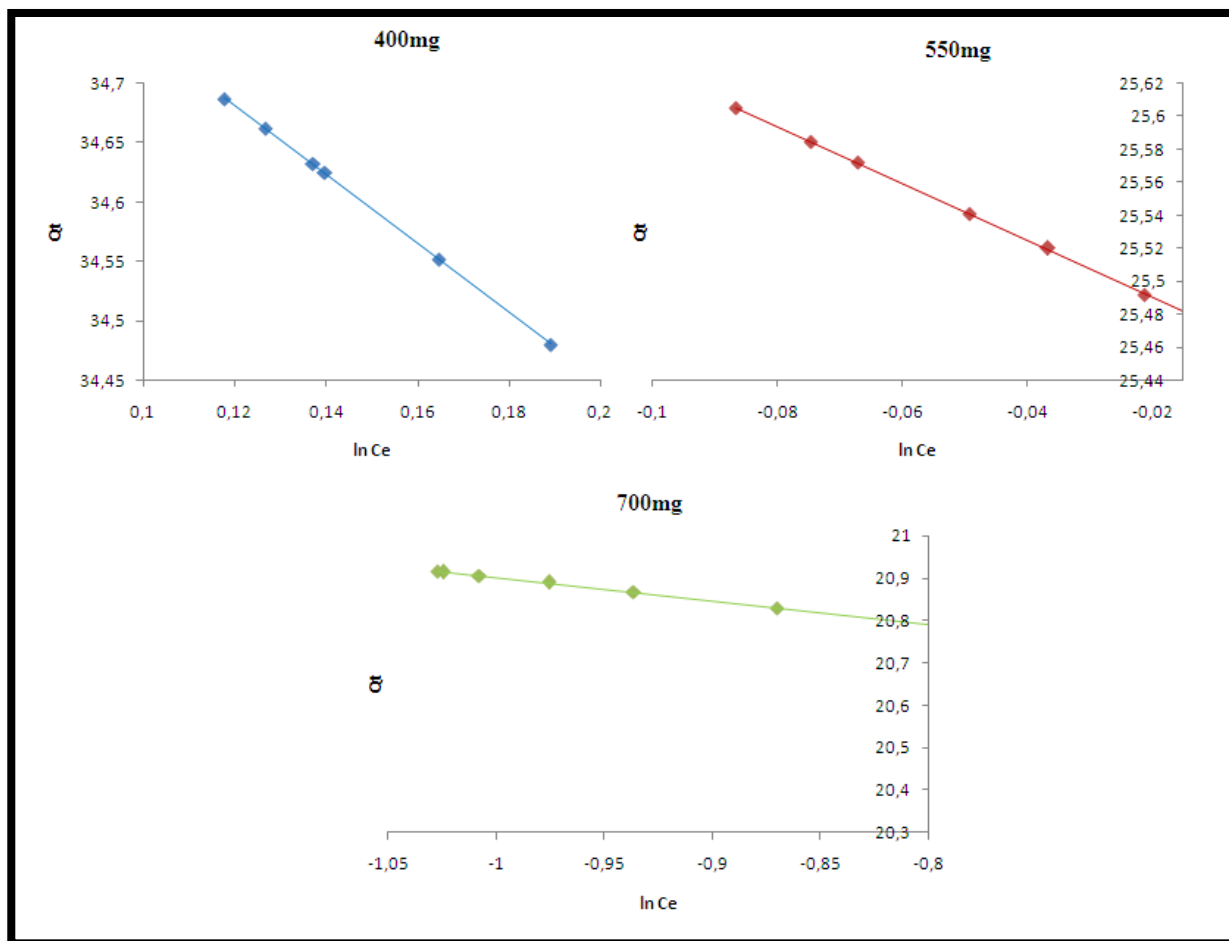


Figure III-44: Modélisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du fer ferrique par CAEO.

Tableau III.26: Les paramètres des isothermes d'adsorption du fer ferrique Sur CAEO.

Langmuir				
Masse	K_L	$q_{max}/mg\ g^{-1}$	R^2	R_L
0.4	15.500	32.258	0.999	0.00428
0.55	20.500	24.390	0.999	0.00324
0.75	49	20.408	0.999	0.00136
Freundlich				
Masse	K_F	$1/n$	R^2	
0.4	35.022	0.083	0.999	
0.55	25.457	0.067	0.999	

Chapitre III : Partie expérimentale

0.75	20.348	0.026	0.999
Temkin			
Masse	b/KJ mol ⁻¹	K _T	R ²
0.4	-2.911	5.940 10 ⁻⁶	0.999
0.55	-1.723	3.847 10 ⁻⁷	0.999
0.75	-0.550	8.533 10 ⁻¹⁷	0.999

Les résultats des isothermes d'adsorption du fer ferrique sur les deux adsorbants, présentés dans les figures III.38 à III.44, ont été analysés à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres issus de ces modélisations sont récapitulés dans les tableaux III.20 et III.21.

