

**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**  
**Département de Chimie**  
**Filière : Chimie**

THESE PRESENTÉE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE DOCTORAT 3<sup>ÈME</sup> CYCLE LMD  
Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

Extraction assistée d'une substance aromatique et  
préparation de charbon actif médicamenteux à partir du résidu

M<sup>me</sup>. BENABBOU Asmae

<b>Président</b>	<b>Pr.</b> Belouatek Aissa	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
<b>Examineur</b>	<b>Pr.</b> Hadjel Mohamed	USTO-Mohamed Boudiaf-Oran
<b>Examineur</b>	<b>Pr.</b> Bendraoua Abdelaziz	USTO-Mohamed Boudiaf-Oran
<b>Encadrant</b>	<b>Pr.</b> Bestani Benaouda	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
<b>Co-Encadrant</b>	<b>Pr.</b> Benderdouch Noureedine	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à la personne qui m'est la plus chère au monde mon adorable et chère mère, pour son soutien moral inconditionnel.*

*A mon cher papa, pour ces précieux conseils et son encouragement*

*A mon chère mari Abdelwahhab et à ma petite princesse Racha*

*A mes chers frères : Ahmed et Dadi*

*A mes chères sœurs : Amel, Kamilia et Sara*

*A mes adorables nièces : Romyssa, Léna, Rym, Zéna et Talyne*

*A mes meilleures amies : Halima, Aicha, Sihem, Fouzia,*

*Fatiha, Zoubida*

*A mes collègues : Khadidja, Chaimaa, yaslame, mohamed et maamar, pour leur collaboration et leur esprit d'équipe*

*Et tout qui m'a aidé, encouragé et guidé tout au long de la réalisation de ce modeste travail*

*Asmae*

## ***Remerciements***

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu, le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein de Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur, Monsieur *BESTANI BENAOUA* et mon Co - encadrant, Monsieur *BENDERDOUCHE NOUREDINE*, Professeurs à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger cette thèse, je leur exprime toute ma sincère reconnaissance pour ses suggestions tout au long de ces années de formation ainsi que pour le temps et l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail, notamment, leurs critiques constructives. Leur savoir scientifique, leurs soutiens permanents qu'ils m'ont témoigné m'ont permis d'obtenir de riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur *BELOUATEK AISSA* Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur *HADJEL MOHAMED*, et monsieur *BENDRAOUA ABDELAZIZ*, professeurs à l'université des sciences et des technologies (USTO-Mohamed Boudiaf-ORAN) pour leurs accord d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur *ALI CORUH* université de Sakarya pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de physique en Turquie et pour m'avoir aidé(e) à réaliser toutes les analyses de caractérisation.

Je tiens également à remercier vivement l'équipe du laboratoire de microbiologie de la Faculté *SNV* de Mostaganem de m'avoir permis de réaliser les tests de la partie biologique au sien de leur laboratoire.

Un grand merci au Professeur BELALIA MAHMOUD, au professeur *BENALOU BENZEKRI MOKHTAR*, au professeur *TERMOUL MOURAD*, ainsi qu'à madame le docteur *MKIBS ZOHRA* pour leurs conseils éclairés.

Mes remerciements s'adressent l'ensemble des doctorants du laboratoire (*SEA2M*) de l'université de Mostaganem qui m'ont soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents, mon mari, mes frères et mes sœurs pour leurs soutiens moral et financier ainsi que pour leurs conseils pendant toutes les années de ma formation.

## Résumé

Ce travail est consacré à la valorisation d'une espèce végétale, largement répandue dans l'ensemble de la région Méditerranéenne, à savoir, *Laurus nobilis* L. En premier lieu, il s'agit de l'extraction de l'huile essentielle des feuilles de laurier en utilisant trois techniques d'extraction, en l'occurrence, l'hydro-distillation par (montage type Clevenger), l'extraction assistée par microonde et l'entraînement à la vapeur. L'efficacité de ces méthodes a été évaluée en comparant quelques propriétés physicochimiques et biologiques des huiles ainsi extraites. En second lieu, l'évaluation des feuilles de laurier en tant que précurseur pour un adsorbant efficace a été évaluée en les transformant en charbon actif.

Le rendement en huile essentielle obtenu par le procédé d'hydrodistillation assistée par microonde ( $HE_{HDM}$ ) est de 0,74% pour un temps de contact de 40 minutes avec une moindre consommation d'énergie et d'eau par rapport aux procédés d'hydrodistillation de type Clevenger ( $HE_{HD}$ ) et d'entraînement à la vapeur d'eau ( $HE_{EVD}$ ) avec des rendements de 0,52% et 0,42% respectivement pour un temps de contact de 200 minutes chacun. Les propriétés physicochimiques, à savoir la densité, l'indice de réfraction, la teneur en eau ont été étudiées. L'activité anti-oxydante déterminée par les tests de DPPH, a révélé que les composés extraits sont des excellents antioxydants naturels et inhibent d'une manière très efficace l'oxydation avec des concentrations inhibitrices de 50% du radical DPPH  $IC_{50}$  de 0,025, 0,254 et 0,318 mg/g, respectivement). L'analyse par GC-MS des composés volatils a révélé la présence de mêmes composés pour les trois huiles essentielles à des proportions différentes, 85,83, 72,41% et 87,23 % pour les procédés  $HE_{HD}$  et  $HE_{HDM}$   $HE_{EVD}$ , respectivement. Les composants majoritaires sont : 1,8 cinéol (24,06 %  $HE_{HD}$ , 12,04 %  $HE_{HDM}$  et 29,94 %  $HE_{EVD}$ ), l'acétate de linalol (10,86 %, 11,74% et 12,72 %), l'acétate d'alpha-terpinéol (20,02 %, 18,28 % et 15,07%), le méthyl isoeugénol (7,99 %, 11,05 % et 8,50 %), l'isoeugénol (2,56 %, 3,96 % et 2,93 %) et des quantités faibles des composées limonène (1,31 %, 3,158% et 1,24 %). L'étude microbiologique de l'huile essentielle de feuilles de *laurus nobilis* a été effectuée par la méthode de disque pour avoir la sensibilité des souches bactériennes sur les huiles essentielles obtenues.

La technique de dilution en milieu solide (gélose) a été réalisée pour déterminer les concentrations minimales inhibitrices (CMI) sur la croissance de la levure et les bactéries étudiées. L'ensemble des résultats microbiologiques obtenus au cours de cette étude montre que

tous les extraits obtenus possèdent une activité antibactérienne très importante, dans laquelle certaines souches semblent se distinguer par une sensibilité très élevée par rapport aux autres.

Les déchets générés par l'extraction d'huiles essentielles augmentent régulièrement, provoquant un problème environnemental majeur qui doit être correctement traité et utilisé pour préserver l'environnement, des feuilles de la plante étudiée pulvérisées ont été transformées en un adsorbant efficace via des traitements simultanés utilisant du  $\text{CaCl}_2$  à 20 % et 40 % comme imprégnant et la pyrolyse à 600 °C pendant une heure, obtenant des échantillons désignés CA-20 et CA-40, respectivement. Les adsorbants préparés ont été utilisés pour l'élimination de polluant pharmaceutique des milieux aqueux.

Les méthodes de caractérisation, y compris l'analyse FTIR, le pHpcz, la microscopie électronique à balayage, le Raman, la diffraction des rayons x, l'analyse de la surface BET et de la porosité disponible, ont été employées pour les caractéristiques physicochimiques du matériau préparé avant son utilisation pour l'élimination de l'acide salicylique. Les effets des paramètres conventionnels ont également été évalués. L'application des modèles d'isothermes d'adsorption aux données expérimentales d'adsorption ont montré que le modèle de Sips décrit mieux les données expérimentales donnant une capacité d'adsorption de 45,42 mg/g. L'étude thermodynamique a confirmé la spontanéité et l'endothermicité du processus d'adsorption de l'acide salicylique par le matériau préparé ( $\Delta G^0$  variant de -27,633 à -26,024 kJ/mol,  $\Delta H^0 = -57,907$  kJ/mol) Les résidus de feuilles de *Laurus nobilis L* ont été efficacement transformés pour réduire la concentration d'acide salicylique dans les eaux usées.

**Mot clés :**

*Laurus nobilis L*, Huile essentielle, Hydrodistillation assistée par micro-onde, Entraînement à la vapeur d'eau, Activité microbiologique, Activité antioxydante, Acide salicylique, Adsorption

## Abstract

This work is devoted to the valorization of a plant species, widely distributed throughout the Mediterranean region, namely, *Laurus nobilis L.* Firstly, the essential oil was extracted from laurel leaves using three extraction techniques: Clevenger-type hydro-distillation, microwave-assisted extraction and steam distillation. The effectiveness of these methods was evaluated by comparing some of the physicochemical and biological properties of the extracted oils. Secondly, the evaluation of bay leaves as a precursor for an effective adsorbent was assessed by transforming them into activated carbon.

The yield of essential oil obtained by the microwave-assisted hydrodistillation process ( $HE_{HDM}$ ) was 0,74% for a contact time of 40 minutes, with lower energy and water consumption than the Clevenger hydrodistillation ( $HE_{HD}$ ) and steam entrainment ( $HE_{EVD}$ ) processes, with yields of 0,52% and 0,42% respectively for a contact time of 200 minutes each. Physicochemical properties, namely density, refractive index and water content, were studied. Antioxidant activity, determined by DPPH assays, revealed that the extracted compounds are excellent natural antioxidants and highly effective inhibitors of oxidation, with inhibitory concentrations of 50% of the DPPH radical  $IC_{50}$  of 0,025, 0,254 and 0,318 mg/g, respectively). GC-MS analysis of volatile compounds revealed the presence of the same compounds for all three essential oils in different proportions, 85,83, 72,41% and 87,23% for the  $HE_{HD}$  and  $HE_{HDM}$   $HE_{EVD}$  processes, respectively. Major components were: 1.8 cineol (24,06%  $HE_{HD}$ , 12,04%  $HE_{HDM}$  and 29,94%  $HE_{EVD}$ ), linalool acetate (10,86%, 11,74% and 12, 72%), alpha-terpineol acetate (20,02%, 18,28% and 15,07%), methyl isoeugenol (7,99%, 11,05% and 8,50%), isoeugenol (2,56%, 3,96% and 2,93%) and small quantities of limonene compounds (1,31%, 3,158% and 1,24%). The microbiological study of *laurus nobilis L* leaf essential oil was carried out using the disk method to determine the sensitivity of bacterial strains to the essential oils obtained.

The solid medium dilution technique (agar) was used to determine the minimum inhibitory concentrations (MICs) for yeast growth and the bacteria studied. The overall microbiological results obtained during this study show that all the extracts obtained possess very high antibacterial activity, in which certain strains seem to stand out for their very high sensitivity compared with others.

Waste generated by the extraction of essential oils is steadily increasing, causing a major environmental problem that needs to be properly addressed and utilized to preserve the

environment, powdered leaves of the plant studied were transformed into an effective adsorbent via simultaneous treatments using 20 % and 40 %  $\text{CaCl}_2$  as impregnant and pyrolysis at 600 °C for one hour, obtaining samples designated CA-20 and CA-40, respectively. The adsorbents prepared were used for the removal of pharmaceutical pollutants from aqueous media.

Characterization methods, including FTIR analysis, pHzpc, scanning electron microscopy, Raman, x-ray diffraction, BET surface area analysis and available porosity, were employed for the physicochemical characteristics of the material prepared prior to use for salicylic acid removal. The effects of conventional parameters were also evaluated. Application of adsorption isotherm models to experimental adsorption data showed that the Sips model best described the experimental data, giving an adsorption capacity of 45,42 mg/g. The thermodynamic study confirmed the spontaneity and endothermicity of the salicylic acid adsorption process by the prepared material ( $\Delta G^0$  ranging from -27,633 to -26,024 kJ/mol,  $\Delta H^0 = - 57,907$  kJ/mol). *Laurus nobilis L.* leaf residues were effectively transformed to reduce salicylic acid concentration in water.

**Key words:**

*Laurus nobilis L.*, Essential oil, Microwave-assisted hydrodistillation, Steam entrainment, Microbiological activity, Antioxidant activity, Salicylic acid, Adsorption

## المخلص

هذا العمل مخصص لثمين نوع من النباتات الموزعة على نطاق واسع في جميع أنحاء منطقة البحر الأبيض المتوسط، وهو أولاً، تم استخلاص الزيت العطري من أوراق الغار باستخدام ثلاث تقنيات استخلاص: *Laurus nobilis L* نبات الغار التقطير المائي من نوع كليفنجر والاستخلاص بمساعدة الموجات الدقيقة والتقطير بالبخار. تم تقييم فعالية هذه الطرق من خلال مقارنة بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية والبيولوجية للزيوت المستخلصة. وثانياً، تم تقييم أوراق الغار كسليفة لمادة ماصة فعالة عن طريق تحويلها إلى كربون منشط.

بلغ إنتاج الزيت العطري الناتج عن عملية التقطير المائي بمساعدة الموجات الدقيقة 0.74% لوقت تلامس مدته 40 دقيقة، مع استهلاك أقل للطاقة والمياه بلغ محصول الزيت العطري الذي تم الحصول عليه عن طريق عملية التقطير المائي بمساعدة الموجات الدقيقة 0.74% لوقت تلامس مدته 40 دقيقة، مع استهلاك طاقة وماء أقل من عمليتي كليفنجر والتقطير بالبخار، حيث بلغ المحصول 0.52% و 0.42% على التوالي لوقت تلامس مدته 200 دقيقة لكل منهما. تمت دراسة الخواص الفيزيائية الكيميائية، وهي الكثافة ومعامل الانكسار والمحتوى الماء.

كشفت النشاط المضاد للأكسدة، الذي تم تحديده بواسطة مقاييسات DPPH، أن المركبات المستخلصة هي مضادات أكسدة طبيعية ممتازة ومثبطات فعالة للغاية للأكسدة، بتركيزات مثبثة بنسبة 50% من جذر DPPH تبلغ 0.025 و 0.254 و 0.318 ملغم/غم على التوالي). كشف تحليل GC-MS للمركبات المتطايرة عن وجود نفس المركبات لجميع الزيوت العطرية الثلاثة بنسب مختلفة، 85.83؛ 72.41% و 87.23% لعمليات  $HE_{HD}$  و  $HE_{EVD}$  و  $HE_{HDM}$  على التوالي. وكانت المكونات الرئيسية هي: 1.8 السينيول (24.06% لعمليات  $HE_{HD}$ ، و 12.04% لعمليات  $HE_{HDM}$ ، و 29.94% لعمليات  $HE_{EVD}$ )، وأسينات اللينالول (10.86% و 11.74% و 12.72%)، وأسينات ألفا-تيربينول (20.02% و 18.28% و 15.07%)، وميثيل إيزوجينول الميثيل (7.99% و 11.05% و 8.50%)، وإيزوجينول الميثيل (2.56% و 3.96% و 2.93%) وكميات صغيرة من مركبات الليمونين (1.31% و 3.158% و 1.24%). أجريت الدراسة الميكروبيولوجية للزيت العطري لأوراق نبات لوروس نوبيلس باستخدام طريقة الأقراص لتحديد حساسية السلالات البكتيرية للزيوت العطرية التي تم الحصول عليها.

. استخدمت تقنية تخفيف الوسط الصلب (آجار) لتحديد التركيزات المثبثة الدنيا (MIC) لنمو الخميرة والبكتيريا المدروسة. تُظهر النتائج الميكروبيولوجية الإجمالية التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة أن جميع المستخلصات التي تم الحصول عليها تمتلك نشاطاً مضاداً للبكتيريا عالياً جداً، حيث يبدو أن بعض السلالات تبرز لحساسيتها العالية جداً مقارنةً بسلالات أخرى.

تتزايد النفايات الناتجة عن استخلاص الزيوت العطرية بشكل مطرد، مما يسبب مشكلة بيئية كبيرة تحتاج إلى معالجة واستغلالها بشكل صحيح للحفاظ على البيئة، تم تحويل أوراق مسحوق النبات المدروس إلى مادة ماصة فعالة عن طريق المعالجات المتزامنة باستخدام 20% و 40% من كلوريد الكالسيوم ( $CaCl_2$ ) كمشرب والتحلل الحراري عند 600 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة، والحصول على عينات تم تعيينها CA-20 و CA-40 على التوالي. استخدمت المواد الماصة المحضرة لإزالة الملوثات الصيدلانية من الأوساط المائية.

تم استخدام طرق توصيف الخصائص، بما في ذلك تحليل FTIR، و pHzpc، والفحص المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي، و Raman، وحيود الأشعة السينية، وتحليل مساحة السطح BET والمسامية المتاحة، للخصائص الفيزيائية الكيميائية للمادة المحضرة قبل استخدامها لإزالة حمض الساليسيليك. كما تم تقييم تأثيرات المعلمات التقليدية. أظهر تطبيق نماذج الامتزاز المتساوي الامتزاز على بيانات الامتزاز التجريبي أن نموذج Sips يصف البيانات التجريبية على أفضل وجه، مما يعطي قدرة امتزازه تبلغ 45.42 مجم/جم. أكدت الدراسة الديناميكية الحرارية تلقائية وامتصاصية عملية امتزاز حمض الساليسيليك بواسطة المادة المحضرة ( $\Delta G^0$  تتراوح من -27.633 إلى -26.024 كيلوجول/مول،  $\Delta H^0 = -57.907$  كيلوجول/مول). تم تحويل مخلفات أوراق نبات لوروس نوبيليس ل. بفعالية لتقليل تركيز حمض الساليسيليك في الماء.

### كلمات المفتاحية

، الزيت العطري، التقطير المائي بمساعدة الميكروويف، التقطير البخار، النشاط الميكروبيولوجي، *Laurus nobilis L*، النشاط المضاد للأكسدة، حمض الساليسيليك، الامتزاز

# Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale ..... 1

## Chapitre I : Plantes Médicinale et Extraction des huiles essentielles

### Partie 1 : Plantes Médicinale

Introduction..... 6

I.1. Définition..... 6

I.2. Pourquoi se traiter par les plantes ?..... 7

I.2.1. Phytothérapie..... 7

I.2.1.1. Types de phytothérapie..... 7

I.3. Plantes médicinales et médicaments..... 7

I.4. Les avantages des plantes médicinales ..... 8

I.5. Les Eléments Actifs des Plantes ..... 8

✓ Les Phénols..... 8

✓ Les flavonoïdes..... 9

✓ Les tanins ..... 9

✓ Les coumarines..... 10

✓ Les saponines..... 11

✓ Les glucosides cardiaques..... 11

✓ Les polysaccharides..... 12

✓ Les alcaloïdes..... 12

✓ Les huiles essentielles..... 13

✓ Les vitamines.....	13
----------------------	----

## **Partie 2 : Les huiles essentielles**

Introduction .....	16
I.6. Utilisations des huiles essentielles.....	17
I.7. Méthodes d'extraction des huiles essentielles.....	17
I.7.1. Entraînement à la Vapeur d'eau.....	17
I.7.2. Hydro diffusion.....	18
I.7.3. Hydrodistillation "HD" .....	19
I.7.4. Extraction par les solvants organiques (soxhlet).....	20
I.7.5. Extraction assistée par ultrasons.....	20
I.7. 6. Extraction par micro-ondes.....	21
I.7. 6.1. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes .....	22
I.7. 6.2. Extraction par solvant assistée par micro-ondes.....	22
I.7. 6.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	22
I.8. Propriétés physico-chimiques.....	23
I.9. Identification des huiles essentielles .....	24
I.9. 1. Chromatographie en phase gazeuse /spectrométrie de masse (GC/MS) .....	24
I.10. Activités biologiques.....	25
I.10.1. Activité antioxydante.....	25
I.10.2. Activités antimicrobiennes.....	27
<b>Références</b> .....	28

## **Chapitre II Généralités Sur Les Déchets Pharmaceutiques**

Introduction.....	35
-------------------	----

II.1.	Définition de substances pharmaceutiques.....	35
II.2.	Classification pharmacologique.....	35
II.3.	Consommation de médicaments en Algérie.....	37
II.4.	Micropolluants.....	36
II.5.	Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques.....	38
II.6.	Caractéristiques et effets toxicologiques des produits pharmaceutiques.....	39
II.7.	Adsorption de produits pharmaceutiques.....	40
	<b>Références.....</b>	<b>41</b>

### **Chapitre III Adsorption et Charbon actif**

#### **Partie 01 : Adsorption**

Introduction .....	46
III.1. Types d'adsorption.....	46
III.1.1. Adsorption chimique .....	46
III.1.2. Adsorption physique.....	46
III.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	47
III.3. Caractéristiques de l'adsorbat.....	47
III.3.1. Taille des molécules.....	48
III.3.2. Solubilité.....	48
III.3.3 Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....	48
III.3.4. Orientation des molécules.....	48
III.4. Isotherme d'adsorption.....	49
III.4.1. Classification des Isothermes .....	49