Le modèle de Langmuir a montré un très bon ajustement pour toutes les masses utilisées, avec un coefficient de corrélation R² égal à 0,999 pour les deux types d'adsorbants. Cela suggère que l'adsorption suit un mécanisme de monocouche sur une surface homogène.

Dans le cas du modèle de Freundlich, qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, les coefficients de corrélation (R² = 0,999) confirment également un bon ajustement pour toutes les masses testées. Les faibles valeurs de 1/n (allant de 0,083 à 0,026) indiquent une adsorption favorable dans les deux cas.

Concernant le modèle de Temkin, les coefficients de corrélation R² sont également élevés (0,999), ce qui montre une bonne compatibilité avec les données expérimentales. Les paramètres b (liés à l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat) diminuent avec la masse, notamment pour le matériau issu d'écorces de citron (de 34,987 à 20,780 kJ/mol), ce qui suggère une interaction légèrement moins énergétique à mesure que la quantité d'adsorbant augmente. Pour l'adsorbant issu d'écorces d'orange, les valeurs de b sont négatives, ce qui peut indiquer un comportement plus complexe de l'adsorption (exothermique ou effet de surface).

III.6.4.2. Pour le sirop

Les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin ont été calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes linéaires données par les figures III.45, III.46, III.47, III.48, III.49 et III.50), ainsi les paramètres calculés de ces trois modèles sont regroupés dans les tableaux III.22 et III.23.

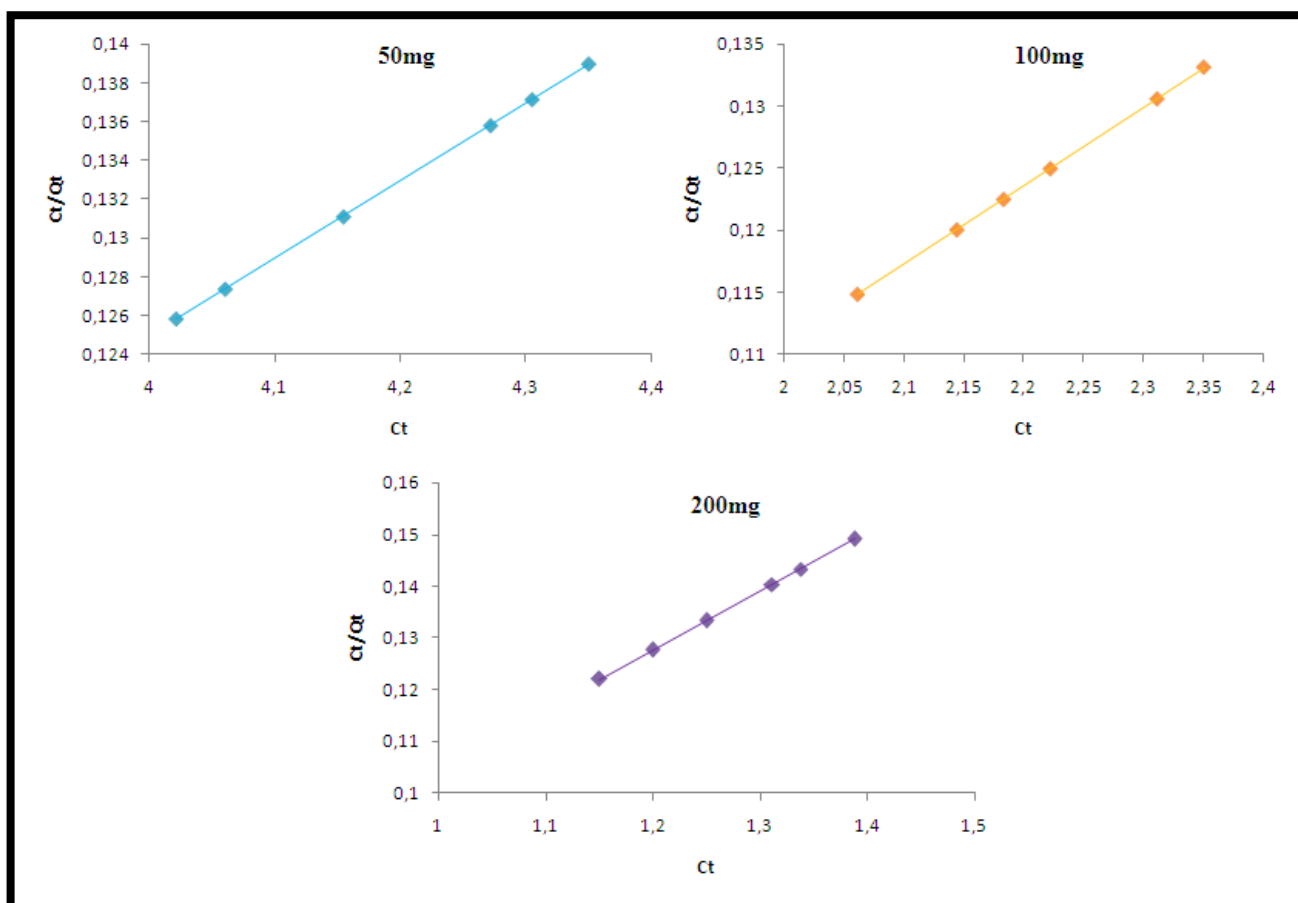


Figure III-45: La modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir du colorant azorubine par CAEC.

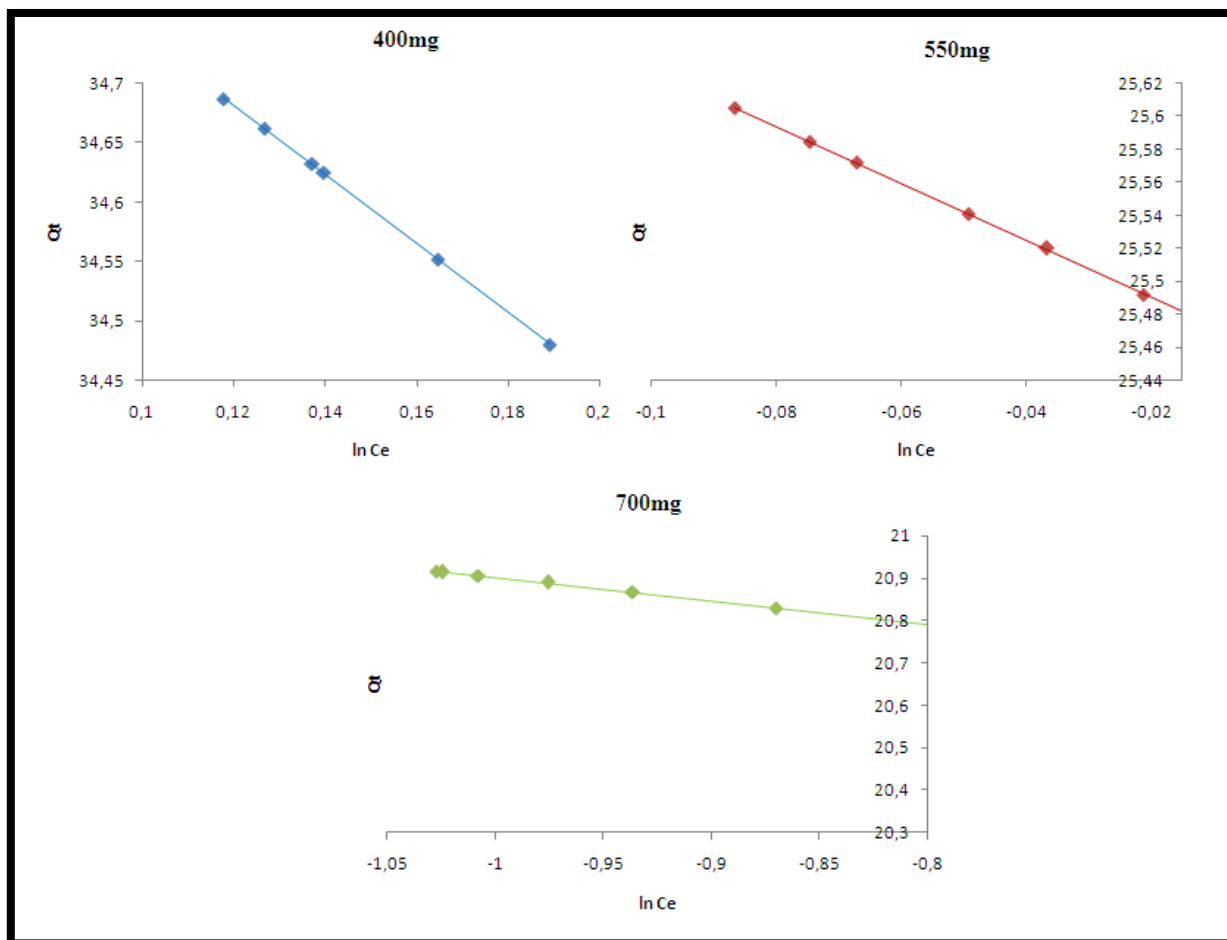


Figure III-46: La modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich du colorant azorubine par CAEC.