III.4.2. Modèles d'isothermes.....	51
III.4.2.1. Modèle de Langmuir.....	51
III.4.2.2. Isotherme de Freundlich.....	52
III.4.2.3 Isotherme de Temkin.....	52
III.4.2.4. Modèle de Sips .....	53
III.4.2.5. Isotherme Flory-Huggins.....	54
III.5. Cinétique d'adsorption.....	54
III.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	55
III. 5.1.1. Modèle pseudo- premier ordre.....	55
III.5.1.2 Modèle pseudo - second ordre.....	55
III.5.1.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	55
III.6 Paramètres thermodynamiques.....	56
III.7. Fonctions d'erreur.....	57

## **Partie 02 : Charbon actif**

III.8 Généralités sur le charbon actif .....	58
III.8.1. Définition.....	58
III.8.2 Origine de charbon actif.....	59
III.8.3. Structure de charbon actif.....	59
III.8.4 Morphologie du charbon actif .....	60
III.8.4.1 Charbon actif en poudre (CAP).....	61
III.8.4.2. Charbon actif granulé (CAG) .....	61
III.8.4.3 Charbon actif en fibre (CAF).....	62
III.8.5. Production et activation du charbon.....	62

III.8.5.1. Carbonisation (pyrolyse).....	62
III.8.5.2. Activation.....	63
a) Activation physique.....	63
b) Activation chimique.....	63
III.9. Chimie de surface des charbons actifs.....	64
III.10. Description du mécanisme d'adsorption.....	65
III.11. Description des différentes techniques de caractérisation.....	66
III.11. 1. Analyse structurale.....	66
a) Indice d'iode.....	66
b) Indice de bleu de méthylène.....	66
c) Le pH de point de charge zéro (pH <sub>Pcz</sub> ).....	67
III.11. 2. Détermination de la surface spécifique.....	67
III.11. 3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	67
III.11. 4. Caractérisation chimique par IRTF.....	67
III.12. Applications du charbon actif.....	68
III.13. Régénération.....	69
III.13.1. Régénération thermique.....	70
III.13.2. Régénération à vapeur d'eau.....	70
III.13.3. Régénération chimique.....	70
<b>Références</b> .....	72

## **Chapitre IV Matériels et méthodes**

Introduction .....	79
IV.1 Espèce végétale étudiée.....	79
IV.1.1. Origine.....	79

IV.1.2. Description morphologique.....	79
IV.1.3. Répartition géographique.....	80
IV.1.4. Composition chimique.....	81
IV.1.5. Récolte et préparation.....	82
IV.1.6. Détermination du taux d'humidité.....	82
IV.1.7. Analyse phytochimique.....	82
IV.1.8. Dosage de polyphénols totaux.....	84
IV.1.9. Procédés d'extraction.....	85
IV.1.9.1. Hydrodistillation par clevenger .....	85
IV.1.9.2. Entraînement à la vapeur d'eau.....	85
IV.1.9.3. Hydrodistillation assistée par micro-onde.....	86
IV.1.10. Analyse physico-chimique des huiles essentielles.....	87
IV.1.11. Analyse par GC/MS.....	88
IV.1.12 Etude de l'Activité biologique.....	88
IV.1.12.1. Activité antioxydante.....	88
IV.1.12.2. Procédés d'étude microbiologique.....	89

## **Partie 2 : valorisation des déchets**

IV.2. Préparation du charbon actif.....	94
IV.2.1. Propriétés physiques.....	95
IV.2.2 Caractérisation du charbon actif.....	95
IV.2.2.1. Indice d'iode.....	96
IV.2.2.2. Indice de bleu de méthylène.....	97
IV.2.2.3. pH de Point de Charge Zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	97

IV.2.2.4. Analyse BET.....	97
IV.2.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	98
IV.2.2.6. L'analyse infrarouge (IR -TF) .....	98
IV.2.2.7. Diffraction des rayons X.....	98
IV.2.2.8. Raman (RMN <sup>-1</sup> ) .....	99
IV.2.3. Adsorption de produit pharmaceutique.....	99
IV.2.4. Acide salicylique.....	100
IV.2.4.1. Propriétés physico-chimiques .....	100
IV.2.5. Mode et conditions d'opérateurs.....	100
IV.2.5.1. Facteurs influençant l'adsorption de l'acide salicylique.....	100
IV.2.5.2. Cinétique d'adsorption.....	101
IV.2.5.3. Paramètres thermodynamiques.....	102
IV.2.5.4. Isothermes d'adsorption.....	102
IV.2. 6. Désorption et régénération.....	103
<b>Références.....</b>	<b>104</b>

## **Chapitre V Résultats et discussions**

V.1. Espèce végétale .....	108
V.1.1. Teneur en eau.....	108
V.1.2. Analyse phytochimique.....	108
V.1.3 dosage de polyphénols totaux.....	109
V.2. Huiles essentielles.....	110
V.2.1. Analyse physico-chimique.....	110
V.2.2. Analyse de la composition chimique.....	112

V.2.3 Etude de l'activité biologique des huiles essentielles.....	116
V.2.3.1. Activité Antioxydante.....	116
a- Test de DPPH.....	116
V.2.3.2. Activité antimicrobienne.....	118
a- Technique de l'aromatogramme.....	118
b- Détermination des concentrations minimales inhibitrices (CMI).....	120
V.3 Etude de l'élimination de l'acide salicylique par le charbon actif préparé (CA-40) .....	121
V.3.1 Caractérisation de Charbon Actif préparé (CA-40) .....	122
V.3 .1.1 Propriétés physiques et ses caractéristiques texturales.....	122
▪ Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène .....	122
▪ Analyse par BET.....	123
▪ Le pH du point de charge zéro pH PZC. ....	123
▪ Analyse par MEB/EDX .....	124
▪ Analyse par FT-IR .....	125
▪ Analyse par DRX.....	126
▪ Analyse par Spectroscopie Raman.....	127
V.3 .2 Application de l'adsorption .....	128
V.3 .2.1 Courbe d'étalonnage.....	128
V.3 .2.2 paramètres influençant.....	128
○ Etude Effet du temps de contact.....	129
○ Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant.....	129
○ Etude de l'influence du pH sur l'adsorption.....	130
V.3.2.3. Isotherme d'adsorption de l'acide salicylique .....	131
V.3.2.4. Cinétique d'adsorption de l'acide salicylique.....	133
V.3.2.5. Etude thermodynamique.....	135
V.3.2.6. Régénération de charbon actif CA-40.....	135

A. Désorption .....	135
B. Régénération.....	137
<b>Références</b> .....	138
<b>Conclusion générale</b> .....	141

## Liste des Figures

<b>Figure 1</b>	Structure chimique des composés phénoliques	9
<b>Figure 2</b>	Structure de base des flavonoïdes	9
<b>Figure 3</b>	Structure chimique des tanins (a) hydrolysables (b) condensés	10
<b>Figure 4</b>	Structure chimique des camarines	10
<b>Figure 5</b>	Structure chimique des saponines (1) triterpenoides (2) stéroïdes	11
<b>Figure 6</b>	Structure chimique de glucides cardiaques	12
<b>Figure 7</b>	Structure chimique de polysaccharides	12
<b>Figure 8</b>	Structure chimique d'alcaloïdes	13
<b>Figure 9</b>	Structure chimique de vitamine C(a) et vitamine A(b)	14
<b>Figure 10</b>	Schéma de montage entrainement à la vapeur d'eau	18
<b>Figure 11</b>	Schéma du dispositif de l'hydro-diffusion	19
<b>Figure 12</b>	Schéma de montage de l'hydro-distillation	19
<b>Figure 13</b>	Schéma de montage soxhlet	20
<b>Figure 14</b>	Schéma représente extraction assistée par ultrasons	21
<b>Figure 15</b>	Schéma de montage de l'extraction sans solvant assistée par microonde	22
<b>Figure 16</b>	Schéma de montage de l'hydrodistillation assistée par micro-onde	23
<b>Figure 17</b>	Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse	25
<b>Figure 18</b>	Le marché national par classes thérapeutiques en 2013 (en %)	37
<b>Figure 19</b>	Sources de pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques	39
<b>Figure 20</b>	Adsorption physique et chimique	47
<b>Figure 21</b>	Facteurs influençant l'adsorption	47
<b>Figure 22</b>	Classification des isothermes d'adsorption	50
<b>Figure 23</b>	Différentes isothermes d'adsorption.	51
<b>Figure 24</b>	Porosité de charbon actif observée par microscopie électronique à balayage	58
<b>Figure 25</b>	Structure du charbon actif	59
<b>Figure 26</b>	Charbon actif (a) non graphitnant et (b) graphitnant	60
<b>Figure 27</b>	Charbon actif en poudre (CAP)	61
<b>Figure 28</b>	Charbon actif en grain (CAG)	61
<b>Figure 29</b>	Charbon actif extrudé (CAE)	62
<b>Figure 30</b>	Représentation des groupes fonctionnels à la surface des charbons actifs	64
<b>Figure 31</b>	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	66
<b>Figure 32</b>	Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant	70

<b>Figure 33</b>	Feuille, fleur et fruit de <i>Laurus nobilis L</i>	80
<b>Figure 34</b>	Distribution de <i>Laurus nobilis L</i>	81
<b>Figure 35</b>	Principaux composés volatils rapportés dans l'huile essentielle de <i>Laurus nobilis L</i>	81
<b>Figure 36</b>	Situation géographique de station de collecte de <i>Laurus nobilis L</i> .	82
<b>Figure 37</b>	Protocole de Dosage de polyphénols totaux	84
<b>Figure 38</b>	Hydrodistillateur de type Clevenger	85
<b>Figure 39</b>	Vapodistillateur 12 Litres utilisé pour l'extraction des huiles essentielles	86
<b>Figure 40</b>	Hydrodistillation assisté par microonde	87
<b>Figure41</b>	Mécanisme réactionnel du test DPPH	89
<b>Figure 42</b>	Procédure de la méthode de l'aromatogramme	91
<b>Figure 43</b>	Détermination de la C.M.I par micro dilution	93
<b>Figure 44</b>	Diagramme schématique de préparation de charbon Actif	94
<b>Figure 45</b>	Teneur en eau et en matière sèche des feuilles fraîches des <i>Laurus nobilis L</i>	108
<b>Figure 46</b>	Résultats de tests de phytochimique	109
<b>Figure 47</b>	Courbe d'étalonnage d'acide gallique	110
<b>Figure 48</b>	Cinétique d'extraction de HE de <i>Laurus Nobils</i> par trois déférente techniques	110
<b>Figure 49</b>	Rendement en huile essentielle obtenue	111
<b>Figure 50</b>	Chromatogrammes GC-MS des huiles essentielles de <i>Laurus nobilis L</i>	115
<b>Figure 51</b>	Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes Concentrations	117
<b>Figure 52</b>	Résultat anti microbienne de l'huile essentielle HDM	119
<b>Figure 53</b>	Résultat anti microbienne de l'huile essentielle HD	119
<b>Figure 54</b>	Résultat anti microbienne de l'huile essentielle EVD	120
<b>Figure 55</b>	Teneur en eau massique de charbon actif	122
<b>Figure 56</b>	Isothermes d'adsorption /désorption de CA-40	123
<b>Figure 57</b>	Point de charge nulle de CA-40	124
<b>Figure 58</b>	Micrographie MEB et EDX de l'échantillon CA-40	125
<b>Figure 59</b>	Spectrogramme FTIR de l'échantillon CA -40	126
<b>Figure 60</b>	Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon CA-40	127
<b>Figure 61</b>	Spectre Raman de l'échantillon CA-40	124
<b>Figure 62</b>	Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique	129
<b>Figure 63</b>	Effet du temps de contact sur adsorption de l'acide salicylique	129
<b>Figure 64</b>	Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption de l'acide salicylique	130

<b>Figure 65</b>	Effet du pH sur l'adsorption de l'acide salicylique	130
<b>Figure 66</b>	Isotherme d'adsorption de l'acide salicylique	131
<b>Figure 67</b>	Cinétique d'adsorption de l'acide salicylique sur l'échantillon CA-40	134
<b>Figure 68</b>	Cinétique de diffusion intra-articulaire pour l'adsorption de l'acide salicylique	134
<b>Figure 69</b>	Effet de température	135
<b>Figure70</b>	Evaluation de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$	135
<b>Figure71</b>	Désorption de charbon actif saturé acide salicylique par six solvants organiques	137
<b>Figure72</b>	Régénération de charbon actif après 4cycles d'adsorption	137

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b>	Principaux radicaux libres et leurs structures chimiques	26
<b>Tableau 2</b>	Catégories et principales caractéristiques de produits pharmaceutiques	36
<b>Tableau 3</b>	Adsorption de l'acide salicylique par différents adsorbants	40
<b>Tableau 4</b>	Taille des pores et surface de charbon actif	59
<b>Tableau 5</b>	Adsorption de diverse polluant par charbon actif	69
<b>Tableau 6</b>	Analyse phytochimie de feuilles <i>Laurus nobilis L</i>	83
<b>Tableau 7</b>	Transcription des diamètres d'inhibition des disques	91
<b>Tableau 8</b>	Structure et propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique	100
<b>Tableau 9</b>	Conditions opératoires prises en compte durant l'adsorption de d'acide salicylique	101
<b>Tableau 10</b>	Résultats du screening phytochimique de <i>Laurus nobilis L</i>	109
<b>Tableau 11</b>	Résultats d'analyses physico -chimique des HEs de <i>Laurus nobils L</i>	111
<b>Tableau 12</b>	Composition chimique des huiles essentielles de <i>Laurus nobilis L</i>	113
<b>Tableau 13</b>	Valeurs de la concentration efficace 50 des huiles essentielles obtenues par le test de DPPH	117
<b>Tableau 14</b>	Diamètre de la zone d'inhibition des huiles essentielles (EVD, HD, HDM) par la méthode de diffusion sur disque.	118
<b>Tableau 15</b>	Concentration minimale inhibitrice (CMI) des huiles essentielles de <i>Laurus nobilis L</i>	121
<b>Tableau 16</b>	Détermination de Propriétés physiques et caractéristiques texturales de (CA-40)	122
<b>Tableau 17</b>	Paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips pour l'élimination de l'acide salicylique obtenus à partir de formes non linéaires	132
<b>Tableau 18</b>	Comparaison des capacités d'adsorption de l'A.S. sur différents adsorbants d'après la littérature	135
<b>Tableau 19</b>	Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'acide salicylique	135
<b>Tableau 20</b>	Paramètres thermodynamiques de l'absorption de l'A.S sur l'échantillon CA-40	136

## Liste d'abréviations

<b>AFNOR</b>	Association Française de Normalisation
<b>ATCC</b>	American Type Culture Collection
<b>CE50</b>	Concentration Efficace à 50%
<b>CMI</b>	Concentration Minimale Inhibitrice
<b>DPPH</b>	1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyle
<b>HE</b>	Huile essentielle
<b>HD</b>	Hydrodistillation
<b>EVD</b>	Entrainement à la vapeur d'eau
<b>HDM</b>	Hydrodistillation Assistée par microonde
<b>PI</b>	Pourcentage d'inhibition
<b>SM</b>	Spectrométrie de Masse
<b>UFC</b>	Unité Formant des Colonies
<b>UI</b>	Unité Internationale
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Teller
<b>A.S</b>	Acide Salicylique
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>PSO</b>	Pseudo-second ordre
<b>CA-40</b>	Charbon activé 40% de CaCl <sub>2</sub>
<b>CA-20</b>	Charbon activé 20% de CaCl <sub>2</sub>
<b>tr</b>	Temps de rétention

# Introduction générale

# Introduction

Les plantes médicinales ont pris de l'importance dans le domaine de la recherche en pharmacologie et de la fabrication de médicaments, non seulement lorsqu'elles sont utilisées directement comme agents thérapeutiques, mais également comme ressources pour la synthèse pharmaceutique ou comme références pour les composés aux propriétés pharmacologiques. Par conséquent, malgré l'évolution du médicament synthétique, le remède végétal dans ses diverses formes persiste à tenir une position privilégiée.

Les substances naturelles se caractérisent par une composition chimique riche en métabolites secondaires, qui ont un rôle crucial dans la physiologie végétale. Ils manifestent une variété d'activités antioxydantes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antibactériennes et antifongiques. De plus, on compte actuellement des centaines de médicaments qui reposent sur des composés actifs extraits des plantes.

Le recours aux produits naturels constitue une solution essentielle pour réduire les impacts néfastes des produits chimiques qui mettent en péril l'environnement et la santé humaine. Il est crucial de développer de nouveaux agents thérapeutiques pour combattre les phénomènes d'oxydation et la résistance microbienne. Ainsi, l'étude des plantes offre un potentiel inestimable pour la découverte de nouvelles substances ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes.

L'Algérie possède d'importantes ressources en plantes aromatiques et médicinales qui peuvent être utilisées dans divers domaines, notamment la pharmacie, les cosmétiques, la parfumerie et l'industrie alimentaire. La valorisation de ces ressources est devenue indispensable. A cet effet, nous nous sommes intéressés à une espèce poussant à l'état spontané à l'ouest du pays, exactement dans la wilaya de Mostaganem à savoir *Laurus nobilis L* et plus particulièrement, à son métabolite secondaire ; l'huile essentielle.

Les huiles essentielles sont l'ensemble de molécules bioactives présentant une variété de propriétés biologiques intéressantes. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines : médecine, pharmacie, cosmétologie, alimentation et agriculture. L'engouement pour ces espèces continue de croître et, en fait, a récemment connu un intérêt sans précédent. L'étude vise à identifier des agents thérapeutiques toujours plus performants et avec le minimum d'effets indésirables, et

trouve dans ces huiles essentielles des alternatives potentielles pour traiter divers problèmes, y compris l'apparition de la résistance microbienne aux antibiotiques.

La contamination des eaux résiduaires constitue une question environnementale pressante. Cela a des impacts néfastes sur les êtres vivants et l'environnement. Les contaminants pharmaceutiques deviennent de plus en plus significatifs et exigent une attention immédiate.

L'environnement aquatique est contaminé par les produits pharmaceutiques via le traitement des eaux usées municipales, les eaux industrielles, les résidus animaux, le déversement direct de médicaments dans l'eau et les fuites provenant des fosses septiques.

Nombreuses méthodes et techniques de traitement pour traiter les eaux usées polluées telles que l'électrocoagulation [1], l'ultrafiltration, l'osmose inverse, tous les procédés d'oxydation avancée (POA) [2], tels que la photocatalyse et les oxydations Fenton et électrochimique. Ces méthodes comportent certaines limitations, comme un temps de traitement prolongé, une efficacité limitée, des difficultés en termes d'optimisation, une inadéquation face aux fortes concentrations et un coût élevé du traitement [3].

L'adsorption est l'un des meilleurs processus pour l'élimination de polluants organiques, en raison de son coût modéré, sa facilité d'utilisation et de simplicité de conception. De plus, au cours de ce processus, n'y a pas de formation de produits dangereux.

Parmi des adsorbants les plus fréquemment employés dans le secteur industriel pour des usages environnementaux est le charbon actif. Il se trouve principalement à base des déchets d'origine agricole aquatique et artificielle, tels que les algues [4], les feuilles d'artichaut [5], bois de pin [6] et de tige de banane [7].

Notre travail est structuré en trois parties. La première partie présente une synthèse bibliographique divisée en trois chapitres.

- ✓ Le premier chapitre traite des plantes médicinales et des huiles essentielles.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les produits pharmaceutiques.
- ✓ Le troisième chapitre aborde l'adsorption et le charbon actif.

Le quatrième chapitre, considéré comme le plus important de ce travail, est subdivisé en deux parties :

La première partie concerne l'extraction des huiles essentielles par différentes techniques, ainsi que leurs caractérisation physico-chimique et biologique, notamment :

- ✓ L'analyse de certaines propriétés physico-chimiques, telles que la densité, le rendement et l'indice de réfraction.
- ✓ L'identification de la composition chimique des huiles essentielles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- ✓ L'évaluation de l'efficacité antimicrobienne des huiles essentielles à l'aide de l'aromatogramme et par dilution en milieu liquide.
- ✓ L'analyse de l'activité antioxydante des huiles essentielles en utilisant le test du DPPH.

La deuxième partie porte sur la valorisation des déchets d'extraction pour la fabrication d'un adsorbant efficace, destiné à l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique émergent dans les eaux usées. Une étude approfondie a ensuite été réalisée afin d'évaluer l'effet de différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de ce micropolluant, notamment le pH, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la température. Des modèles d'isothermes d'adsorption ont été appliqués aux données expérimentales, accompagnés d'études cinétiques et thermodynamiques, afin de mieux comprendre le mécanisme du phénomène d'adsorption.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résumera l'ensemble de ces résultats.