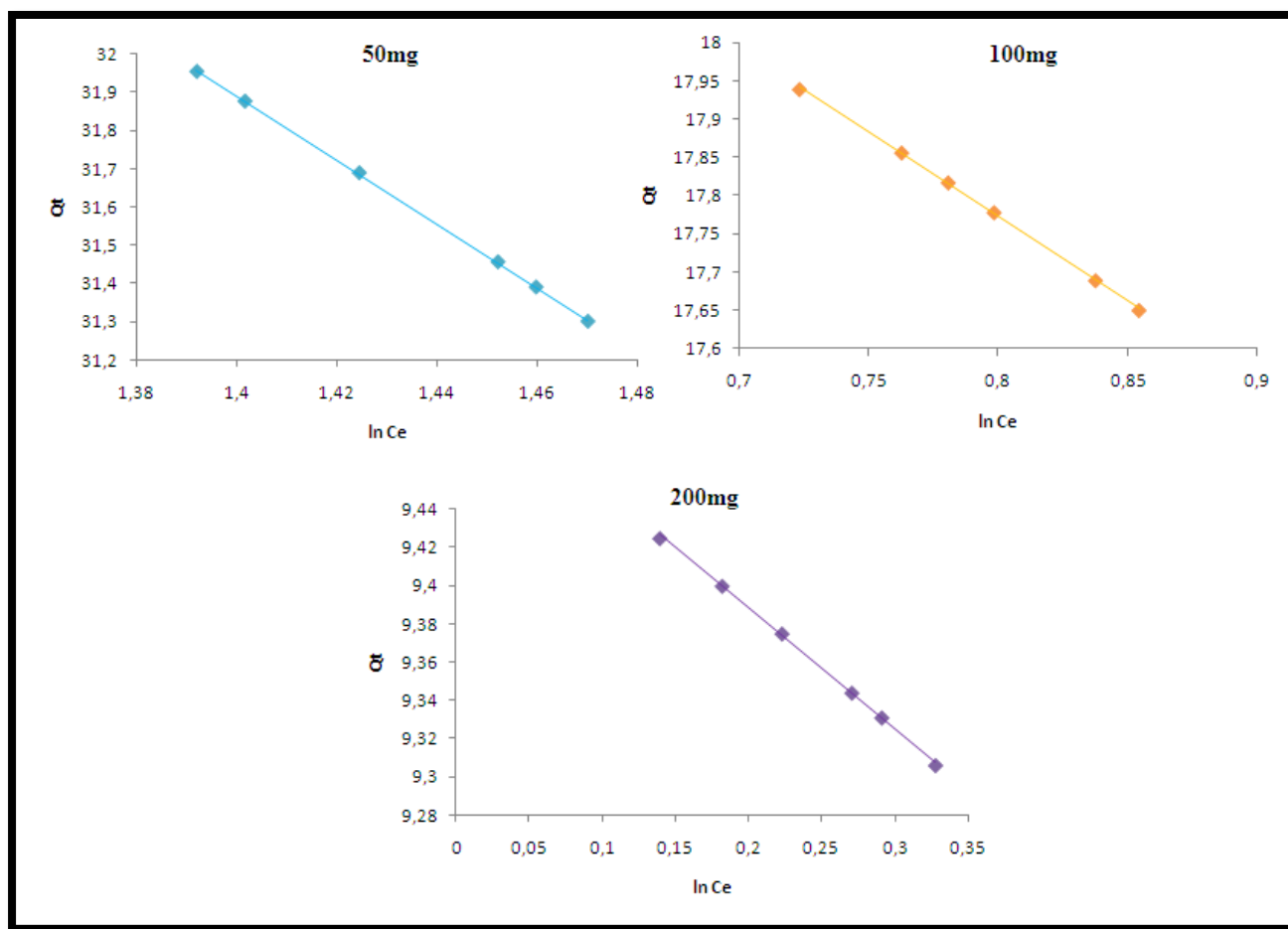


Figure III-47La modélisation des isothermes d’adsorption selon le modèle de Temkin de colorant azorubine par CAEC.

Tableau III.27: Les paramètres des isothermes d’adsorption du colorant azorubine Sur CAEC.