## References

- [1] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H. R. Rahimi, & M. Dolatabad, Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, vol. 109, pp. 538-547.
- [2] S. Mohammadi, G. Moussavi, K. Yaghmaeian, & S. Giannakis, Development of a percarbonate-enhanced Vacuum UV process for simultaneous fluoroquinolone antibiotics removal and fecal bacteria inactivation under a continuous flow mode of operation, *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 431, p. 134064.
- [3] O. J. Lghalo, O. J. Ajala, G. Umenweke, S. Ogunniyi, C. A. Adeyanju, C. A. Igwegbe, & A. G. Adeniyi, Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, vol. 8, p. 104264.
- [4] A. Medjdoub, F. Nemchi, H. Belayachi, B. Bestani, S. Bourahla, & M. Belhakem, Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, 2022, vol. 252, pp. 348-356.
- [5] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, & L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from *globe artichoke* leaves, *Fuel Processing Technology*, 2011.
- [6] M. Essandoh, B. Kunwar, C. U. Pittman Jr, & D. Mlsna, Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using *pine wood* fast pyrolysis biochar, *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 265, pp. 219-227.
- [7] E. Misran, O. Bani, E. M. Situmeang, & A. S. Purba, *Banana stem*-based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability, *Alexandria Engineering Journal*, 2022, vol. 61, no. 3, pp. 1946-1955.

# Chapitre I

## Plantes médicinales et extraction des huiles essentielles

### *Partie 1* : Plantes médicinales



## **Introduction**

Les plantes médicinales et aromatiques ont été largement utilisées pendant des siècles pour traiter les maladies humaines. Des extraits de plantes étaient déjà connus et utilisés par différentes civilisations (égyptiens, grecs, chinois etc.) en médecine traditionnelle.

Les produits naturels ont une composition chimique riche en métabolismes secondaires tels que les huiles essentielles, les flavonoïdes, les alcaloïdes et les tanins, qui jouent un rôle important dans la physiologie végétale. Ils présentent divers avantages biologiques potentiels, notamment des activités antioxydantes, anti-inflammatoires, anticancéreuses, antibactériennes et antifongiques, qui agissent comme mécanisme de défense contre les micro-organismes prédateurs. Ces composés peuvent aussi avoir des effets nocifs sur le corps humain, lorsqu'ils sont consommés en quantité excessive [1]

Différentes méthodes sont mises en œuvre pour l'extraction des essences végétales. En général, le choix de la méthode d'extraction des huiles essentielles dépendra de la nature du matériau végétal à traiter (graines, feuilles, tige ...etc).

La détermination des propriétés physico-chimiques des huiles essentielles est une étape primordiale mais non suffisante pour les caractériser. Il est donc nécessaire de les analyser par chromatographie couplée à la spectrophotométrie de masse (GC-MS). L'identification des composés chimiques bioactifs par GC-MS est basée sur la surface du pic (Aire%), le temps de rétention, le poids moléculaire et la formule moléculaire.

### **I.1. Définition**

Elles sont définies par la Pharmacopée Française 2000 « les plantes médicinales sont des drogues végétales au sens de la Pharmacopée européenne (1433) dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses. Ces plantes médicinales peuvent aussi avoir des usages alimentaires, condimentaires ou hygiéniques » [2].

Elles sont largement utilisées pour leurs propriétés thérapeutiques, et bien connues et appréciées pour une gamme d'avantages pour la santé comme la baisse de la pression artérielle, également réduire le risque de cancer ou protéger les maladies cardiovasculaires [3-5].

## **I.2. Pourquoi se traiter par les plantes ?**

### **I.2.1. Phytothérapie**

Ce mot vient du grec « phyto » qui signifie plante et « thérapeuo » qui signifie soigner c'est l'une des formes de traitement les plus anciennes qui continue à jouer un rôle important en Afrique et en Asie par l'usage de plantes médicinales [6].

#### **I.2.1.1. Types de phytothérapie**

On distingue deux types de phytothérapies :

- **La phytothérapie traditionnelle (classique)**

Les plantes médicinales ont été considérées comme le principal réservoir thérapeutique pendant des siècles, leur connaissance étant construite à travers l'observation et l'expérience. Les plantes étaient utilisées après avoir été soumises à des traitements simples tels que la macération, l'infusion ou la fermentation, ou encore en les utilisant directement telles quelles ou partiellement en utilisant certaines de leurs parties. L'activité des plantes était observée à travers l'amélioration ou la modification des symptômes du patient. L'approche de la phytothérapie traditionnelle est considérée comme intégrale, car elle offre une gamme d'observations inégalée en termes de durée et de nombre de sujets [7].

- **La phytothérapie clinique (moderne)**

C'est une médecine de terrain dans laquelle une approche globale du patient et de son environnement est nécessaire pour déterminer le traitement, ainsi qu'un examen clinique complet. De nos jours, la phytothérapie est basée sur les avancées scientifiques et les recherches des extraits actifs des plantes. Une fois identifiés ces derniers sont standardisés. Cette pratique conduit aux phytomédicaments et selon la réglementation en vigueur dans le pays, la circulation de ces derniers est soumise à l'autorisation de mise sur le marché. On parle alors de pharmacognosie ou de biologie pharmaceutique [8].

## **I.3. Plantes médicinales et médicaments**

En ce qui concerne les médicaments à base de plantes, certaines des preuves d'efficacité les plus connues (pour un produit à base de plantes), à côté de celles concernant *l'Artemisia annua* pour le traitement du paludisme, concernent le millepertuis pour le traitement de la dépression légère à modérée. Les patients ressentent généralement moins d'effets secondaires que lorsqu'ils sont traités par des antidépresseurs tels que l'amitriptyline. Ces résultats ont inspiré des recherches mondiales visant à déterminer l'efficacité d'autres MTR/MCP largement

utilisées. En laboratoire, il a été démontré que certains extraits de plantes avaient divers effets pharmacologiques dont des effets anti-inflammatoires, vasodilatatoires, antimicrobiens, anti convulsants, sédatifs et antipyrétiques. Cependant, presque aucune étude randomisée contrôlée n'a été entreprise pour examiner la pratique et la prescription de traitements par les praticiens de médecine par les plantes dans leur travail quotidien. Ceci s'applique également aux Données extraites de Herbal Medicines : an Evidence-based Look. Therapeutics [9]

#### **I.4. Les avantages des plantes médicinales**

Toutefois, malgré les énormes progrès réalisés par la médecine moderne, la phytothérapie offre de multiples avantages. N'oublions pas que de tout temps, à l'exception de ces cent dernières années, les hommes n'ont eu que les plantes pour se soigner, qu'il s'agisse de maladies bénignes, rhume ou toux, ou plus sérieuses, telles que la tuberculose ou la malaria. L'opium, que l'on tire des graines du pavot, contient des alcaloïdes : morphine ou codéine, qui sont de puissants analgésiques largement utilisés dans la médecine moderne.

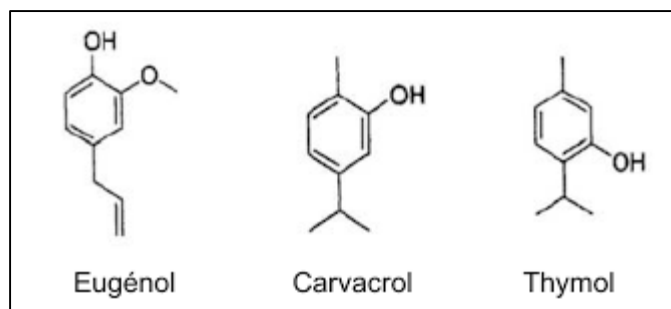
Aujourd'hui, les traitements à base de plantes reviennent au premier plan, car l'efficacité des médicaments tels que les antibiotiques (considérés comme la solution quasi universelle aux infections graves) décroît. Les bactéries et les virus se sont peu à peu adaptés aux médicaments et leur résistent de plus en plus[10] .

#### **I.4. Les éléments actifs des plantes**

Les effets curatifs de certaines plantes sont bien connus. Il est indispensable de connaître la composition des plantes pour comprendre comment elles agissent sur l'organisme.

##### **➤ Les Phénols**

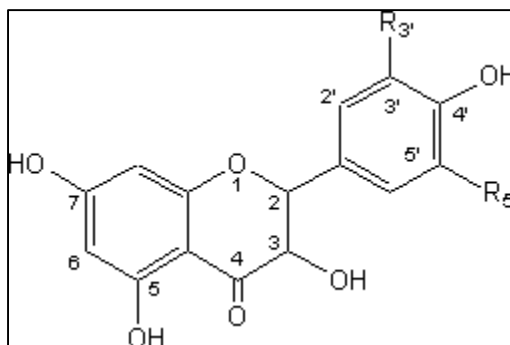
Il existe une très grande variété de phénols, de composés simples comme l'acide salicylique, molécule donnant par synthèse l'aspirine, à des substances plus complexes comme les composés phénoliques auxquels sont rattachés les glucosides. Les phénols sont anti-inflammatoires et antiseptiques. On suppose que les plantes, en les produisant, cherchent à se prémunir contre les infections et les insectes phytophages. Les acides phénoliques, comme l'acide rosmarinique, sont fortement antioxydants et anti-inflammatoires et peuvent avoir des propriétés antivirales. La gaulthène (*Caultheda pincumbens*) et le saule blanc (*Salix alba*) contiennent des acides glucosides phénoliques qui donnent, par distillation, des dérivés de salicylique et salicylate de méthyle. Exemples de quelques phénols [11].



**Figure 1** : Structure chimique de composés phénoliques [11]

➤ **Les Flavonoïdes :**

Les flavonoïdes, présents dans la plupart des plantes, sont des pigments polyphénoliques qui contribuent, entre autres, à colorer les fleurs et les fruits en jaune ou en blanc. Ils ont un important champ d'action et possèdent de nombreuses vertus médicinales antioxydantes. Ils sont particulièrement actifs dans le maintien d'une bonne circulation. Certains flavonoïdes ont aussi des propriétés anti-inflammatoires et antivirales, et des effets protecteurs sur le foie. Des flavonoïdes comme l'hespéridine et la rutine, présentes dans plusieurs plantes, dont le sarrasin (*Fagopyrum esculentum*) et le citronnier (*Citrus limon*), renforcent les parois des capillaires et préviennent l'infiltration dans les tissus voisins. Les isoflavones, que l'on trouve par exemple dans le trèfle rouge (*Trifolium pratense*), et le citron (*Citrus limon*) ont des effets œstrogéniques, sont efficaces dans le traitement des troubles liés à la ménopause [12].

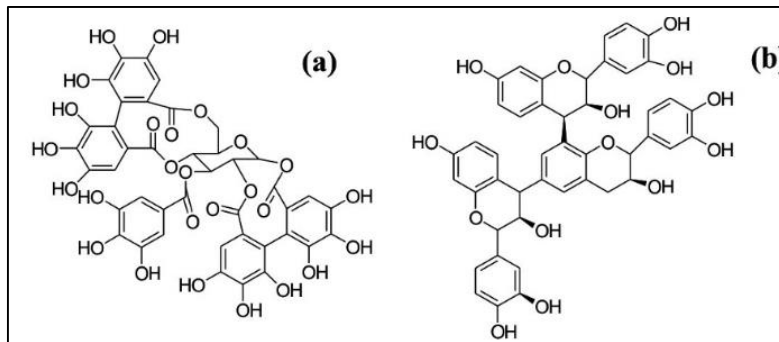


**Figure 2** : Structure de base des flavonoïdes [12]

➤ **Les Tanins**

Les tanins sont des composants polyphénoliques qui contractent les tissus en liant les protéines et en les précipitant, d'où leur emploi pour « tanner » les peaux. Ils permettent de stopper les hémorragies et de lutter contre les infections. Les plantes riches en tanins sont utilisées pour retendre les tissus souples, comme dans le cas des veines variqueuses, pour drainer les sécrétions excessives, comme dans la diarrhée, et pour réparer les tissus

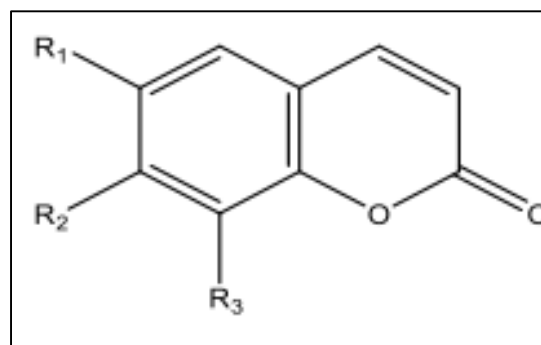
endommagés par un eczéma ou une brûlure. Les écorces de chêne (*Quercus robw*) et d'acacia (*Acacia catechu*) sont riches en tanins. Les tannins sont subdivisés en deux grands groupes : les tannins hydrolysables (HT) et les tannins condensés (CT). Les tannins ont des effets bénéfiques ou néfastes en fonction de leur concentration dans l'extrait ou l'espèce végétale ainsi que d'autres facteurs tels que l'espèce animale, le stade phénologique, l'état physiologique et la composition du régime alimentaire [13].



**Figure 3** : Structure chimique des tanins (a) hydrolysables (b) condensés [14 ,15]

#### ➤ Les coumarines

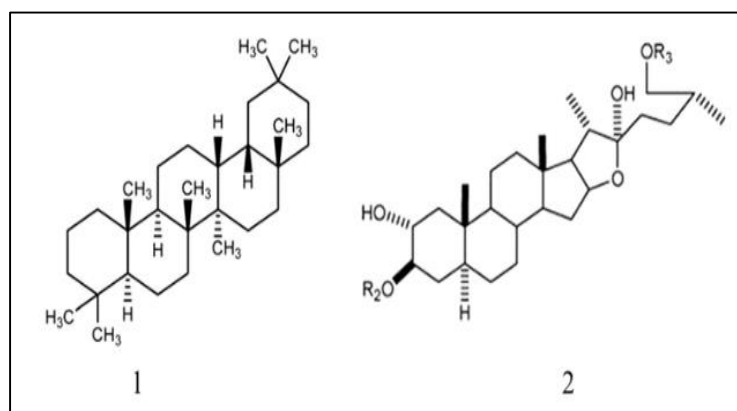
Les coumarines, de différents types, se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses. Les coumarines du mélilot (*Melilotus officinalis*) et du marronnier d'Inde (*Aesculus hippocastanum*) contribuent à fluidifier le sang alors que les furanocoumarines comme le bergaptène, contenu dans le celen (*Apium graveolens*), soignent les affections cutanées et que la khelline de la khella (*Ammi visnaga*) est un puissant vasodilatateur coronarien [16].



**Figure 4** : Structure chimique des camarines [17]

### ➤ Les saponines

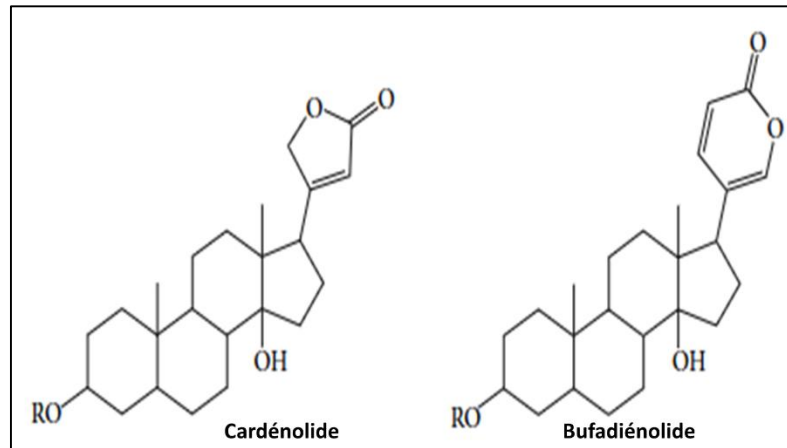
Principaux constituants de nombreuses plantes médicinales, les saponines doivent leur nom au fait que, comme le savon, elles produisent de la mousse quand on les plonge dans l'eau. Les saponines existent sous deux formes, les stéroïdes (2) et les triterpénoïdes(1) (Figure 5). La structure chimique des stéroïdes est similaire à celle de nombreuses hormones humaines (œstrogène, cortisone), et de nombreuses plantes qui en contiennent ont un effet sur l'activité hormonale. Les saponines triterpénoïdes, contenues dans la réglisse (*Glycyrrhiza glabra*) et la primevère (*Primula veris*), ont une activité hormonale moindre. Elles sont souvent expectorantes et facilitent l'absorption des aliments [18,19].



**Figure 5 :** Structure chimique des saponines (1) triterpénoïdes (2) stéroïdes [18]

### ➤ Les Glucosides Cardiaques :

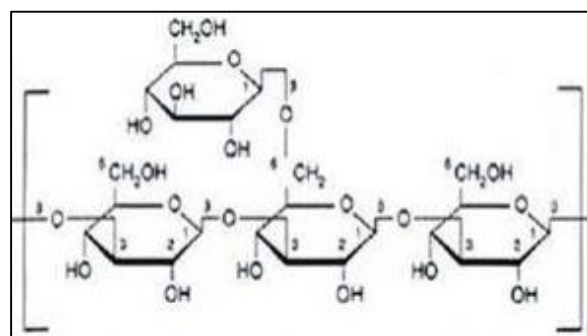
Les glycosides cardiaques, également connus sous le nom de stéroïdes cardiotoniques, sont des produits naturels avec une structure de type stéroïde et un cycle lactone insaturé. Ils contiennent généralement des fractions de sucre dans leur structure et ont une activité cardiotonique. Les glycosides cardiaques contenant la lactone 2-furanone sont connus sous le nom de cardénolides et ceux contenant la lactone 2-pyrone sont connus sous le nom de bufadiénolides (Figure 6). La plupart des glycosides cardiaques (par exemple, la digitoxine, la digoxine, l'ouabaine et l'oléandrine) ont été isolés à partir de plantes, notamment *Digitalis purpurea*, *Digitalis lanata*, *Strophanthus gratus* et *Nerium oleander*. Certains glycosides cardiaques ont également été trouvés chez les amphibiens et les mammifères, notamment la digoxine, l'ouabaine, la bufaline, la marinobufagénine et la télécinobufagénine. Plusieurs glycosides cardiaques sont utilisés en cardiologie pour le traitement de la congestion cardiaque et de certains types d'arythmies cardiaques [20,21].



**Figure 6 :** Structure chimique de glucides cardiaques [20,21]

### ➤ Les Polysaccharides

Ce sont des unités complexes de molécules de sucre liées ensemble que l'on trouve dans toutes les plantes. Du point de vue de la phytothérapie, les polysaccharides les plus importants sont les mucilages « visqueux » et les gommages, présents dans les racines, les feuilles et les graines. Le mucilage et la gomme absorbent de grandes quantités d'eau, produisant ainsi une masse gélatineuse qui peut être utilisée pour calmer et protéger les tissus enflammés, par exemple quand la peau est sèche et irritée ou la paroi des intestins enflammée et douloureuse. La meilleure façon de préparer les herbes mucilagineuses comme l'orme rouge (*Ulmus rubra*) et le lin (*Linum usitatissimum*) est de les gorger d'eau froide (de les faire macérer). Certains polysaccharides, comme les glucomannanes et les pectines, sont utilisés en cosmétologie [22].

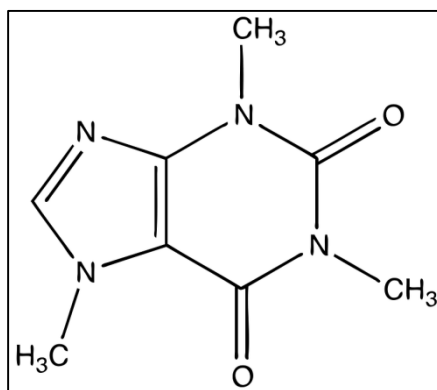


**Figure 7 :** Structure chimique de polysaccharides [22]

### ➤ Les Alcaloïdes

Formant un groupe très large, les alcaloïdes possèdent presque tous une molécule d'azote(-N—) (Figure 8) qui les rend pharmacologiquement très actifs. Certains sont des médicaments

connus qui ont des vertus thérapeutiques avérées ; C'est le cas d'un dérivé de la pervenche de Madagascar (*Vinca rosea syn, Catharanthus roseus*) employé pour traiter certains types de cancer. D'autres alcaloïdes, comme l'atropine, présente dans la belladone (*Atropa belladonna*), ont une action directe sur le corps : activité sédatrice, effets sur les troubles nerveux (maladie de Parkinson). Exemple d'alcaloïdes : la tryptamine [23].