Langmuir				
Masse	K_L	$q_{max}/mg\ g^{-1}$	R^2	R_L
0.05	1.142	25	0.999	0.04195
0.1	4.20	15.873	0.999	0.01176
0.2	12.668	8.771	0.998	0.00393
Freundlich				
Masse	K_F	$1/n$	R^2	
0.05	46.108	0.263	0.999	

Chapitre III : Partie expérimentale

0.1	19.609	0.124	0.998
0.2	9.516	0.067	0.996
Temkin			
Masse	b/KJ mol ⁻¹	K _T	R ²
0.05	-8.370	5.466 10 ⁻³	0.998
0.1	-2.207	1.435 10 ⁻⁴	0.999
0.2	-0.632	2.898 10 ⁻⁷	0.999

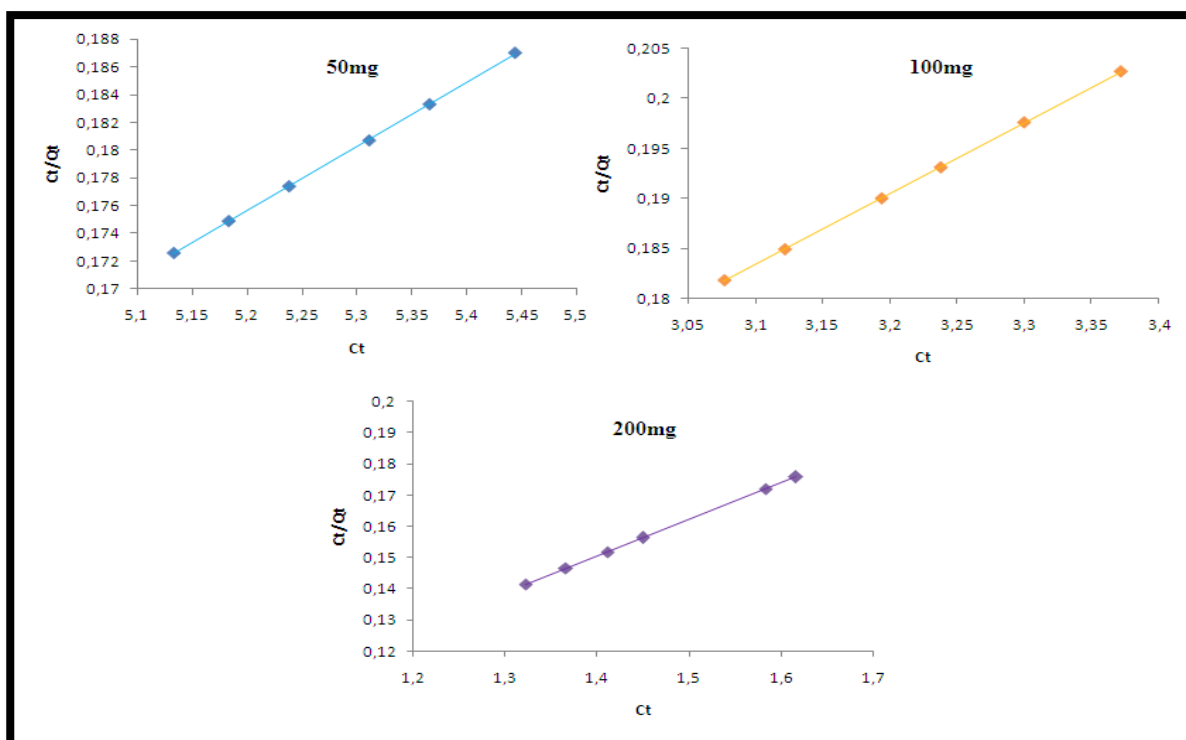


Figure III-48: Modélisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

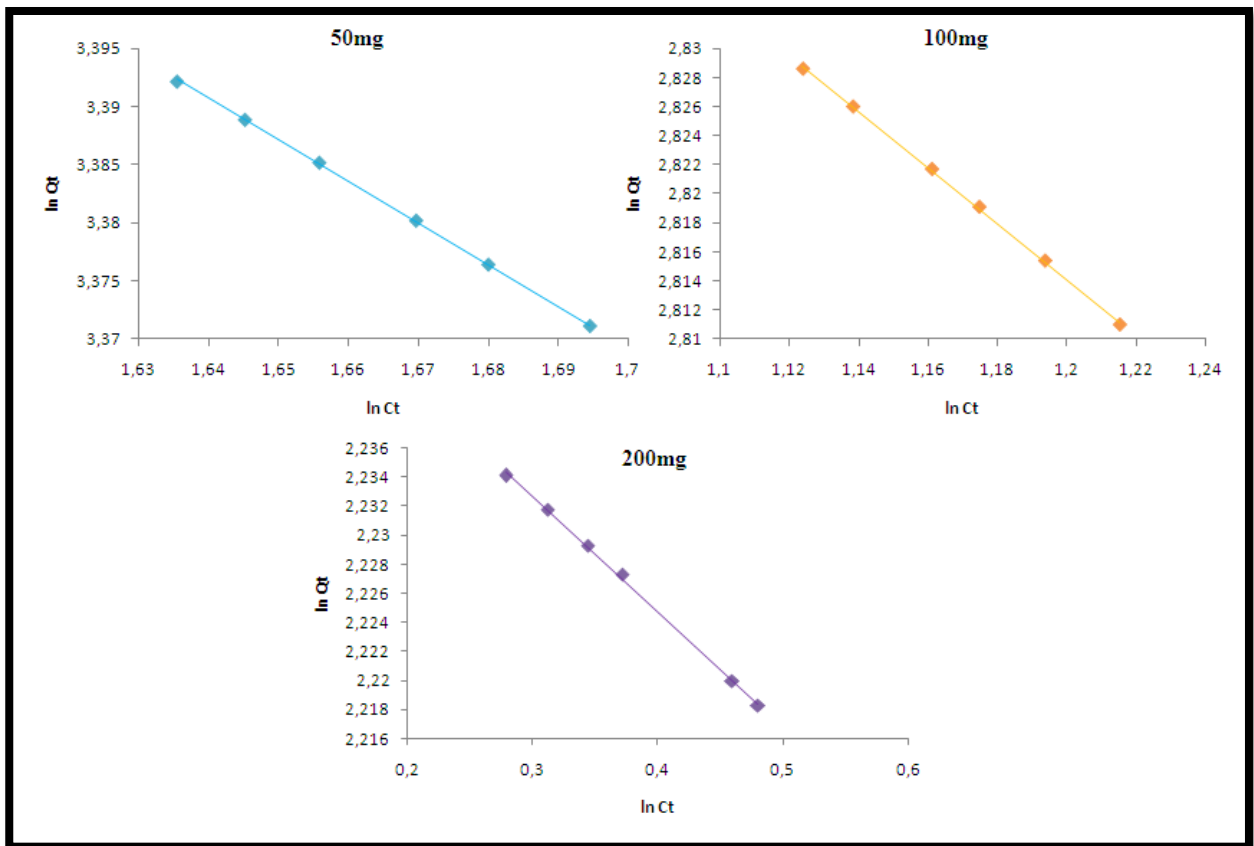


Figure III-49: Modélisation de l'isotherme de freundlich pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

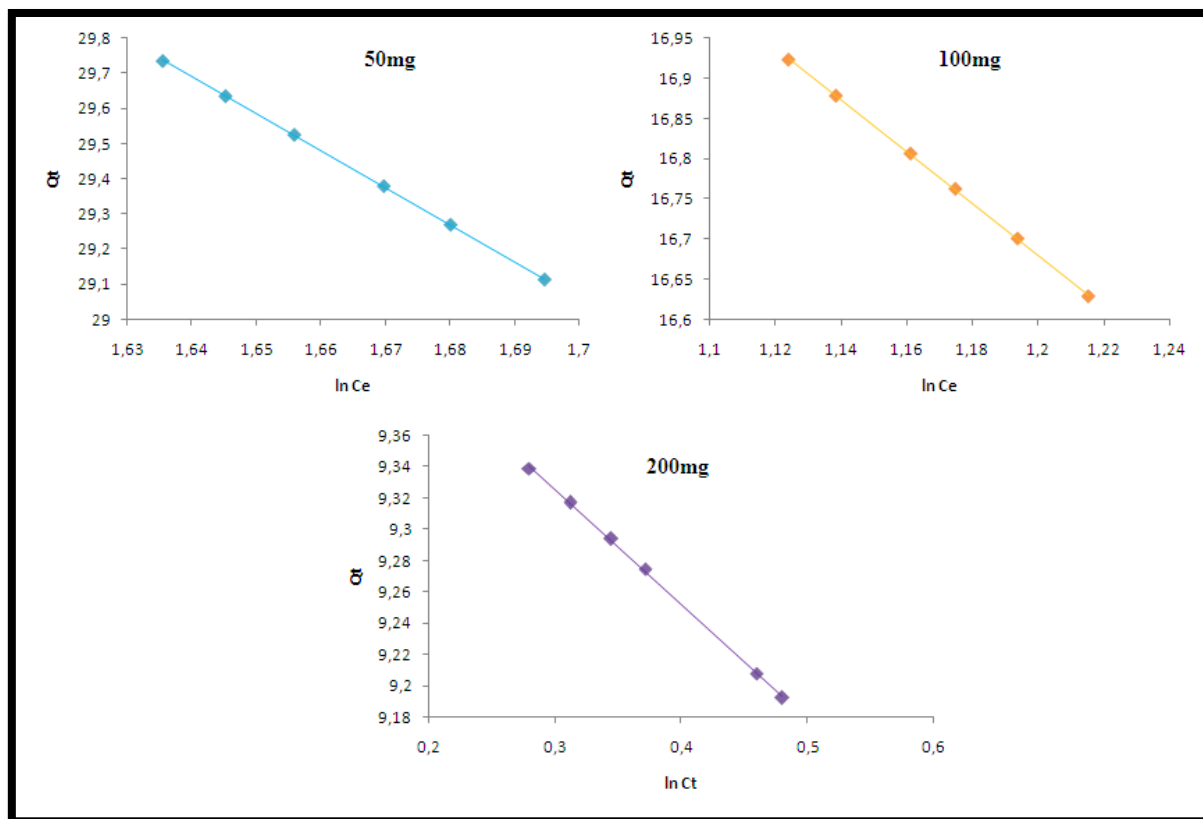


Figure III-50 : Modélisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption du colorant azorubine par CAEO.