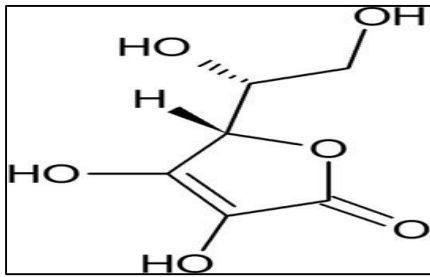
**Figure 8** : Structure chimique d'alcaloïdes [23]

#### ➤ Les huiles essentielles

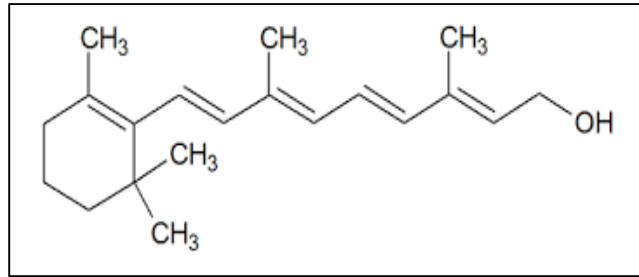
Les huiles essentielles extraites des plantes par distillation comptent parmi les plus importants principes actifs des plantes ; Elles sont largement employées en parfumerie. Les huiles essentielles contenues telles quelles dans les plantes sont des composés oxygénés, parfois d'origine terpenoïdes et possédant un noyau aromatique. Les huiles essentielles ont de multiples propriétés. L'arbre à thé (*Melaleuca altemifolia*), par exemple, est fortement antiseptique. Les huiles essentielles sont à différencier des huiles fixes ou des huiles obtenues par l'hydrolyse des glucosides, comme la chamazulène de la camomille allemande (*Chamomilla recutita*), formée lors de la distillation mais absente de la plante à l'origine. Les résines, substances huileuses collantes qui suintent des plantes, notamment de l'écorce de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), sont souvent liées aux huiles essentielles (oléorésines) et aux gommes [23].

#### ➤ Les Vitamines

Bien qu'elles soient souvent négligées, de nombreuses plantes médicinales sont particulièrement riches en vitamines. Le citronnier notamment (*Citrus limon*) contient des doses élevées de vitamine C et la carotte (*Daucus carota*) est riche en bêta-carotène (pro vitamine A) (Figure 9) [23].



(a)



(b)

**Figure 9** : Structure chimique de vitamine C(a) et vitamine A(b) [23,24]

## *Partie 2* : Les huiles essentielles



## **Introduction**

Depuis les temps les plus reculés, le monde végétal offre les éléments nécessaires à la survie de l'espèce humaine. En effet, les plantes demeurent la principale source de principes actifs dont le rôle et l'utilisation sont très variés.

Les Huiles Essentielles, constituants du métabolisme secondaire des plantes, ne sont pas toujours présentes chez tous les végétaux. Néanmoins, elles existent en grande partie dans le règne végétal et se rencontrent uniquement chez les plantes supérieures. Elles se trouvent en quantité appréciable chez environ 2000 espèces réparties en 60 familles botaniques [25].

Elles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante, aussi bien dans les fleurs, les feuilles, les fruits, les tiges que dans les écorces, les graines, les racines, les rhizomes ou le bois. [26].

La composition des huiles essentielles est très complexée avec plus de 100 composés chimiques : terpènes, aldéhydes, cétones, phénols, lactones, esters, sont des composants que l'on retrouve dans les différentes huiles essentielles. Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante : fleurs □ corces de fruits (citron, bergamote, orange) □ Graines □ Feuilles Fruits □ Bois [27].

- **Définition**

Selon la norme AFNOR ISO 9235, une huile essentielle est un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques : soit par l'entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, ..... [28].

Les huiles essentielles ou essences végétales sont des molécules à noyau aromatique volatils offrant à la plante une odeur caractéristique, constituées d'un mélange de métabolites secondaires (monoterpènes, sesquiterpènes, phénylpropanoïdes, etc.), elles sont largement utilisées dans l'industrie cosmétique, en parfumerie, alimentaire mais aussi en aromathérapie [29].

Elles sont produites dans des cellules spécialisées, morphologiquement diverses, présentes dans différents organes des plantes aromatiques [30], dans les fleurs (roses), les feuilles (eucalyptus, menthe), les bois (santal), les écorces (cannelle), les racines (valériane), les rhizomes (gingembre), les écorces (agrumes) et les graines (noix de muscade). On connaît environ 3000

huiles essentielles, dont 300 importantes sur le plan commercial, principalement destinées aux marchés des arômes et des parfums [31].

## **I.6. Utilisations des huiles essentielles**

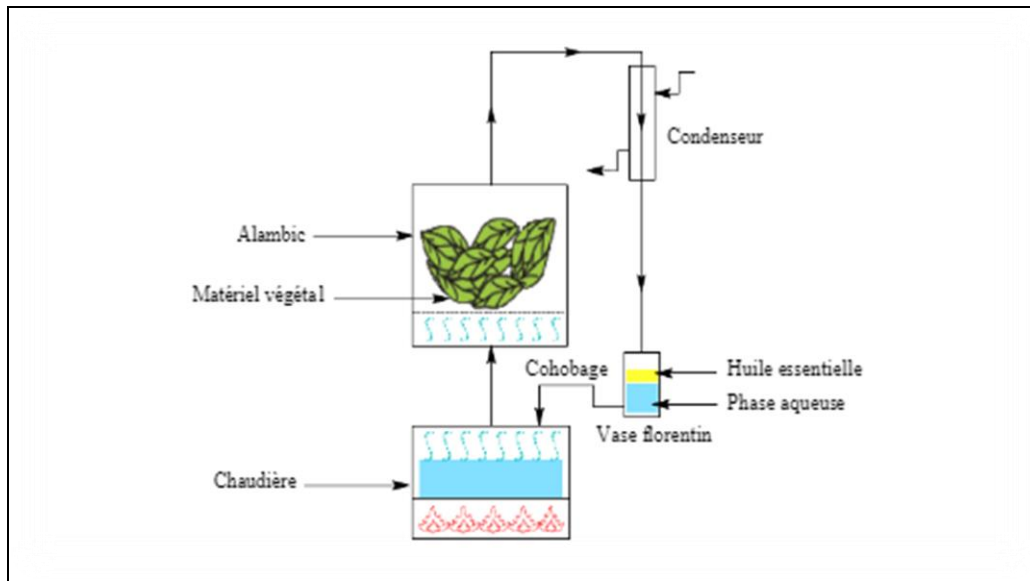
Elles sont utilisées dans certains médicaments, en parfumerie, en phytothérapie ou comme agent de saveur dans l'alimentation. Il faut distinguer l'activité de l'huile essentielle et celle de la plante infusée. Il existe souvent un seuil, au-delà duquel, elles peuvent devenir toxiques. L'utilisation des plantes et des huiles est contrôlée par le code de la santé publique. Depuis plusieurs années les huiles essentielles ont envahi de nombreux produits de la vie courante. On les retrouve de plus en plus en tant qu'arômes alimentaires et comme exhausteur de goûts (cafés, thés, tabacs, vins, yaourts, plats cuisinés, etc.). La cosmétique et principalement la cosmétique-bio est également un secteur qui utilise de plus en plus d'huiles essentielles on les retrouve dans de nombreux produits comme tels que les : savons, shampoings, gel-douches, crèmes ,....etc. Les Huiles Essentielles servent par exemple comme produits phytosanitaires pour combattre dans les cultures végétales les infections fongiques ou bactériennes ou virales. Elles apportent des solutions en agriculture biologique, réduisant les effets néfastes des pesticides de synthèse comme la pollution ou le développement de résistances [33-37].

## **I.7. Méthodes d'extraction des huiles essentielles**

Différentes méthodes sont mises en œuvre pour l'extraction des essences végétales. En général, le choix la méthode d'extraction des huiles essentielles dépendra de la nature de l'espèce végétale traiter, Il existe plusieurs techniques d'extraction les plus intéressantes peuvent être résumées comme suit :

### **I.7.1. Entraînement à la Vapeur d'eau**

L'entraînement à la vapeur d'eau (Figure10) est l'un des procédés d'extraction les plus anciens pour l'obtention des huiles essentielles. Dans ce système d'extraction, le matériau végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur ascendant ou descendant sans macération préalable. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale, elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau. Le plus souvent, la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille perforée [38].

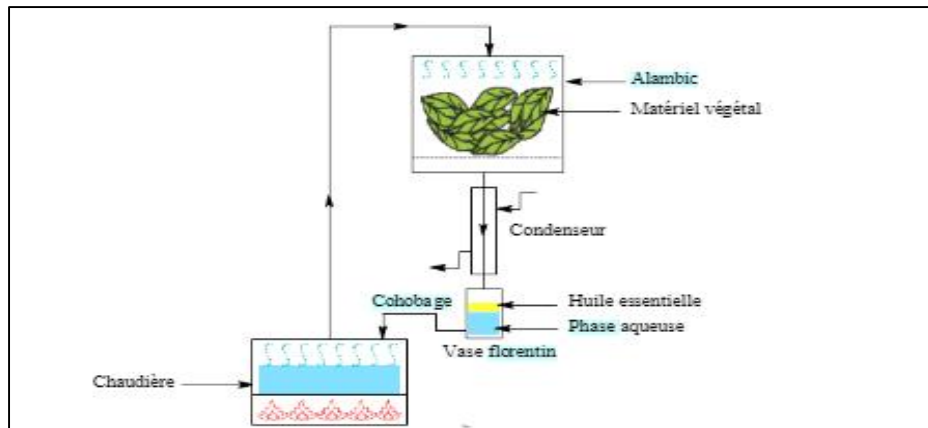


**Figure10** : Schéma de montage entrainement à la vapeur d'eau

Durant le passage de la vapeur à travers la matière végétale, l'huiles essentielles est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau– huile essentielle ». Le mélange est ensuite conduit vers le condenseur et l'essencier (vase de décantation pour les huiles essentielles) avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (HE). L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse [39].

### **I.7.2. Hydro diffusion :**

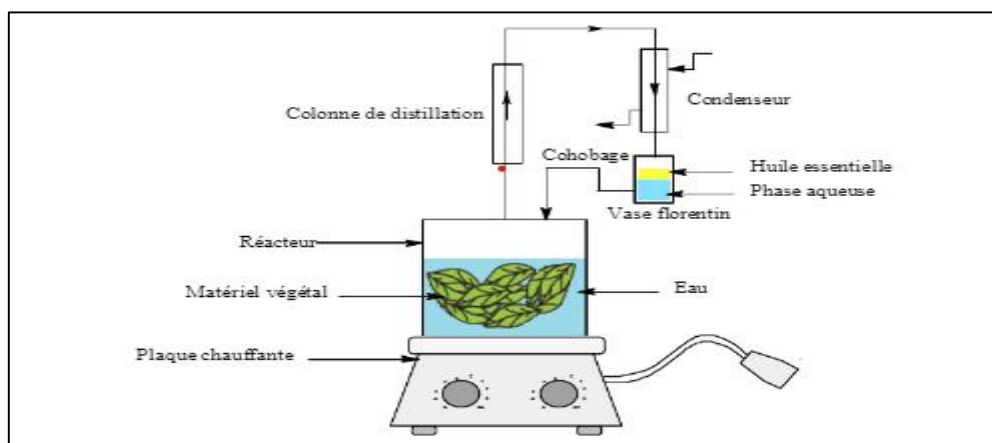
L'hydro-diffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur (Figure11). Dans ce cas le courant de vapeur n'est pas ascendant mais descendant. Le principe de cette méthode réside dans l'utilisation de la pesanteur pour dégager et condenser le mélange « vapeur d'eau– huile essentielle » dispersé dans la matière végétale. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydro-diffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact direct l'eau et la matière végétale. De plus, l'hydro-diffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc la réduction de la consommation de vapeur d'eau [40].



**Figure 11** : Schéma du dispositif de l'hydro-diffusion

### I.7.3. Hydrodistillation "HD"

L'hydro-distillation est l'une des méthodes les plus préconisées pour l'extraction des huiles essentielles à partir des épices sèches. Son principe consiste à immerger la matière végétale directement dans un réacteur rempli d'eau placé sur une source de chaleur (Figure 12). L'ensemble est ensuite porté à ébullition sous une pression atmosphérique. La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau un mélange azéotropique. Ce mélange constitué d'eau et d'huile essentielle est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensés, eau et molécules aromatiques, du fait de leurs différences de densité, se séparent en une phase aqueuse et une phase organique contenant l'huile essentielle. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage (recyclage de l'eau de distillation à l'aide d'un siphon) des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation [41,42].



**Figure 12** : Schéma de montage de l'hydro-distillation.

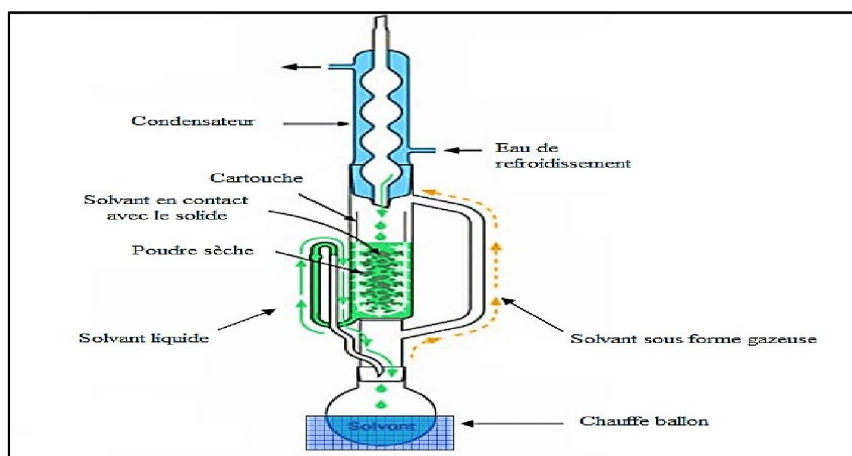
#### I.7.4. Extraction par les solvants organiques

##### ✓ Extraction par soxhlet

La technique d'extraction « classique » par solvant a été mise en œuvre pour les matières végétales fragiles telles que les fleurs, qui ne tolèrent pas la chaleur de distillation à la vapeur. Son principe consiste à mélanger le solvant avec la matière végétale dans un soxhlet (Figure13), ensuite chauffer le mélange. Par la suite, le filtrat est concentré par évaporation du solvant.

Le concentrât est une résine (résinoïde), ou concrète (une combinaison de cire et d'huiles essentielles). Cette concrète pourra être par la suite mélangée avec de l'alcool absolu pour extraire l'huile, et distillée ainsi, à des températures basses. Une fois distillée, l'huile aromatique est récupérée après évaporation de l'alcool [43,44].

Cette technique présente toutefois des inconvénients qu'il est important de signaler. En effet, l'intervention des solvants organiques peut entraîner des risques de contamination par des impuretés parfois difficile à éliminer. Pour cela, le choix du solvant d'extraction s'avère très délicat, il devrait posséder une certaine stabilité, une faible température d'ébullition afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. Parmi les solvants qui peuvent être utilisés pour l'extraction, nous pouvons citer : l'acétone, l'hexane, l'éther de pétrole, le méthanol ou l'éthanol [45].

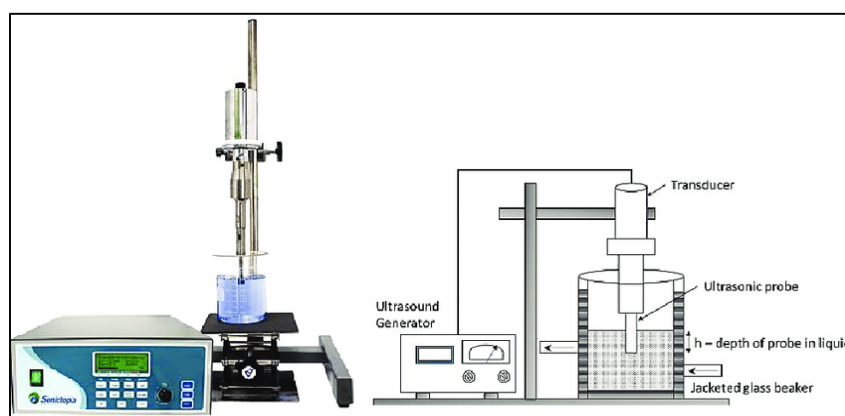


**Figure13** : Schéma de montage soxhlet [46]

#### I.7.6. Extraction assistée par ultrasons (E.A.U)

Les ultrasons sont des ondes sonores de très haute fréquence (20 kHz à 100 MHz), qui se propagent par compression et raréfaction, et nécessitent un support (c'est-à-dire un tissu) dans lequel se déplacer. L'extraction assistée par ultrasons utilise l'énergie ultrasonore de haute

intensité créée par l'implosion de bulles de cavitation. L'effondrement des bulles peut produire des effets physiques, chimiques et effets mécaniques lorsque cette énergie atteint la surface de la matière première à travers le solvant d'extraction, il est transformé en énergie mécanique équivalente à plusieurs milliers d'atmosphères de pression. L'E.A. U est un moyen simple, écologique et efficace alternatif aux techniques d'extraction conventionnelles. Les principaux avantages de la méthode sont sa simplicité d'utilisation et ses faibles exigences instrumentales. Les appareils à ultrasons comprennent un bain à ultrasons, principalement utilisé pour les extractions à petite échelle, ou un système de sonde à ultrasons pour extractions industrielles à grande échelle (Figure14) [47,48].



**Figure 14 :** Schéma représente extraction assistée par ultrasons (E.A.U)

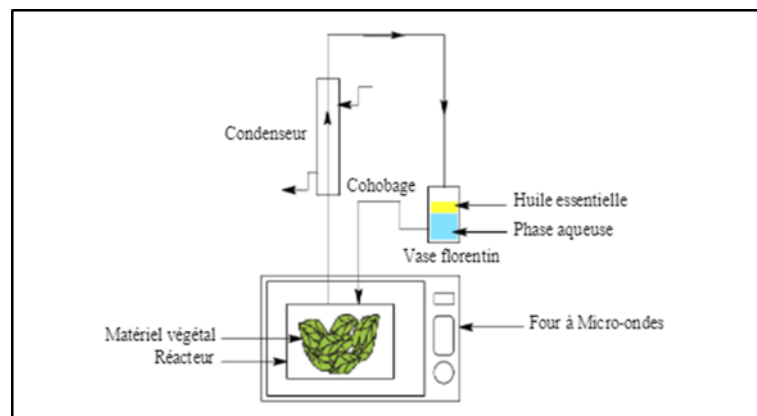
### I.7.7. Extraction par micro-ondes

- **Principes**

Les radiations micro-ondes utilisent un champ électromagnétique à une fréquence spécifique allant de 300 MHz à 300 GHz. Les fréquences des micro-ondes se situent sur le spectre électromagnétique entre les infrarouges et les ondes radio, avec des longueurs d'ondes comprises entre 1 mm et 1 m. Cependant, seules quelques fréquences sont autorisées pour des utilisations industrielles, scientifiques et médicales afin d'éviter toutes interférences avec les radiocommunications et les radars, et en général celles de 0,915 et 2,45 GHz ( $\lambda = 12,2$  cm) sont les plus utilisées à l'échelle universelle. L'extraction par micro-onde est l'une des techniques les plus récentes pour extraire les huiles essentielles notamment l'extraction assistée par hydrodistillation, qui peut être réalisée sans solvant [49].

### I.7.7.1. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes

Basée sur un principe relativement simple, l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Figure15) consiste à placer le matériau végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout d'eau ou de solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation [49].



**Figure15** : Schéma de montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-onde

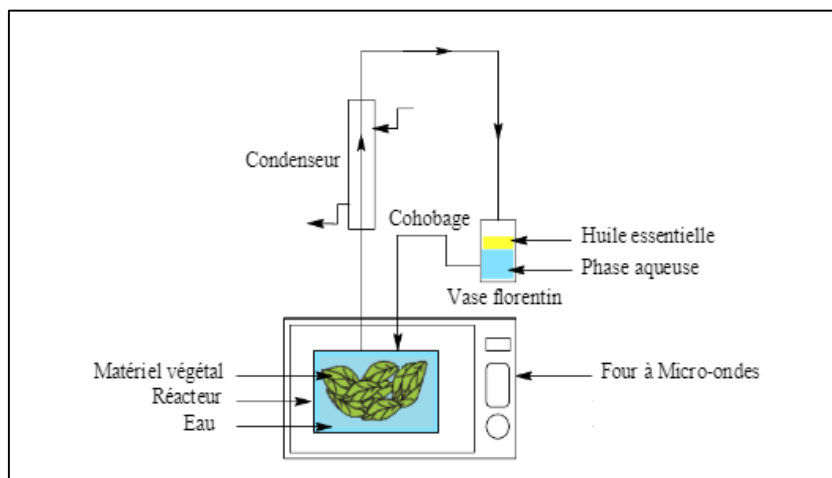
### VII.6.2. Extraction par solvant assistée par micro-ondes

La méthode d'extraction par solvant assistée par micro-onde a été mise au point pour l'extraction de divers composés et plus particulièrement pour l'extraction de composés aromatiques d'origine végétale. Ce procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière végétale ou non, broyée au préalable en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires [50].

#### I.7.7.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes

L'hydro-distillation assistée par micro-ondes est un procédé basé entièrement sur le principe de l'hydro-distillation classique, dont une partie du montage est installée dans le four à micro-ondes, et l'autre partie : le système de réfrigération et la partie estimée à récupérer les essences sont situées à l'extérieur du four (Figure16). La matière végétale est donc placée en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un réacteur disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes.

Cette technique offre un temps d'extraction plus court, pour un rendement et une composition chimique de l'huile similaire par rapport à une hydro-distillation classique [51 ,52].



**Figure 16 :** Schéma de montage de l'hydrodistillation assistée par micro-onde [51 ,52]

Le mélange « eau–huile essentielle » est ensuite condensé de façon continue par un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes, puis recueilli dans un vase florentin.

## I.8. Propriétés physico-chimiques

Les huiles essentielles sont constituées de molécules aromatiques de très faible masse moléculaire [53]. Elles sont en général liquides à température ambiante, volatiles, inflammables, très odorantes et ne sont que très rarement colorées. Leur densité est le plus souvent inférieure à 1 sauf pour les huiles essentielles de saffran (*Sassafras. albidum*), de clou de girofle (*Syzygium aromaticum*) et de cannelle (*Cinnamomum. zeylanicum*).

Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart deviennent polarisées en présence de la lumière (optiquement active) [54,55]. Les huiles essentielles ont parfois un toucher gras ou huileux mais ce ne sont pas des corps gras. Par évaporation, elles peuvent retourner à l'état de vapeur sans laisser de traces, ce qui n'est pas le cas des huiles fixes (olive, tournesol...etc) qui ne sont pas volatiles et laissent sur le papier une trace grasse persistante [56].

Les huiles essentielles sont solubles dans les alcools et dans la plupart des solvants organiques mais sont peu solubles dans l'eau [55]. Entraînables à la vapeur d'eau, elles se retrouvent dans le protoplasme sous forme d'émulsion plus ou moins stable qui tend à se collecter en gouttelettes de grosse taille [57]. Elles sont également très altérables et s'oxydent au contact de l'air et de la lumière [58].

## **I.9. Identification des huiles essentielles**

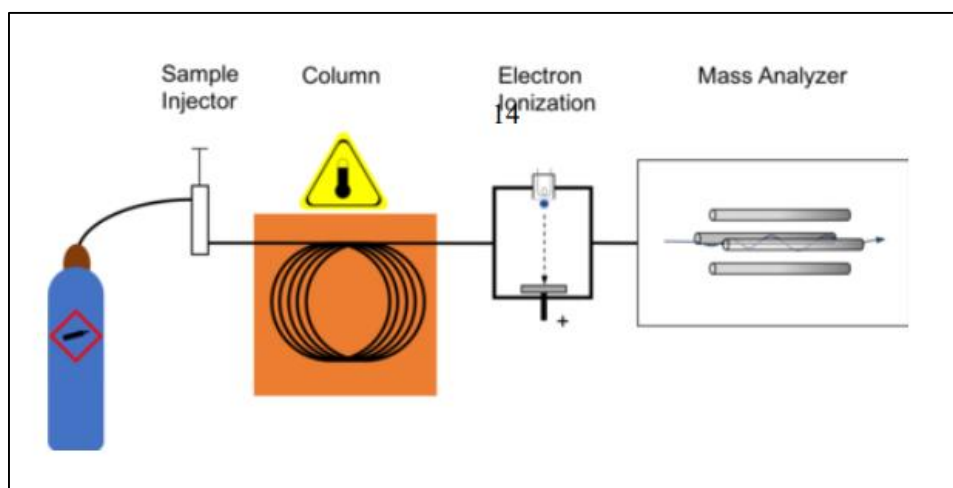
Les huiles essentielles présentent un grand intérêt comme matière première destinée à différents secteurs d'activités tels que la pharmacie, la cosmétique, la parfumerie et l'agroalimentaire. Quel que soit le secteur d'activité, l'analyse des huiles essentielles reste une étape importante [59]. En effet, ces dernières doivent répondre à des caractéristiques bien déterminées. Ces critères sont définis dans des normes internationales ISO (International Organisation for Standardization) ou françaises AFNOR (Association Française de Normalisation), ainsi, sont contrôlées les propriétés organoleptiques et physiques telles que la coloration, l'odeur, la réfraction, la solubilité mais également les propriétés chimiques telles que les indices d'acides et d'esters. La meilleure carte d'identité qualitative et quantitative d'une huile essentielle reste cependant son profil chromatographique réalisé en chromatographie en phase gazeuse, même si d'autres techniques alternatives sont utilisées. En effet, malgré les importantes innovations instrumentales réalisées ces dernières années, la détection de tous les constituants d'une huile essentielle reste une tâche extrêmement difficile qui nécessite souvent l'emploi de plusieurs techniques analytiques complémentaires [60].

### **IX.1 Chromatographie en phase gazeuse /spectrométrie de masse (GC/MS)**

La chromatographie en phase gazeuse-spectroscopie de masse (GC-MS) est l'une des techniques analytiques dites à trait d'union. Comme son nom l'indique, c'est en fait, deux techniques combinées pour former une seule méthode d'analyse de mélanges de produits chimiques. La chromatographie en phase gazeuse sépare les composants d'un mélange et la spectroscopie de masse caractérise chacun des composants individuellement. En combinant les deux techniques, un chimiste analytique peut évaluer qualitativement et quantitativement une solution contenant un certain nombre de produits chimiques.

L'instrument de chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS) (Figure17) sépare les mélanges chimiques (le composant GC) et identifie le composant au niveau moléculaire (le composant MS). C'est l'un des outils les plus précis pour analyser des composés relativement volatils et thermiquement stables. La GC fonctionne sur le principe selon lequel un mélange se sépare en substances individuelles lorsqu'il est chauffé. L'échantillon est injecté dans l'entrée du GC où il est vaporisé et balayé dans une colonne chromatographique par le gaz porteur (hélium). L'échantillon circule dans la colonne et les composés composant le mélange d'intérêt sont séparés grâce à leur interaction relative avec le revêtement de la colonne (phase stationnaire) et le gaz porteur (phase mobile). La dernière partie de la colonne traverse

une ligne de transfert chauffée et se termine à l'entrée de la source d'ions où les composés élués de la colonne sont convertis en ions. Un faisceau d'électrons ionise les molécules de l'échantillon, entraînant la formation d'ions moléculaires et d'ions plus petits avec des abondances relatives caractéristiques qui fournissent une « empreinte digitale » pour cette structure moléculaire. L'analyseur de masse sépare les ions et sont ensuite détectés [61 -63].



**Figure 17 :** Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse [61 -63]

## **I.10. Activités biologiques**

L'activité biologique d'une huile essentielle est à mettre en relation avec sa composition chimique, en particulier, avec les groupements fonctionnels des composés majoritaires : les phénols (thymol, carvacrol, eugénol), les alcools ( $\alpha$ -terpinéol, terpinen-4-ol, linalol), les aldéhydes et les composés terpéniques et cétoniques [64]. Les composés minoritaires jouent aussi un rôle important en renforçant les effets des composés principaux [65]. L'efficacité d'une huile essentielle dépend ainsi de sa richesse en composés phytochimiques ; plus elle est riche en substances actives, plus son activité est importante [66].

### **I.10.1. Activité antioxydante**

les radicaux libres sont produits en permanence, très instable et en faible quantité afin de servir d'intermédiaires des processus physiologiques tels que le fonctionnement de certaines enzymes, la transduction de signaux cellulaires, la défense immunitaire contre les agents pathogènes, la destruction par apoptose des cellules tumorales, la différenciation cellulaire, la régulation de la dilatation capillaire, le fonctionnement de certains neurones et notamment ceux de la mémoire, la fécondation de l'ovule ou encore, la régulation des gènes, phénomène appelé contrôle redox des gènes. La production physiologique des radicaux libres est parfaitement maîtrisée par des

systèmes de défense antioxydants, d'ailleurs adaptatifs par rapport au niveau de radicaux présents. Cependant, dans des conditions pathologiques ou provoquées par des facteurs exogènes, une surproduction de ces composés est possible. Par conséquent, les systèmes de défense sont surmenés et ne suffisent plus à neutraliser cet excès de production. D'autant plus, s'il y a une carence d'apport et/ou de production d'antioxydants suite à une inactivation directe ou par défaut de synthèse [67,68].

### ✓ Les radicaux libres

Un radical libre est une espèce chimique, atome ou molécule, neutre ou chargée, caractérisée par un ou plusieurs électrons libres dits « célibataires » sur son orbitale externe. Cet état lui confère une instabilité énergétique et cinétique et une très grande réactivité [69].

Parmi elles, les espèces réactives de l'oxygène sont : Le radical superoxyde ( $O_2^{\bullet -}$ ), le radical hydroxyle ( $OH^{\bullet}$ ), le monoxyde d'azote ( $NO^{\bullet}$ ), mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et la peroxydinitrite ( $ONOO^{\bullet}$ ) [70].

**Tableau 1** : Principaux radicaux libres et leurs structures chimiques [71]

Radicaux libres (nomenclature)	Structure chimique
Radical hydroxyle	$OH^{\bullet}$
Radical hydroperoxyde	$HOO^{\bullet}$
Radical peroxyde	$ROO^{\bullet}$
Radical alkoxyde	$RO^{\bullet}$
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$
Peroxydinitrite	$ONOO^{\bullet}$
Anion superoxyde	$O_2^{\bullet -}$
Monoxyde d'azote	$NO^{\bullet}$

### ✓ Stress oxydatif

Le stress oxydatif est le déséquilibre entre la génération des espèces réactives de l'oxygène (ERO) et la capacité du corps à les neutraliser et à réparer les dommages oxydatifs. La production physiologique des radicaux libres est parfaitement maîtrisée par des systèmes de défense antioxydants, d'ailleurs adaptatifs par rapport au niveau de radicaux présents. Cependant, dans des conditions pathologiques ou provoquées par des facteurs exogènes, une

surproduction de ces composés est possible. Par conséquent, les systèmes de défense sont surmenés et ne suffisent plus à neutraliser cet excès de production [72].

#### ✓ **Les antioxydants**

Un antioxydant est défini comme étant un ensemble de substances capable à concentration relativement faible d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces derniers [73]. Les cellules utilisent de nombreuses stratégies antioxydantes et consomment beaucoup d'énergie pour contrôler leurs niveaux d'espèces réactives de l'oxygène.

#### ✓ **Mécanismes d'action des antioxydants**

Les antioxydants sont des agents de prévention, Ils bloquent la phase d'initiation du processus d'oxydation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capable de dévier ou de piéger les radicaux libres. Ils agissent en formant des produits finis non radicalaires. Ils peuvent également chélater des traces métalliques responsables de la production des espèces réactives oxygénées ou encore interrompre la réaction en chaîne de peroxydation, en réagissant rapidement avec un radical d'acide gras avant que celui-ci ne puisse réagir avec un nouvel acide gras. Tandis que d'autres, absorbent l'énergie excédentaire de l'oxygène singulet pour la transformer en chaleur. Les antioxydants visent également à protéger les systèmes cellulaires des effets des processus potentiellement nocifs qui causent l'oxydation excessive [74,75].

#### **I.10.2. Activités antimicrobiennes**

Un agent antimicrobien est une substance d'origine synthétique ou naturelle, utilisée pour la destruction ou l'inhibition de la croissance de micro-organismes, notamment des bactéries [76]. Plusieurs plantes aromatiques et leurs huiles essentielles montrent une activité antimicrobienne qui pourrait empêcher la croissance des microorganismes d'altération et pathogènes, améliorant de ce fait la sécurité alimentaire [76,77].

## References

- [1] R. B. Wills, K. Bone, M. Morgan, Herbal products: active constituents, modes of action and quality control, *Nutrition Research Reviews*, 2000, 13(1), 47–77.
- [2] Institut européen des substances végétales, *Les plantes médicinales*, 2018, 92.
- [3] H. Atar, Ç. H., Bioactive Compounds of Oregano Seeds, Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention, 2020, 73–77.
- [4] S. Ouedraogo, J. Yoda, T. K. Traore, M. Nitiema, B. C. Sombie, H. Z. Diawara, Production de matières premières et fabrication des médicaments à base de plantes médicinales, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2021, 750–772.
- [5] Institut européen des substances végétales, *Les plantes médicinales*, March 2015.
- [6] A.-S. Limonier, *La phytothérapie de demain : les plantes médicinales au cœur de la pharmacie*, Thèse de doctorat : Pharmacie, Faculté de Pharmacie Marseille, 2018.
- [7] S. Jorite, *La phytothérapie, une discipline entre passé et futur : de l’herboristerie aux pharmacies dédiées au naturel*, Thèse de doctorat : Pharmacie, Université Bordeaux 2, 2015, 145 p.
- [8] C. Monnier, *Les plantes médicinales, vertus et traditions*, Privat, 2002, 156.
- [9] Letter, Numéro 25, Juin–Juillet 1998, Plupart des Autres Thérapies de MTR/MCP.
- [10] A. Chevallier, *Encyclopedia of Medicinal Plants (2nd Edition)*, Dorling Kindersley Limited, 1996, 2001.
- [11] P. Iserin, *Encyclopédie des plantes médicinales*, 2nd ed., Larousse, 2001, 1–14.
- [12] A. Lhuillier-Chaigneau, Contribution à l’étude phytochimique de quatre plantes malgaches : *Aguaria salicifolia* Hook.f ex Oliver, *Aguria polyphylla* Baker (Ericaceae), *Tambourissa trichophylla* Baker (Monimiaceae) et *Embelia concinna* Baker (Myrsinaceae), Doctorat de l’INPT, spécialité : Sciences des Agroressources, 2007, 43.
- [13] A. Gea, E. Stringano, H. R. Brown, I. Mueller-Harvey, In situ analysis and structural elucidation of Sainfoin (*Onobrychis viciifolia*) tannins for high-throughput germplasm screening, *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59, 495–503.
- [14] P. B. Raja, A. Rahim, K. Qureshi, K. Awang, Green synthesis of silver nanoparticles using tannins, *Mater. Sci.-Pol.*, 2014, 32(3), 408–413.
- [15] S. Peronny, *La perception gustative et la consommation des tannins chez le Maki (Lemur catta)*, Thèse de doctorat du Muséum National d’Histoire Naturelle, Discipline ECO-Éthologie, 2005, 151.

- [16] K. A. Kumar, N. Renuka, G. Pavithra, G. V. Kumar, Comprehensive review on coumarins: Molecules of potential chemical and pharmacological interest, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, 7(9), 67–81.
- [17] V. Thomas, D. Giles, G. Basavarajaswamy, A. Das, A. Patel, Coumarin derivatives as anti-inflammatory and anticancer agents, *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 2017, 17(3), 415–423.
- [18] B. Pen, C. Sar, B. Mwenya, J. Takahashi, Effects of Quillaja saponaria extract alone or in combination with Yucca schidigera extract on ruminal fermentation and methanogenesis in vitro, *Journal of Animal Science*, 2008, 79, 193–199.
- [19] K. Dinesh, A. Silva, L. A. Adibe, et al., Plants extract and bioactive compounds on rumen methanogenesis, *Agroforest Syst.*, 2020, 94, 1541–1553.
- [20] W. Schoner, G. Scheiner-Bobis, Endogenous and exogenous cardiac glycosides: their roles in hypertension, salt metabolism, and cell growth, *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, 2007, 293(2), 509–536.
- [21] M. José, M. Calderón, B. M. Estefanía, L. Manuel, Evaluating the cancer therapeutic potential of cardiac glycosides, *BioMed Research International*, 2014, (12),794930.
- [22] P. Iserin, *Encyclopédie des plantes médicinales*, Larousse, 2001, 335.
- [23] A. Chevallier, *Encyclopedia of Medicinal Plants (2nd Edition)*, Dorling Kindersley Limited, 1996, 2001.
- [24] M. Amanda, F. Bruno, D. Jemima, M. Bozena, C. Marlus, R. Gislaine, Vitamin C: One compound, several uses, Advances for delivery, efficiency and stability, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2020, 24(2), 102117.
- [25] D. El Abed, Kmbouche, *Les huiles essentielles*, Édition Dar El Garb, 2003.
- [26] W. Dhifi, S. Bellili, S. Jazi, N. Bahloul, W. Mnif, Essential oils chemical characterization and investigation of some biological activities: A critical review, *Medicines*, 2016, 3(4), 25.
- [27] T. Bernard, F. Perineau, P. Bravo, M. Delmas, A. Gaset, *Information chimie*, 1988, No. 298, 197–184.
- [28] V. Pellizzeri, R. Costa, E. Grasso, G. Dugo, Valuable products from the flowers of lemon (*Citrus limon* (L.) Osbeck) and grapefruit (*Citrus paradisi* Macfad.) Italian trees, *Food Bioprod. Process.*, 2020, 123, 123–133.
- [29] J.-L. Ríos, *Essential oils in food preservation, flavor and safety*, Preedy, V. R. (Ed.), Academic Press, 2016, 3–10.

- [30] A. K. Tripathi, S. Upadhyay, M. Bhuiyan, P. R. Bhattacharya, A review on prospects of essential oils as biopesticide in insect-pest management, *J. Pharmacogn. Phytother.*, 2009, 1, 52–63.
- [31] R. Rehman, M. A. Hanif, Biosynthetic factories of essential oils: The aromatic plants, *Nat. Prod. Chem. Res.*, 2016, 4, 1000227.
- [32] A. Dimitrios, M. Joachim, Composition during convective drying of lemon balm (*Melissa officinalis* L.), *Ind. Crop. Prod.*, 2014, 52, 118–124.
- [33] G. Buchbauer, L. Jirovetz, W. Jäger, Aromatherapy: Evidence for sedative effects of the essential oil of lavender after inhalation, *Z. Naturforsch. C.*, 1991, 46, 1067–1072.
- [34] G. Woronuk, Z. Demissie, M. Rheault, S. Mahmoud, Biosynthesis and therapeutic properties of *Lavandula* essential oil constituents, *Planta Med.*, 2011, 77, 7–15.
- [35] B. Ali, N. Al-Wabel, S. Shams, A. Ahamad, S. A. Khan, F. Anwar, Essential oils used in aromatherapy: A systematic review, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, 2015, 5, 601–611.
- [36] R. M. Plant, L. Dinh, S. Argo, M. Shah, The essentials of essential oils, *Adv. Pediatr.*, 2019, 66, 111–122.
- [37] R. Yuan, D. Zhang, J. Yang, Z. Wu, C. Luo, L. Han, F. Yang, J. Lin, M. Yang, Review of aromatherapy essential oils and their mechanism of action against migraines, *J. Ethnopharmacol.*, 2021, 265, 113326.
- [38] A. Neffati, Étude de la composition chimique et évaluation d'activités biologiques de l'huile essentielle d'une Apiaceae de Tunisie, Thèse de doctorat en Sciences, Université de Caen, 2010 (*Pituranthos chloranthus*).
- [39] B. Meyer-Warnod, Extraction processes and applications to some major oils, *Flavorist Natural Essential Oils*, 1984, 9, 93–103.
- [40] M. S. E. Ottai, S. A. Seydea, E. D. Mona, Basic applications of essential oils, *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 2012, 6(3), 185–192.
- [41] C. Brito, H. Hansen, L. Espinoza, M. Faúndez, A. F. Olea, S. Pino, et K. Díaz, Assessing the Control of Postharvest Gray Mold Disease on Tomato Fruit Using Mixtures of Essential Oils and Their Respective Hydrolates, *Plants*, 2021, 10(8), 1719.
- [42] A. Sharifzadeh, H. Shokri, Antifungal Activity of Essential Oils from Iranian Plants Against Fluconazole-Resistant and Fluconazole-Susceptible *Candida albicans*, *Avicenna Journal of Phytomedicine*, 2016, 6(2), 215.
- [43] A. Dapkevicius, R. Venskutonis, T. A. Van Beek, J. P. H. Linszen, Antioxidant Activity of Extracts Obtained by Different Isolation Procedures from Some Aromatic Herbs Grown in Lithuania, *Journal of Science Food and Agriculture*, 1998, 77(1), 140-146.