Tableau III .28 :Les paramètres des isothermes d'adsorption du colorant azorubine Sur CAEO.

Langmuir				
Masse	K_L	$q_{max}/mg\ g^{-1}$	R^2	R_L
0.05	7.187 10 ⁻¹	21.739	0.999	0.06506
0.1	1.972	14.084	0.998	0.02474
0.2	9.667	8.620	0.999	0.00515
Freundlich				
Masse	K_F	1/n	R^2	
0.05	53.463	0.359	0.999	
0.1	20.989	0.191	0.999	
0.2	9.544	0.079	0.999	

Chapitre III : Partie expérimentale

Temkin			
Masse	b/KJ mol ⁻¹	K _T	R ²
0.05	-10.56	1.165 10 ⁻²	0.999
0.1	-3.218	1.690 10 ⁻³	0.998
0.2	-0.736	2.328 10 ⁻⁶	0.996

Les isothermes d'adsorption du colorant azorubine sur les deux adsorbants issus d'écorces de citron et d'orange, présentées dans les tableaux III.22 et III.23 ont été analysées à l'aide de plusieurs modèles, dont les résultats expérimentaux sont détaillés.

L'ajustement du modèle de **Langmuir** aux données expérimentales est excellent pour le charbon actif issu d'écorces de citron, quelle que soit la masse utilisée (0,05 g, 0,1 g et 0,2 g), avec des coefficients de corrélation (R²) très élevés : 0,999, 0,999 et 0,998 respectivement. La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, passant de 25 mg/g pour 0,05 g à 15,873 mg/g pour 0,1 g, puis à 8,771 mg/g pour 0,2 g. Ces résultats indiquent une adsorption favorable de l'azorubine, vraisemblablement en monocouche, sur les écorces de citron.

De même, le charbon actif issu d'écorces d'orange présente un ajustement remarquable au modèle de Langmuir, avec des valeurs de R² constantes à 0,999 pour toutes les masses testées. La capacité d'adsorption maximale suit la même tendance décroissante : 21,739 mg/g pour 0,05 g, 14,084 mg/g pour 0,1 g, et 8,620 mg/g pour 0,2 g. Cette diminution cohérente de q_{max} avec l'augmentation de la masse suggère également une adsorption en monocouche favorable.

Pour le matériau issu d'écorces de citron, le modèle de **Freundlich** offre également un excellent ajustement, avec des coefficients de corrélation (R²) de 0,999 pour les masses de 0,05 g et 0,1 g, et de 0,996 pour 0,2 g. Les valeurs de 1/n, toutes inférieures à 1 (0,263 ; 0,124 ; 0,067), confirment une adsorption favorable de l'azorubine sur ces écorces.

Les résultats sont similaires pour le matériau issu d'écorces d'orange, avec des coefficients de corrélation très élevés (0,999 pour les trois masses) et des valeurs de 1/n de 0,359, 0,191 et 0,079. Ces données, également inférieures à 1, indiquent une adsorption efficace, probablement sur une surface hétérogène.

Chapitre III : Partie expérimentale

Concernant le charbon actif issu d'écorces de citron, le modèle de **Temkin** montre une bonne adéquation aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation de 0,998, 0,999 et 0,999 pour les trois masses testées. Toutefois, les valeurs négatives de bT (exprimées en kJ/mol) pour 0,05 g et 0,1 g peuvent suggérer que le modèle ne décrit pas parfaitement le mécanisme d'adsorption dans ces conditions. Néanmoins, la qualité des ajustements (R^2 élevés) laisse penser que le modèle reste pertinent dans l'ensemble.

Pour le charbon actif issu d'écorces d'orange, le modèle de Temkin s'ajuste également bien aux données, avec des R^2 de 0,999, 0,998 et 0,996. Les valeurs de bT sont négatives pour 0,05 g et 0,1 g, mais proches de zéro pour 0,2 g. Malgré ces observations, les bons coefficients de corrélation confirment une certaine validité du modèle pour décrire le processus d'adsorption.