- [44] L. R. Hernandez-Ochoa, Substitution de Solvants et Matières Actives de Synthèse par Combiné 'Solvant/Actif' D'origine Végétale, PhD Thesis, Institut National Polytechniques de Toulouse, 2005, France.
- [45] H. Noori, M. Khajenoori, Subcritical Water Extraction of Essential Oils from *Matricaria Chamomilla* L., *International Journal of Engineering*, 2013, 26(5), 489-494.
- [46] H. Marke, Experimental Evidence for Mobility of Zr and Other Trace Elements in Soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5), 819–828.
- [47] E. Roselló-Soto, C. M. Galanakis, M. Brnčić, V. Orlien, F. J. Trujillo, R. Mawson, Clean Recovery of Antioxidant Compounds from Plant Foods, By-products and Algae Assisted by Ultrasound Processing. Modeling Approaches to Optimize Processing Conditions, *Trends in Food Science & Technology*, 2015, 42, 134–149.
- [48] K. G. Zinoviadou, C. M. Galanakis, M. Brnčić, N. Grimi, N. Boussetta, M. J. Mota, Fruit Juice Sonication: Implications on Food Safety and Physicochemical and Nutritional Properties, *Food Research International*, 2015, 77, 743–752.
- [49] M. Letellier, H. Budzinski, Microwave-Assisted Extraction of Organic Compounds, *Analysis*, 1999, 27, 259.
- [50] Y. Li, A-S. Fabiano-Tixier, M. Abert-Vian, F. Chemat, Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Food Colors, in F. Chemat, G. Cravotto (Eds.), *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*, Food Engineering Series, New York, 2013, 103-126.
- [51] M. Ranitha, H.-N. Abdurahman, A.-S. Ziad, H.-N. Azhari, R.-S. Thana, A Comparative Study of Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) Essential Oil Extracted by Microwave-Assisted Hydrodistillation (MAHD) and Conventional Hydrodistillation (HD) Method, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2014, 5(2), 15.
- [52] H. W. Hongwu, L. Yanqing, W. Shoulian, Y. Zijun, J. Xing, Comparative Chemical Composition of the Essential Oils Obtained by Microwave-Assisted Hydrodistillation and Hydrodistillation from *Agrimonia pilosa* LEDEB. Collected in Three Different Regions of China, *J. Food Sci.*, 2012, 9(3), 662-668.
- [53] A.C. Degryse, I. Delpla, M.A. Voinier, Risques et Bénéfices Possibles des Huiles Essentielles, *Atelier Santé Environnement-IGS-EHESP*, 2008, 87 p.
- [54] C. Desmares, A. Laurent, C. Delerme, *Recommandations Relatives aux Critères de Qualité des Huiles Essentielles*, AFSSAPS, Anatole, France, 2008, 18 p.
- [55] J. Bruneton, *Pharmacognosie. Phytochimie, Plantes Médicinales*, 3rd ed., Tec & Doc. Lavoisier, Paris, 1999, 1120 p.

- [56] M. Bernadet, *Phyto-aromathérapie Pratique, Plantes Médicinales et Huiles Essentielles. Dictionnaire Thérapeutique de 530 Affections Courantes*, Dangles, Toulouse, France, 2000, 384.
- [57] M.-C. Martini, M. Seiller, *Actifs et Additifs en Cosmétologie*, Tec & Doc Édition, Paris, 1999, 656.
- [58] J. Bruneton, *Pharmacognosie. Phytochimie, Plantes Médicinales*, 2nd ed., Tec & Doc. Lavoisier, Paris, 1993, 915.
- [59] J-F. Jean, X. Xavier, L. Louisette, A-M. André, *Characterization of Volatile Compounds of French and Spanish Virgin Olive Oils by HS-SPME: Identification of Quality-Freshness Markers*, *Food Chemistry*, 2004, 88, 151-157.
- [60] Y. Fillatre, *Produits Phytosanitaires : Développement d'une Méthode d'Analyse Multirésidus dans les Huiles Essentielles par Couplage de la Chromatographie Liquide avec la Spectrométrie de Masse en Mode Tandem*, PhD Thesis, Université d'Angers, France, 2011, 288.
- [61] S. Stéphane, D. Danielle, *Le Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse*, *L'Actualité Chimique*, 2004, 275.
- [62] R. Belaqziz, *Contribution à la Valorisation de Substances Naturelles : Étude de Certaines Lamiacées. Synthèse Chimio-Enzymatique de Thiols d'Intérêt Organoleptique*, PhD Thesis, Université de Marrakech, Maroc, 2007, 171 p.
- [63] P. Patrick, *Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry: Time for a New Take-off*, *Spectra Analyse*, 2013, n° 294.
- [64] H. Dorman, S. Deans, *Antimicrobial Agents from Plants: Antibacterial Activity of Plant Volatile Oils*, *J. Appl. Microbiol.*, 2000, 88(2), 308-316.
- [65] I. Bassolé, H. Juliani, *Essential Oils in Combination and Their Antimicrobial Properties*, *Molecules*, 2012, 17(4), 3989-4006.
- [66] N. Zouari, N. Fakhfakh, S. Zouari, A. Bougatef, A. Karray, *Chemical Composition, Angiotensin I-Converting Enzyme Inhibitory, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Essential Oil of Tunisian Thymus algeriensis Boiss. et Reut. (Lamiaceae)*, *Food and Bioproducts Processing*, 2011, 89(4), 257-265.
- [67] I. Bajalan, R. Rouzbahani, A. Pirbalouti, F. Maggi, *Antioxidant and Antibacterial Activities of the Essential Oils Obtained from Seven Iranian Populations of Rosmarinus officinalis*, *Ind. Crops Prod.*, 2017, 107, 305–311.
- [68] V. Kumar, C. Mathela, M. Kumar, G. Tewari, *Antioxidant Potential of Essential Oils from Some Himalayan Asteraceae and Lamiaceae Species*, *Med. Drug Discov.*, 2019, 1, 100004.
- [69] M.P. Lehucher-Michel, J-F. Lesgards, O. Delubac, *Stress Oxydant et Pathologies Humaines: Bilan et Perspectives Préventives*, *La Presse Médicale*, 2001, 30(21), 1076-1081.

- [70] A. Favier, *Le Stress Oxydant: Intérêt Conceptuel et Expérimental dans la Compréhension des Mécanismes des Maladies et Potentiel Thérapeutique*, L'Actualité Chimique, 2003, pp. 108-115.
- [71] C. Haton, *Effets des Rayonnements Ionisants sur la Structure et la Fonction de la Cellule Épithéliale Intestinale*, PhD Thesis, Université de Paris, 2005.
- [72] M. Berger, *Manipulations Nutritionnelles du Stress Oxydant : État des Connaissances*, Nutrition Clinique et Métabolisme, 2006, 20, 48-53.
- [73] A.L. Hale, *Screening Potato Genotypes for Antioxidant Activity, Identification of the Responsible Compounds, and Differentiating Russet Norkotah Strains Using AFLP and Microsatellite Marker Analysis*, PhD Thesis, Office of Graduate Studies of Texas A & M University, Genetics, USA, 2003, 260 p.
- [74] Z. Hellal, *Contribution à l'Étude des Propriétés Antibactériennes et Antioxydantes de Certaines Huiles Essentielles Extraites des Citrus. Application sur la Sardine (Sardina pilchardus)*, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2011, 120 p.
- [75] P. Courvalin, J. Drugeon, F. Flandrois, B. Goldstein, *Bactericide : Aspects Théoriques et Thérapeutiques*, 1990, p. 110.
- [76] G. Sacchetti, S. Maietti, M. Muzzoli, M. Scaglianti, S. Manfredini, M. Radice, R. Bruni, *Comparative Evaluation of 11 Essential Oils of Different Origin as Functional Antioxidants, Antiradicals and Antimicrobials in Foods*, Food Chemistry, 2005, 91(4), 621-632.
- [77] B. Siriken, C. Yavuz, A. Güler, *Antibacterial Activity of Laurus nobilis: A Review of Literature*, Med. Sci. Discov., 2018, 5, 374–379.

## **Chapitre II**

# **Généralités sur les déchets pharmaceutiques**



## **Introduction**

Une préoccupation actuelle concerne la présence de résidus de médicaments dans l'environnement [1]. Aux États-Unis, les antibiotiques ont été identifiés dans les eaux usées pour la première fois dans les années 70 [2]. Des résidus de médicaments ont été détectés en Grande-Bretagne près d'une décennie plus tard. Cependant, la compréhension de cette contamination environnementale n'a été vraiment progressé qu'à partir des années 90 [3].

En raison de l'intérêt récent dont ils font l'objet, ils sont couramment distingués comme des polluants émergents (PE) et sont souvent regroupés sous appellation de « micropolluants » en raison de leurs détections à des concentrations très faibles [4].

Malgré leurs faibles concentrations, leurs effets potentiels sur l'environnement sont essentiels et à ne pas sous-estimer car ce sont des molécules conçues à agir sur les organismes vivants et leur présence demeure en raison de leur rejet relativement continu [5].

Ces polluants pharmaceutiques ont diverses sources, telles que des industries pharmaceutiques, déchets domestiques et médicaux provenant des hôpitaux. Leur présence a un impact notable sur la qualité de l'eau potable et, par conséquent, sur l'écosystème aquatique, et surtout la santé humaine [6].

### **II.1 Définition de substances pharmaceutiques**

Les substances pharmaceutiques sont des molécules organiques qui ont des effets différents : curatifs, préventifs ou diagnostiques [7]. Elles sont classées selon divers critères tels que leur utilisation (antibiotiques, analgésiques □ etc.), structure chimique, mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants), propriétés physicochimiques et capacité à traverser les membranes biologiques.

Les interactions éventuelles des produits pharmaceutiques et les organismes non ciblés environnementaux et ainsi avec les humains qui peuvent également être source de préoccupation [8]. En raison de leur tendance à être lipophiles et résistants à la biodégradation, ces produits pharmaceutiques présentent un fort potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [9]. De plus, ils peuvent demeurer stables dans l'environnement ou subir des transformations biotiques et/ou abiotiques.

### **II.2. Classification pharmacologique**

Les produits pharmaceutiques sont largement utilisés pour la prévention et le traitement des maladies [10]. De fait de leur stabilité et effets néfastes sur la santé humaine et vie aquatique, ces composés sont classés comme polluants émergents [11]. Les principales sources de la pollution pharmaceutique incluent les déchets provenant des usines pharmaceutiques, des

établissements de santé, des ménages et des pharmacies [12]. Les produits pharmaceutiques sont généralement présents dans l'eau sous forme de mélanges, prolongeant ainsi leurs temps de résidence et augmentant le risque de migration [13]. Ces groupes peuvent être toxiques même à de faibles concentrations, en raison de l'effet de coopération [14]. Les principaux produits pharmaceutiques sont les antibiotiques, anti-inflammatoires non stéroïdiens, régulateurs de lipides,  $\beta$ -bloquants et hormones [15].

**Tableau 2 :** Catégories et principales caractéristiques de produits pharmaceutiques

<b>Classification</b>	<b>Produits pharmaceutiques</b>	<b>Poids moléculaire (g/ mol)</b>	<b>Solubilité dans l'eau (mg/L)</b>
<b>Antibiotiques</b>	<i>Sulfamethazine</i>	277	1500
	<i>Trimethoprim</i>	290	400
	<i>Penicillin</i>	343	210
	<i>Oxytetracycline</i>	460	313
	<i>Sulfadiazine</i>	250	77
	<i>Ciprofloxacin</i>	331	30000
	<i>Tétracycline</i>	444	5000
<b>Anti inflammatoires non stéroïdiens</b>	<i>Ibuprofen</i>	206	58
	<i>Paracetamol</i>	151	14000
	<i>Diclofenac</i>	296	2000
	<i>Ketoprofen</i>	254	51
	<i>Naproxen</i>	230	44
<b>Antidépresseurs</b>	<i>Diazepam</i>	284	50
	<i>Oxazepam</i>	286	/
	<i>Fluoxetine</i>	309	14000
<b>Hormones</b>	<i>Mestranol</i>	310	/
	17- $\beta$ Estradiol	272	/
	Estriol	288	/
<b>Antiépileptiques</b>	<i>Dilantin</i>	252	32
	<i>Primidone</i>	218	500
	<i>Carbamazepine</i>	236	18
<b>Régulateurs de lipides</b>	<i>Clorfibric acid</i>	214	/
	<i>Gemfibrozil</i>	250	11
	<i>Atorvastatin</i>	636	0.00112
<b><math>\beta</math>-bloquants</b>	<i>Propranolol</i>	259	61.7
	<i>Atenolol</i>	266	13000
	<i>Metoprolol</i>	267	/

### II.3 Consommation de médicaments en Algérie

La part de dépenses de santé consacrée à la consommation de médicaments augmente d'une manière significative en algérie, suivant une tendance similaire à celle observée dans d'autres pays. En conséquence, la consommation de médicaments ainsi que les coûts liés à leur acquisition connaissent une augmentation rapide. Jusqu'à présent, la demande nationale de produits pharmaceutiques, en particulier de médicaments, ne peut être comblée que par le recours, parfois presque exclusif, aux importations.

De 1990 à 2013, la consommation de médicaments a enregistré une tendance à la hausse, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, cette augmentation a été multipliée par 7,73 sur une période de 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013. Cette augmentation est expliquée, entre autres par extension de l'offre de soins tant dans le secteur public que privé ; la généralisation de la couverture sociale, ainsi que le phénomène croissant de l'automédication. La consommation moyenne de médicament par habitant a augmenté de 393,33% entre 1990 et 2013 passant de 15 à 74 dollars Américains. Cette hausse est principalement attribuée à la médicalisation croissante des problèmes de santé et à la transition sanitaire.

En 2013, la demande de médicaments en Algérie a connu une augmentation notable dans les classes thérapeutiques suivantes : infectiologie (19 %), métabolisme - nutrition - diabète (18 %), suivis de cardiologie et d'angéologie (14 %) et d'endocrinologie et hormones (9 %). Les tendances de la consommation algérienne reflètent celles des pays industrialisés principalement en raison du vieillissement de la population et de l'augmentation des maladies dites « civilisation » [16].

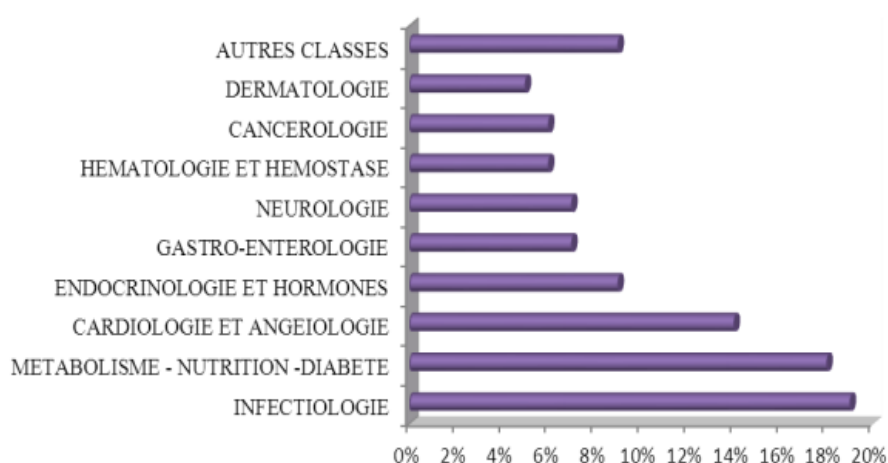


Figure 18 : Marché national par classes thérapeutiques en 2013 (en %) [16]

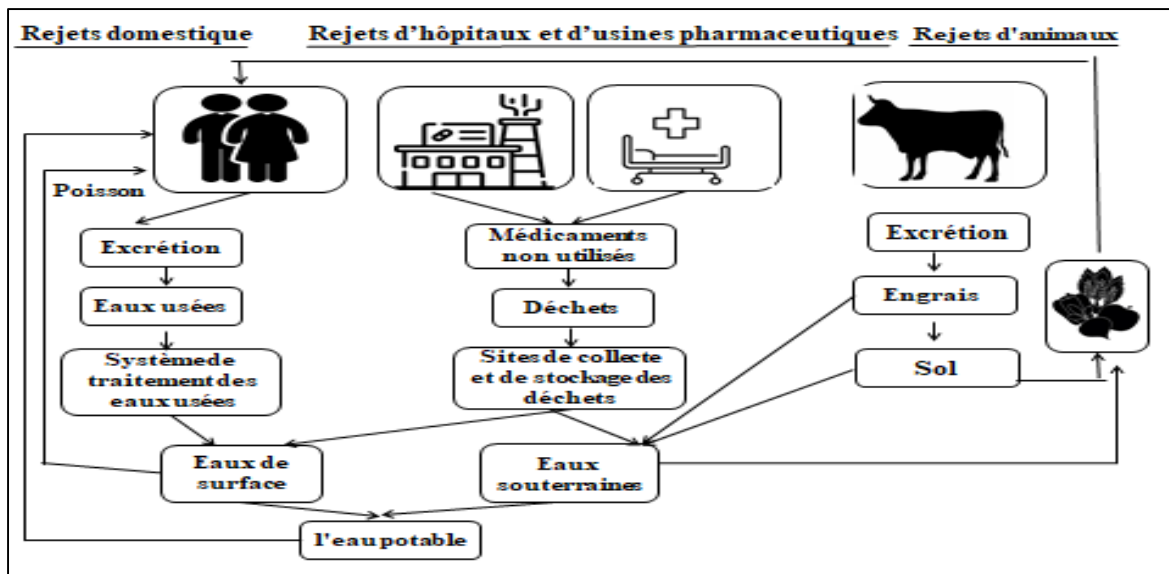
## **II.4. Micropolluants**

La présence de micropolluants dans les environnements aquatiques est devenue une préoccupation mondiale au cours des dernières décennies. Ces micropolluants, également appelés contaminants émergents, englobent une diversité de substances d'origine humaine, notamment les produits pharmaceutiques, les hormones stéroïdiennes et les produits agricoles.

Ces substances sont généralement présentes à des concentrations faibles dans l'eau. Chaque substance possède une forme et mécanisme d'action, ce qui rend non seulement leur détection et leur analyse complexe, mais également leur élimination des eaux usées [17, 18]. Les polluants émergents sont largement consommés quotidiennement et leur caractéristique principale est qu'ils n'ont pas besoin de persister dans l'environnement pour avoir des effets négatifs. Leur élimination ou transformation est compensée par leur introduction continue [19]. Il est important de noter qu'en raison de leur présence dans l'eau, ils agissent en tant que perturbateurs endocriniens et peuvent nuire à la santé humaine [17]. De plus, il faut prendre en compte le fait que les micropolluants ne se trouvent pas dans les eaux de manière individuelle, mais sous forme de mélange, ce qui provoque des effets synergiques et rend plus difficile leur détection, quantification et élimination [18].

## **II.5. Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques**

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable [17]. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles qu'une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques et des phénomènes de déconjugaisons des métabolites médicamenteux inactifs en molécules initiales actives ont été observés. Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie, distinguées en deux types : les sources diffusées issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [17].



**Figure 19** : Sources de pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques

## II.6. Caractéristiques et effets toxicologiques des produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont des composés chimiques utilisés pour traiter diagnostiquer, modifier et prévenir des maladies. Cette définition s'étend aux services vétérinaires et peut également être appliquée aux drogues illicites [20]. Une vaste gamme des médicaments comprenant des anti inflammatoires, des anti biotiques des hormones et cytotoxine, est produite et consommée avec certains atteignant des quantités de l'ordre de milliard de tonne par an [21]. Les produits pharmaceutiques considérés comme des contaminants chimiques en raison des caractéristiques suivantes [22] :

- ✓ Ils sont lipophiles et certains d'entre eux présentent une solubilité modérée dans l'eau.
- ✓ Ils ont la capacité de traverser les membranes cellulaires, ce qui les rend relativement persistants.
- ✓ Il s'agit de molécules polaires comportant plus d'une charge et leur degré d'ionisation dépend entre autres caractéristiques du pH du milieu.
- ✓ Ils peuvent être constitués par d'innombrables molécules complexes qui varient en termes de poids moléculaire, structure, fonctionnalité et forme.
- ✓ Certains médicaments peuvent persister dans l'environnement pendant plus d'un an, d'autre comme l'acide colfibrique peuvent être présents pendant plusieurs années et deviendront biologiquement actifs en raison de leur accumulation.

Malgré leur faible concentration dans les eaux de surface, leur présence constitue une menace pour la vie aquatique et terrestre [23]. Plusieurs études ont suggéré pour les éliminer efficacement notamment l'osmose inverse, la nano filtration [24], la photo-catalyse [25] et

l'adsorption [26]. Cette dernière a été utilisée dans cette thèse pour l'élimination d'un produit pharmaceutique, en l'occurrence, l'acide salicylique.

## II.7. Adsorption de produits pharmaceutiques

L'adsorption est l'un des meilleurs processus pour l'élimination de polluants organiques, en raison de son coût modéré, sa facilité d'utilisation et de sa simplicité de conception. De plus, au cours de ce processus, n'y a pas de formation de produits dangereux, contrairement à ce qui peut se produire dans d'autres méthodes de traitements [27]. Ce processus repose, principalement, sur l'accumulation d'un polluant à la surface d'un solide [28].

Etant donné que notre travail porte sur l'acide salicylique, nous avons recensé les différents travaux de recherche réalisés sur l'adsorption de ce produit montés dans le Tableau 3.

**Tableau 3.** Adsorption de l'acide salicylique par différents adsorbants

<i>Matériaux</i>	<i>C<sub>0</sub></i> (mg/L)	<i>T</i> (°C)	<i>pH</i>	<i>Cinétique</i>	<i>Isothermes</i>	<i>q<sub>ads</sub></i> (mg/g)	<i>Ref.</i>
CA/ coques de riz et de café	70	25	3	PSO	Langmuir	30 ,21	[29]
Biochar / déchets de sapin de Douglas	25	45	5	PSO	Langmuir	109	[30]
adsorbant polarnano-dendritique	50	25	3,5	PSO	Sips	252 ,58	[31]
Biochar/peau de banane	100	30	6,5	PSO	langmuir	36 ,39	[32]
CAG	100	40	3	PSO	langmuir	136,00	[33]
Activated carbons	50	25	2	PSO	langmuir	47,300	[34]
Biofilm sur CA	25	20	11.5	PSO	Langmuir	30 ,74	[35]
Cryogels à empreinte moléculaire	250	25	3	PSO	langmuir	8 ,26	[36]
charbon actif modifier	200	25	3	PSO	Langmuir	314,0	[37]
CA/ coques de riz et de café	70	25	2	PSO	Langmuir	23,474	[38]
Biocha/bois de pin	50	45	3	PSO	Langmuir	22,70	[39]
membrane composite	50			PSO	Langmuir	128,21	[40]
Polymères/phosphore	500	30	3,67	PSO	Langmuir	449,67	[41]
Magnétite / xylane / chitosane/	50	25	4,0	PSO	Freundlich	<i>K<sub>f</sub></i> (mg/g) 0,35 <i>1/n</i> (L/mg) 0,92	[42]

NB: CA= charbon actif, PSO= Pseudo-second order

## References

- [1] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. C. B. S. M. Montenegro, *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, J. Hazard. Mater. 2010, 175, 45-95.
- [2] I. M. Verstraeten, T. Heberer, T. Scheytt, *Chapter 9. Occurrence, Characteristics, Transport, and Fate of Pesticides*, 2003, 53, 175-227.
- [3] A. B. A. Boxall, M. A. Rudd, B. W. Brooks, D. J. Caldwell, K. Choi, S. Hickmann, E. Innes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are the big questions?* Environmental Health Perspectives, 2012, 120(9), 1221-1229.
- [4] B. Melissa, *Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques*, Office International de l'Eau 2010, p 39.
- [5] E. Heath, T. Kosjek, M. Farre, J. B. Quintana, L. F. de Alencastro, S. Castiglioni, O. Gans, K. Langford, R. Loos, J. Radjenović, L. Mainero Rocca, H. Budzinski, D. Tsiipi, M. Petrovic, D. Barcelo, *Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples*, Talanta, 2010, 81, 1189-1196.
- [6] A. Sangion, P. Gramatica, *Assessment and prioritization of contaminants of emerging concern: pharmaceuticals*, Environ. Res., 2016, 147, 297–306.
- [7] S. Monteiro, A. Boxall, *Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment*, Rev. Environ. Contamin. Toxicol., 2010, 202, 53-154.
- [8] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*, Environ. Inter., 2008, 35, 402-417.
- [9] N. Paxéus, *Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine,  $\beta$ -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment*, Water Sci. Technol., 2004, 50, 253-260.
- [10] B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R. D. Tyagi, G. Buelna, *Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach*, Bioresour. Technol., 2017, 224, 1–12
- [11] L. F. Stadlmair, T. Letzel, J. E. Drewes, J. Grassmann, *Enzymes in removal of pharmaceuticals from wastewater: a critical review of challenges, applications and screening methods for their selection*, Chemosphere, 2018, 205, 649–661.
- [12] R. Changotra, H. Rajput, J. P. Guin, L. Varshney, D. Amit, *Hybrid coagulation, gamma irradiation and biological treatment of real pharmaceutical wastewater*, Chem. Eng. J., 2019, 370, 595–605.
- [13] Y. Liu, X. Liu, G. Zhang, T. Ma, T. Du, Y. Yang, S. Lu, W. Wang, *Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon*, Colloids Surf., A., 2019, 564, 131–141.

- [14] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, Q. Wang, Y. Lu, *Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin*, Chemosphere, 2016, 161, 400-411.
- [15] D. Kanakaraju, B. D. Glass, M. Oelgemoller, *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review*, J. Environ. Manag., 2018, 219, 189-207.
- [16] Z. Farida, B. Brahim, *La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, Financement et maîtrise*, MECAS, 2016, 12, 191-209.
- [17] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, T. Matsuura, *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*, Desalination, 2009, 239, 229-246.
- [18] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*, Sci. Total Environ., 2014, 473-474, 619-641.
- [19] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*, TrAC - Trends Anal. Chem., 2003, 22, 685-696.
- [20] C. G. Daughton, T. A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change*, Environ. Heal. Perspect. Bullet., 1999, 111, 757-774.
- [21] C. D. Metcalfe, X. S. Miao, B. G. Koenig, J. Struger, *Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada*, Environ. Toxicol. Chem., 2003, 78, 90-98.
- [22] K. V. Thomas, K. Langford, *Occurrence of pharmaceuticals in the aqueous environment*, Chapter 3.1, in *Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle*, M. Petrović, D. Barceló, eds., 2007, 50, 337-359.
- [23] M. A. Asghar, Q. Zhu, S. Sun, Y. Peng, Q. Shuai, *Suspect screening and target quantification of human pharmaceutical residues in the surface water of Wuhan, China, using UHPLC-Q-Orbitrap HRMS*, Sci. Total Environ., 2018, 635, 828-837.
- [24] M. Kamrani, A. Akbari, A. Yunesnia Lehi, *Chitosan-modified acrylic nanofiltration membrane for efficient removal of pharmaceutical compounds*, J. Environ. Chem. Eng., 2018, 6, 583-587.
- [25] O. K. Dalrymple, D. H. Yeh, M. A. Trotz, *Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2007, 211, 235-253.
- [26] S. Alvarez-Torrellas, J. A. Peres, V. Gil-Alvarez, G. Ovejero, J. García, *Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials*, Chem. Eng. J., 2017, 320, 319-329.
- [27] M. Ahmaruzzaman, *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review*, Adv. Colloid Interface Sci., 2008, 143, 48-67.

- [28] I. Ali, M. Asim, T. A. Khan, *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater*, J. Environ. Manag., 2012, 113, 170–183.
- [29] T. Raoul, A. Gabche, N. Ndifor, *Adsorption of Salicylic and Sulfosalicylic Acid onto Powdered Activated Carbon prepared from Rice and Coffee Husks*, J. Current Engineering and Technology, 2015, 2347–5161.
- [30] G. Akila, A. Karunanayake, A. Olivia, L. Morgan, *Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir*, J. Chem. Eng., 2017, 319, 75–88.
- [31] M. Arshadia, F. Mousaviniab, M. K. Abdolmalekic, *Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by a polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media*, J. Colloid and Interface Science, 2017, 493, 138–149.
- [32] A. K. Rakisheva, M. D. Vedenyapina, S. A. Kulaishina, *Biochar from microwave pyrolysis of banana peel: characterization and utilization for removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions*, Biomass Conv. Bioref., 2022, 14, 27671–27682.
- [33] Sunil K. Deokar, Anuja R. Jadhav, Pranav D. Pathak, *Adsorption of Salicylic Acid from Aqueous Solutions on Microporous Granular Activated Carbon*, Solid Fuel Chemistry, 2021, 55, 117–122.
- [34] G. V. Nunell, E. Gomez-Delgado, P. R. Bonelli, *Effectiveness of activated carbons developed by different strategies in the removal of diclofenac sodium and salicylic acid from water*, Journal of Porous Materials, 2022, 20, 1309–1319.
- [35] R. G. Combarros, I. Rosas, A. G. Lavín, M. Rendueles, M. Díaz, *Influence of Biofilm on Activated Carbon on the Adsorption and Biodegradation of Salicylic Acid in Wastewater*, Water Air Soil Pollut., 2014, 225, 1858.
- [36] A. Karaduman, K. Çetin, *Molecularly Imprinted Cryogels for the Selective Adsorption of Salicylic Acid*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2023, 195, 1877–1887.
- [37] M. D. Vedenyapina, S. A. Kulayshin, A. Y. Kurmysheva, *Adsorption of salicylic acid on modified active carbon from an aqueous medium*, Russian Chemical Bulletin, 2023, 72, 1099–1106.
- [38] T. Tchuifon Donald Raoul, A. Solomon Gabche, N. George Ndifor, *Adsorption of Salicylic and Sulfosalicylic Acid onto Powdered Activated Carbon prepared from Rice and Coffee Husks*, J. Current Engineering and Technology, 2015, 2347–5161.
- [39] M. Essandoh, B. Kunwar, U. Pittman Jr, D. Mohan, *Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar*, Chemical Engineering Journal, 2015, 265, 219–227.
- [40] J. Wang, Y. Teng, S. Jia, W. Li, *Highly efficient removal of salicylic acid from pharmaceutical wastewater using a flexible composite nanofiber membrane modified with UiO-66(Hf) MOFs*, Applied Surface Science, 2023, 625, 157183.

[41] J. Yang, L. Feng, J. Wang, *Preparation of phosphorus-based hyper cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution*, *Molecular Structure*, 2020, 1221, 128804.

[42] H. H. Farghal, M. Nebsen, M. H. El-Sayed, *Multifunctional Chitosan/Xylan-Coated Magnetite Nanoparticles for the Simultaneous Adsorption of the Emerging Contaminants Pb (II), Salicylic Acid, and Congo Red Dye*, *Water*, 2023, 15, 829.

# **Chapitre III**

## **Adsorption et Charbon actif**



# Partie 1 : Adsorption

## Introduction

L'adsorption est une opération de transfert de masse par laquelle des constituants de la phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques sont transférés à la phase solide. L'adsorbat est la substance qui est retirée de la phase liquide au niveau de l'interface, tandis que l'adsorbant représente la phase solide sur laquelle s'accumule l'adsorbat [1,2].

Certains matériaux, comme les argiles, les charbons actifs ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. Le charbon actif présente de nombreux avantages : il permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeurs [3,4]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption selon les mécanismes mis en jeu [5, 6].

### III.1. Types d'adsorption

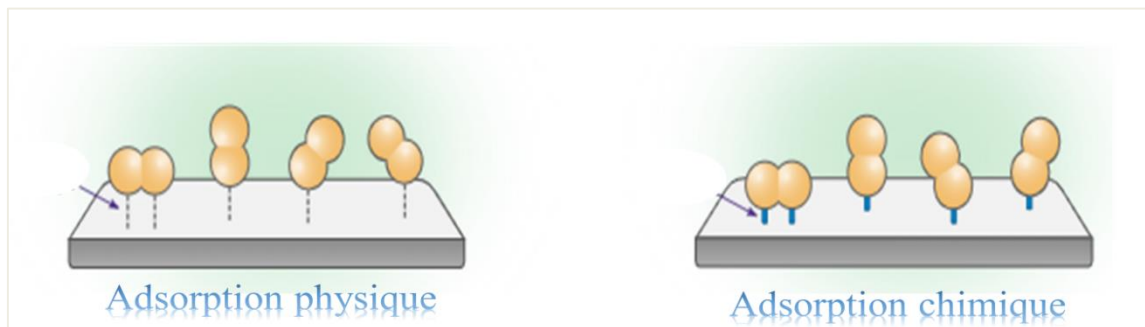
#### III.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, les énergies d'interactions sont élevées ( $\Delta H > 40$  kJ) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant [7, 8]. Pour ce mode d'adsorption, les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état initial c'est à dire dans la phase gazeuse ou liquide [9]. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible.

#### III.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [10 -13]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés [10]. La physisorption est rencontrée généralement à basse

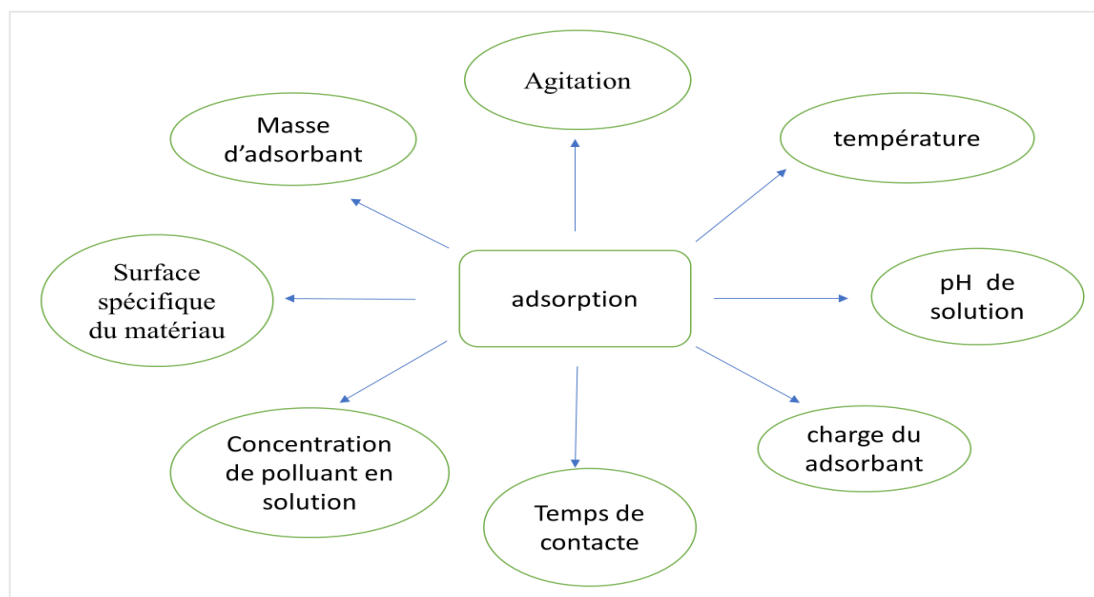
température puisqu'elle est faiblement énergétique. Les deux types d'adsorption sont montrés dans la Figure 20.



**Figure 20 :** Adsorption physique et chimique

### III.2. Facteurs influençant l'adsorption

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



**Figure 21 :** Facteurs influençant l'adsorption

### III.3. Caractéristiques de l'adsorbé

Parmi les caractéristiques les plus importantes de l'adsorbant, on peut citer :

- La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant [14]. L'adsorption n'est pas souvent proportionnelle à la surface spécifique du solide mais dépend aussi de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. L'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce

composé si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'adsorbat. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [15].

- L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.
- Les groupements fonctionnels de surface et le pH<sub>pzc</sub> (pH de point de charge zéro) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption.

### **III.3.1. Taille des molécules**

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre des pores d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Le charbon actif par exemple, est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores de s'adsorber aisément que pour des molécules organiques plus volumineuses.

### **III.3.2. Solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius [16] "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique considérée.

### **III.3.3 Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume etc.), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire.

### **III.3.4. Orientation des molécules**

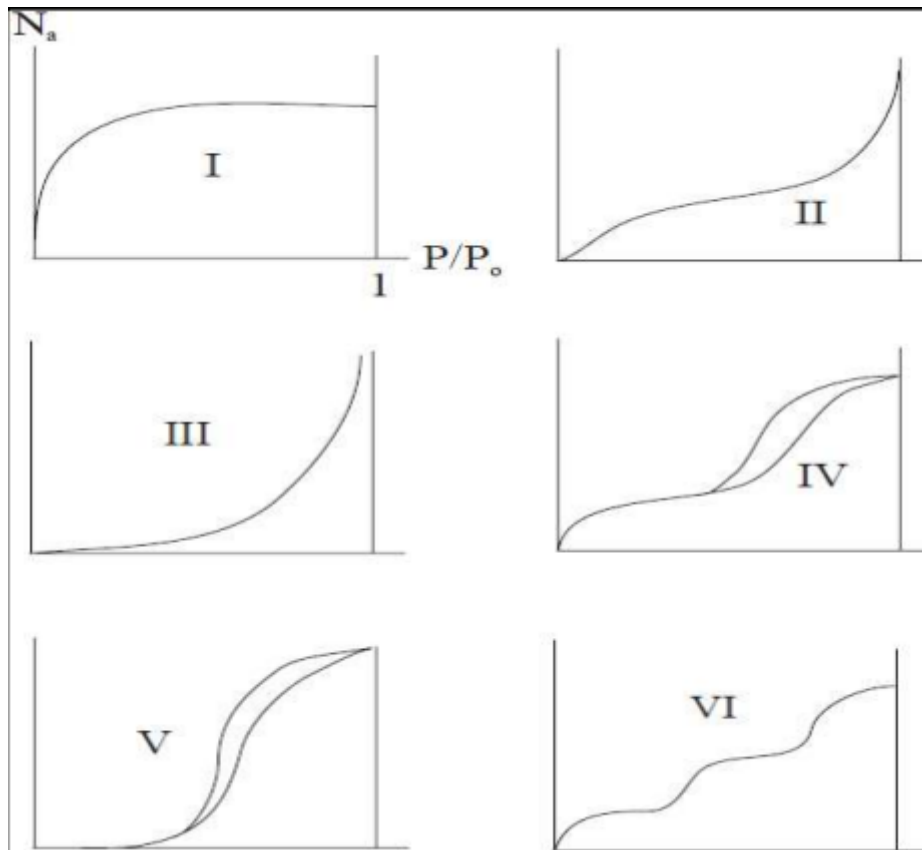
L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact.

### III.4 Isothermes d'adsorption

#### III.4.1. Classification des Isothermes

L'affinité de l'adsorbant envers les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbé pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant-adsorbé sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [17, 18].

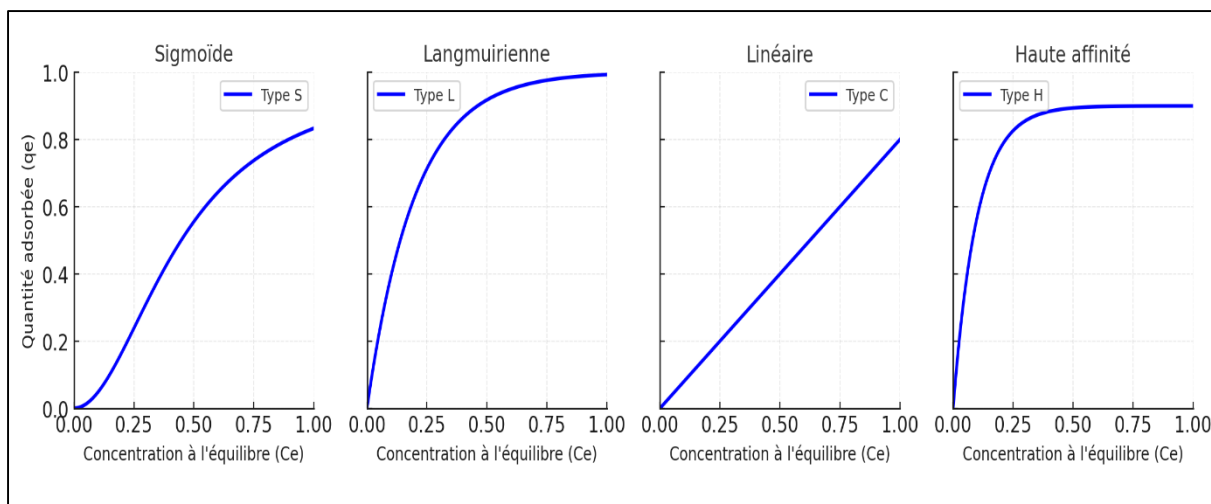
- **Les isothermes de type I :** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- **Les isothermes de type II et III :** au contraire, ce type correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I et II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type IV :** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbé à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbé et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près remplie complètement.
- **Les isothermes de type V :** traduit l'existence d'interaction intermoléculaire importante, l'interaction entre adsorbé et la surface du solide étant faible. Ce type d'isothermes sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques.
- **Les isothermes de type VI :** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [19].



**Figure 22** : Classification des isothermes d'adsorption [19]

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par *Giles et al* [20] en quatre principales classes :

- ❖ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ❖ **Les isothermes de type L (dite de Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ❖ **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- ❖ **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [21, 22].