III.7 Conclusion

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du fer ferrique et le colorant E 122 sur un adsorbant issu d'écorces de citron prises en masse de 400,550 et 700 mg et un autre adsorbant issu d'écorces d'orange prises en masse de 50,100 et 200 mg. Nous pouvons conclure que :

- La rétention des composants sur les deux matériaux, dépend de certains paramètres qui ont été vérifiée et discutée ;
- Selon les modèles cinétiques, on peut dire que le pseudo-second ordre décrit bien l'élimination du fer ferrique et le colorant E 122 ;
- Le processus d'adsorption qui a été modélisée par trois modèles Langmuir, Freundlich et de Temkin montrent un bon ajustement des données expérimentales, donc ils décrivent de manière satisfaisante l'adsorption du composant fer ferrique et du colorant azorubine sur le charbon actif issu d'écorces de citron et d'orange.

Référence bibliographique :

[1] **Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, A., Javedan, G., & Ahmadi, M.** « Methods for preparation and activation of activated carbon »: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393–415 (2020).

Chapitre III : Partie expérimentale

- [2] Ulu, A., Yilmaz, M., & Öztürk, E. « Production of activated carbon from orange peels and its adsorption of methylene blue: Characterization and kinetic study ». *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 1003–1013 (2022).
- [3] Divahar, R., Devanesan, S., AlSalhi, M. S., & Murthy, P. S. « Eco-friendly synthesis and application of activated carbon from lemon peels for removal of pollutants: A sustainable approach. *Molecules* », 29(17), 4183 (2024).
- [4] Swanet, J. « L'oxyde de fer dans tous ses états : rouge, noir, jaune, brun ». (2023)
- [5] Gaffney, J. S., & Marley, N. A. « The UV-visible absorption spectra of Fe(III) and Fe(II) complexes in aqueous solution». *Environmental Science and Technology*, 27(12), 2419–2421. (1993).
- [6] Taniguchi, M., & Lindsey, J. S. « Database of absorption and fluorescence spectra of over 300 common compounds for use in photochemCAD. *Photochemistry and Photobiology*, 94(2), 290–327. (2018).
- [7] AAT Bioquest. (n.d.). « Azorubine - Absorption and emission spectra. Retrieved June », (2025)

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées d'un côté et de l'élimination d'un produit pharmaceutiques d'un autre côté. Il a eu pour objectif d'étudier la possibilité d'utiliser la technique d'adsorption sur charbons actifs à base naturelle, « citron et orange », pour éliminer un rejet médicamenteux : le SeloferFol et le Salbutamol Sidal. L'analyse cinétique indique que le modèle du pseudo-second ordre décrit efficacement l'adsorption du fer ferrique et du colorant E122 sur les matériaux issus d'écorces de citron et d'orange. Les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées, $q_e(\text{cal})$, sont très proches des valeurs expérimentales $q_e(\text{exp})$, ce qui confirme la pertinence de ce modèle.

Pour le fer ferrique, les valeurs de $q_e(\text{cal})$ sont de 35,714 ; 26,315 et 21,276 mg/g avec le matériau à base d'écorces de citron, et de 35,541 ; 25,641 et 21,226 mg/g avec celui à base d'écorces d'orange. Ces valeurs correspondent respectivement aux valeurs expérimentales de 35,135 ; 26,118 et 21,279 mg/g (citron), et 34,687 ; 25,605 et 20,917 mg/g (orange).

Concernant le colorant E122, les capacités calculées sont de 32,258 ; 18,181 et 9,523 mg/g avec le matériau à base d'écorces de citron, et de 30,303 ; 17,241 et 9,433 mg/g avec celui d'orange. Là encore, ces résultats sont très proches des données expérimentales : 31,956 ; 17,939 et 9,425 mg/g (citron), et 29,734 ; 16,923 et 9,339 mg/g (orange).

Cette forte concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales valide l'adéquation du modèle du pseudo-second ordre pour décrire le mécanisme d'adsorption des deux polluants sur ces matériaux biosorbants.

Par ailleurs, l'étude des isothermes d'adsorption a été menée en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats montrent que ces trois modèles s'ajustent correctement aux données expérimentales pour les deux substances étudiées, à savoir le fer ferrique et le colorant E122. Les coefficients de corrélation élevés (R^2) obtenus pour l'ensemble des masses d'adsorbant confirment la fiabilité de ces modèles pour décrire le phénomène d'adsorption. En particulier, les valeurs du paramètre n du modèle de Freundlich indiquent une adsorption favorable sur les deux types d'adsorbants, ce qui met en évidence le potentiel des matériaux issus d'écorces de citron et d'orange en tant que biosorbants efficaces.

Conclusion Générale

De manière générale, et en se basant sur les résultats présentés précédemment, nous pouvons affirmer que notre étude a été un succès et qu'elle peut être considérée comme une méthode efficace pour l'élimination des médicaments rejetés dans les eaux usées.