**Figure 23 :** Différentes isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* [20]

### III.4.2. Modèles d'isothermes

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir Freundlich, Temkin et Sips. Ces différents modèles, utilisés dans cette étude pour décrire les résultats expérimentaux, sont détaillés ci-après.

#### III.4.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 [23] est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites définis d'adsorption.
- La surface est uniforme. Tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption).
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{K b C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K b} + \frac{C_e}{b} \quad (1.2)$$

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en mg/L.

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

$K$  : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption

$b$  : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Le tracé de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$  donne une droite d'ordonnée à l'origine égale à  $(1/Kb)$  et de pente égale à  $(1/b)$ . Ce tracé permet d'obtenir à la fois la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture monocouche complète  $b$  (mg/g) et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption  $K$  (L/mg) [24, 25]. La constante  $K$  dépend de la température, c'est une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant ; plus elle est élevée, plus cette affinité est forte.

#### III.4.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbat, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction de l'énergie d'adsorption [26]. Dans ce cas, on suppose que les sites de liaison plus forts sont occupés d'abord et que la force de liaison diminue avec un degré croissant d'occupation du site. On peut mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Et la forme linéaire est :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \quad (2.1)$$

Avec :

$C_e$ : Concentration à l'équilibre de la substance adsorbée en mg/L

$K_F$  : Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich mg/g

$n$  : Intensité d'adsorption

$K_F$  et  $n$  sont des constantes expérimentales positives et dépendent de la température, la nature de l'adsorbant et l'adsorbat. La valeur de  $n$  est généralement supérieure à l'unité et le rapport,  $1/n$  est comprise entre 0 et 1. C'est une indication si l'adsorption est favorable ou non. Le tracé de  $\log (q_e)$  en fonction de  $\log (C_{eq})$  donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\log K_F$ .

#### III.4.2.3 Isotherme de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface non uniforme. Cet effet peut se superposer aux effets de l'hétérogénéité de la surface. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique [27]. Elle est généralement représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \beta \ln (K_T C_e) \quad (3)$$

$$\text{Aves} \quad \beta = \frac{RT}{b}$$

Après linéarisation, l'équation devient :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (3.1)$$

Où

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$K_T$  : Constante d'équilibre de Temkin

$b$  : constante qui représente la chaleur de sorption (J/mol).

$R$  : Constante de gaz l'universel (8.314 kJ/ mol),

$C_{eq}$  : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

$T$  : Température absolue (K).

#### III.4.2.4. Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)

Le modèle d'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Sips (1948) a proposé une équation similaire dans sa forme à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite finie lorsque la pression est suffisamment élevée. L'équation de l'isotherme est la suivante [28] :

$$q_e = \frac{q_m (b C)^{1/S}}{1 + (b C)^{1/S}} \quad (4)$$

où :

$q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mol.kg<sup>-1</sup>)

$q_m$  est la quantité d'adsorption maximale à la monocouche (mol. kg<sup>-1</sup>)

$b$  : est la constante d'équilibre (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$S$  : (-) est le facteur d'hétérogénéité de Sips

$C$  : est la concentration de la phase fluide (mol.m<sup>-3</sup>)

Les paramètres  $b$ ,  $q_m$ , et  $S$  dépendent de la température. Le paramètre  $b$  est identique à l'équation de Langmuir (équation 1), tandis que les deux autres paramètres peuvent prendre la forme fonctionnelle empirique de dépendance à la température comme suit :

$$q_m = q_{m0} \exp \left[ \chi \left( \frac{1-T}{T_0} \right) \right] \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + \alpha \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (4.2)$$

Où :

$\alpha$  et  $\chi$  (-) : sont des constantes,

$q_{m0}$  : est la quantité maximale adsorbée (mol. kg<sup>-1</sup>) à la température de référence  $T_0$  (K),

$S_0$  : est le facteur d'hétérogénéité de Sips à la température de référence

$T$  (K) est la température de fonctionnement.

La forme de cette équation est similaire à celle de l'équation de Langmuir. La différence est le paramètre supplémentaire  $S$ . Lorsque ce paramètre est égal à l'unité, alors l'équation de Sips est similaire à celle de Langmuir qui s'applique aux surfaces idéales. Ainsi, le paramètre  $S$  peut être considéré comme le paramètre caractérisant l'hétérogénéité du système.

#### III.4.2.5. Isotherme Flory-Huggins

Ce modèle d'isotherme décrit la couverture de surface de l'adsorbat sur l'adsorbant. L'expression linéaire est donnée par l'équation suivante [29, 30].

$$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log K_{FH} + n_{FH} + \log(1 - \theta) \quad (5)$$

Où :

$$\theta = 1 - \left(\frac{C_e}{S_0}\right) \quad (5.1)$$

$\theta$  est le degré de couverture de surface,  $n_{FH}$  et  $K_{FH}$  sont les constantes de Flory-Huggin définies respectivement comme le nombre d'ions métalliques occupant les sites d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption. Ils ont été déterminés à partir du tracé linéaire de  $\log(\theta/C_0)$  en fonction de  $\log(1 - \theta)$ , Figures 1 (K et L).

### III.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un des paramètres indicateurs de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [31].

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation permet de développer des équations mathématiques afin de prédire la performance du phénomène quand il est appliqué à l'échelle industrielle. Les modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, qui peuvent se présenter en trois cas [32] :

1. Si le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.

2. Si le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.

3. Si le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra dans ce cas de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que, le modèle de Lagergren (Modèle de pseudo-premier-ordre), le modèle cinétique de pseudo-second- ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ces modèles cinétiques sont généralement appliqués à la biosorption de composés présents dans des systèmes monosolutés et rarement testés pour les mélanges [33,34].

### III.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### III. 5.1.1. Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques. Il a été proposé par Lagergren en 1898 [35]. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. La loi de vitesse s'écrit [35]:

$$q_t = q_e^{-k_1 t} \quad (6)$$

$q_e$  et  $q_t$  : quantités de soluté adsorbés en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $k_1$  : constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après linéarisation de l'équation on obtient :

$$\log \left( \frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (6.1)$$

#### III.5.1.2 Modèle pseudo - second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [35], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par l'équation suivante [36, 37]:

$$q_t = \frac{K_2 q_e t}{1 + K_2 q_e t} \quad (7)$$

$k_2$ : Constante de vitesse du second ordre ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

#### III.5.1.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris [37] ont proposé le modèle suivant :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (8)$$

$k_{int}$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) ;

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### III.6 Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) peuvent être liés au coefficient de distribution ( $K_d$ ) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide par la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz suivante [37, 38] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Avec :

$\Delta H$  : Enthalpie ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  $\Delta S$  : Entropie ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;  $\Delta G$  : Energie libre ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  $T$  : température (K).

Cette relation est associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

Avec :

$K_d$  : coefficient de distribution .

$R$  : constante de gaz l'universel ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [39]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et peut se traduire par l'expression suivante [40, 41] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad (11)$$

Avec :

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbant (L) ;  $m$  : La masse de l'adsorbant (g).

Nous pouvons déterminer l'enthalpie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11.1)$$

Le tracé de la droite  $\ln(K_d)$  en fonction de  $(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamique  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

### III.7. Fonctions d'erreur

Des fonctions de distribution telles que le chi carré ( $\chi^2$ ), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et l'erreur moyenne en pourcentage (APE) sont utilisées afin d'évaluer les modèles [42], si les données du modèle sont similaires aux données l'expérimentale, par exemple s'ils sont différents,  $\chi^2$  sera un grand nombre, En général, plus les valeurs de la fonction d'erreur sont faibles, cela signifie que plus il y a un accord entre les données expérimentales et calculées et plus le modèle converge et devient favorable, leur fonctions sont répertoriées ci-dessous :

$$\text{chi - square statistic } \chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{(q_{e,cal})} \quad (12)$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N} - 2\right) * \sum_1^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (13)$$

$$APE = \left(\sum_1^N (|q_{e,exp} - q_{e,cal}| / q_{e,exp}) / N\right) * 100 \quad (14)$$

(N : nombre d'observations dans les données expérimentales)

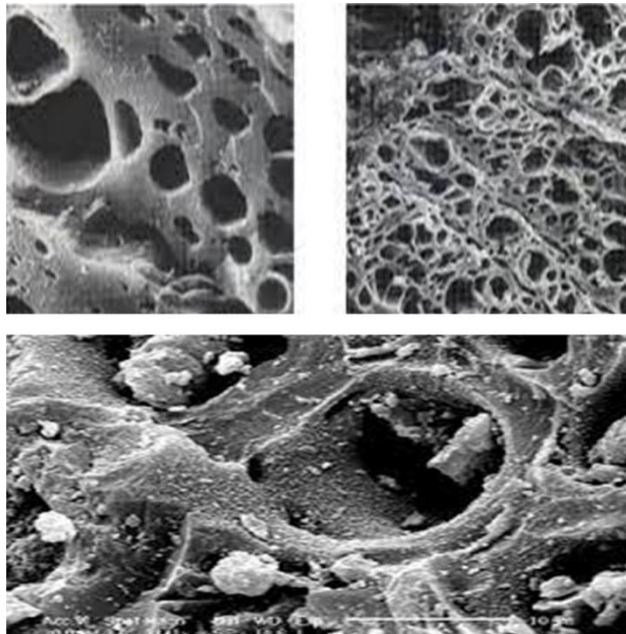
## Partie 2 : Charbon actif

### III.8 Généralités

Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de matériaux adsorbants carbonés ayant une forme cristalline très développée avec une texture interne extrêmement poreuse et une très grande surface spécifique.

#### III.8.1. Définition :

Le charbon actif est un matériau carboné noir présentant une grande surface interne et une structure poreuse hautement développée (Figure 24), résultant du traitement de la matière première à des températures élevées. Il est composé de 87% à 97% de carbone mais peut contenir d'autres éléments en fonction de la méthode de traitement employée, sa structure poreuse lui confère la capacité d'adsorption des substances de la phase liquide et gazeuse.



**Figure 24** : Porosité de charbon actif observée par microscopie électronique à balayage[43]

Le volume poreux du charbon actif se situe généralement entre 0,2 et 0,60 cm<sup>3</sup>/g et sa surface spécifique varie habituellement entre 800 et 1500 m<sup>2</sup>/g, mais selon certaines méthodes d'activation elle peut dépasser les 3000 m<sup>2</sup>/g.

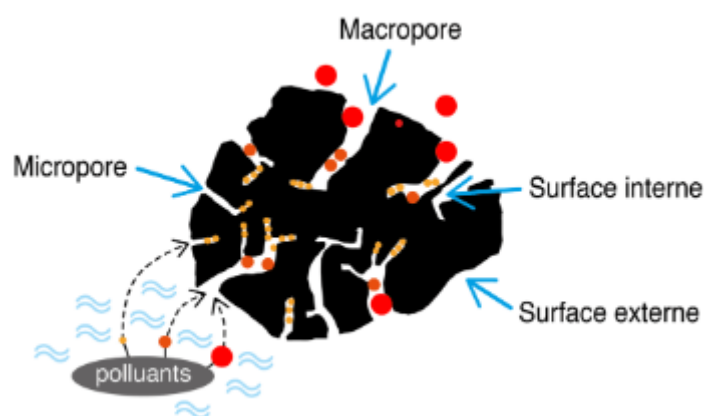
La surface spécifique du charbon actif est principalement constituée de différents types de pores [44]. Ces pores sont généralement classés en fonction de leur taille (largeur) [45].

**Tableau 4** : Taille des pores et surface de charbon actif

Pores	Diamètre (Å)	Volume de poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Aire massique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Micropore	< 20	0,2 – 0,6	400 – 900
Méso pore	20 -500	0,02 – 0,1	20 -70
Macropore	> 500	0,2 – 0,8	0,5 – 2

Il est souvent commode de distinguer entre les micropores étroits de largeur inférieure à 0,7 nm, appelés *ultramicropores*, et les micropores larges de largeur comprise entre 0,7 et 2 nm, appelés *supermicropores* [46].

En général, pour le charbon actif, les micropores constituent la plus grande partie de la surface (environ 95% de la surface total) et un volume microporeux important et, par conséquent, déterminant dans une large mesure la capacité d'adsorption d'un charbon actif donné, à condition toutefois que les dimensions moléculaires de l'adsorbat ne soient pas trop importantes pour y accéder aux micropores. Les mésopores contribuent à environ 5% de la surface totale. Les macropores n'ont pas une importance considérable pour le procédé d'adsorption dans les charbons actifs, car leur contribution à la surface ne dépasse pas 0,5 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>.



**Figure 25** : Structure du charbon actif

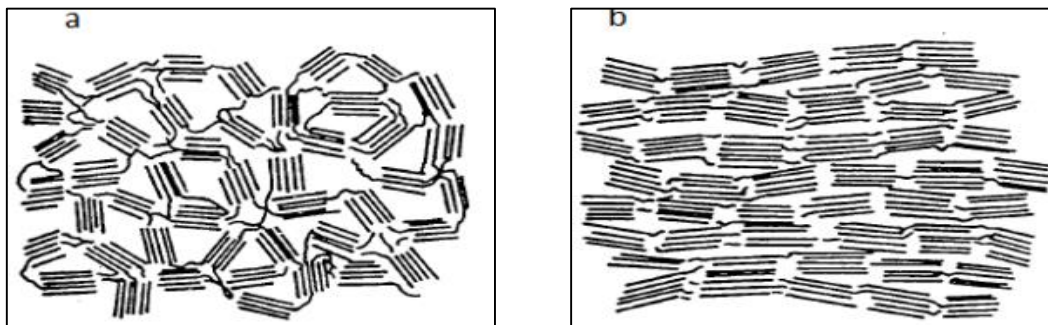
### III.8.2 Origine de charbon actif

Les charbons actifs peuvent être produits à partir de tout composé en grand majorité carboné d'origine végétale, animale ou minérale et contenant un faible pourcentage de la matière inorganique.

Parmi les principaux matériaux utilisés, on cite la houille (minéral) [47], les polymères [48], les résidus de la pétrochimie [49] et les dérivés ligno-cellulosiques (animales) [50] les noyaux d'abricot [51], les noyaux de pêche [52], les noyaux de datte et olives [53]. En effet, l'utilisation des sous-produits de l'industrie s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets.

### III.8.3. Structure de charbon actif

L'analyse par diffraction des rayons X permet de classer les charbons actifs en deux catégories : les graphitants et les non-graphitants [54]. Un charbon actif non graphitnant est constitué de piles de feuilles de carbone hexagonale, réticulées de manière aléatoire. Des quantités significatives d'hétéroatomes, notamment l'hydrogène, l'oxygène, sont généralement associées aux bords microcristaux de graphite et aux chaînes carbonées au cours de processus d'activation. Ce type de carbone est rigide, dur et possède une structure bien développée. Les carbones graphitnants présentant un nombre de couches parallèles plus élevés que le carbone non graphitnant, comme illustré dans la (Figure 26). Les atomes d'oxygène dans le charbon actif à haute teneur en oxygène inhibent le processus de graphitisation. Par ailleurs les ratios élevés de C-H augmentent le potentiel de graphitisation [55].



**Figure 26** : Charbon actif (a) non graphitnant et (b) graphitnant

### III.8.4 Morphologie du charbon actif

Les charbons actifs existent sous plusieurs formes. Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme de leurs particules. Dans le cas le plus commun, la particule peut se présenter sous forme de poudre, grain ou extrudée.

#### III.8.4.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains fins, la majorité de ces particules de diamètre compris entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  comme l'indique la (Figure 27). Il est caractérisé par une large surface externe, faible profondeur de diffusion et une grande vitesse d'adsorption.



**Figure 27** : Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre généralement utilisé pour le traitement d'effluents liquides en combinaison avec un traitement de clarification, continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Son inconvénient principal est en fait sa récupération et régénération.

#### III.8.4.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif sous forme de grains, a une taille moyenne supérieure à 1 mm (Figure 28). Il est caractérisé par une faible surface externe et grande surface interne. Ainsi sa forte densité apparente, sa haute dureté et son indice d'abrasion réduit ont rendu le CAG plus adapté que le CAP pour diverses applications [56].



**Figure 28** : Charbon actif en grain (CAG)

### III.8.4.3. Charbon actif Extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé ou pastillé est caractérisé par une forme cylindrique (Figure 29), avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est obtenu grâce au processus d'extrusion. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse (filtration ou purification de gaz et de vapeurs) à cause de sa faible perte de charge et de sa grande résistance mécanique. De plus, les poudres sont rarement récupérées et recyclées alors que l'utilisation de pastilles permet de récupérer le charbon actif usagé pour être régénéré [57].



**Figure 29** : Charbon actif extrudé (CAE)

### III.8.5. Production et activation du charbon

La production du charbon actif est réalisée par activation de la matière considérée. Généralement, un déchet riche en carbone par activation. Elle s'effectue en deux étapes :

- La première consiste en une carbonisation de la matière à l'abri de l'air de façon à produire un résidu carboné de porosité rudimentaire.
- La deuxième est l'activation, réalisée par voie chimique, physique ou combinée.

#### III.8.5.1. Carbonisation (pyrolyse)

La carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [58] comme suit :

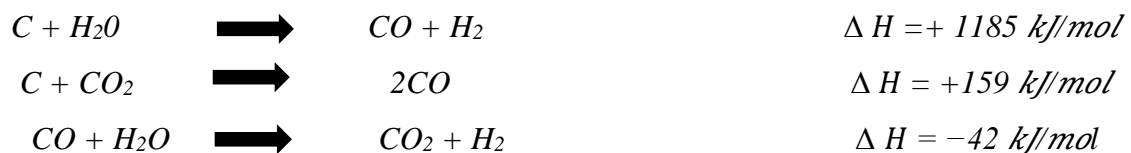
- \* Enrichissement du carbone et perte des composés organiques volatils (COV).
- \* Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatils.
- \* Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
- \* Une tendance vers la graphitisation.

### III.8.5.2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

#### a. Activation physique

L'activation physique est effectuée à des températures comprises entre 800 et 1100 ° C, en utilisant des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'air. L'oxygène actif réagissant avec des portions du squelette carboné pour produire du CO et du CO<sub>2</sub> appelé gazéification. Le degré ou l'étendue de la gazéification dépend des gaz oxydants et des températures d'activation. La gazéification du matériau carbonisé avec de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone apparaît dans les réactions suivantes [59] :



Les enthalpies de ces réactions montrent que l'activation avec H<sub>2</sub>O vapeur nécessite une température plus élevée. De plus, les réactions H<sub>2</sub> et CO peuvent retarder les réactions car ces molécules peuvent être adsorbées sur les centres actifs situés à la surface du carbone, ce qui réduit la vitesse des réactions [58, 59].

En cas d'activation avec l'oxygène, des réactions exothermiques et de brûlures excessives sont impliquées, rendant la réaction difficile à contrôler. Les produits formés à partir de cette méthode ne sont pas uniformes car les réactions sont très agressives. La gazéification se produit dans les pores et à la surface, entraînant une perte de poids excessive. Par conséquent, cette méthode n'est pas couramment utilisée [60, 61].



#### b. Activation chimique

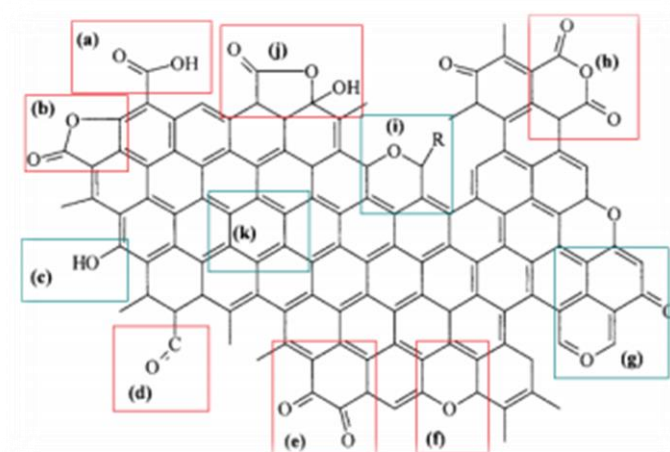
L'activation chimique est, contrairement à l'activation physique, réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation. Le matériau brut mélangé à la solution d'agent d'activation concentrée qui permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. Les agents d'activation les plus

couramment utilisés sont l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse. La matière imprégnée de produits chimiques est ensuite pyrolysée à des températures variantes entre 400 et 600° C en l'absence d'air [62]. Le produit obtenu est ensuite refroidi et lavé afin d'éliminer tout agent d'activation en excès. Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium etc.).

### III.9. Chimie de surface des charbons actifs

La performance d'adsorption des matériaux poreux n'est pas seulement dominée par la structure poreuse, mais également affectée par la chimie de surface en raison de la présence de groupes fonctionnels attachés à la surface. Ces groupes déterminent l'organisation structurale, la stabilité chimique et la réactivité chimique. Des études récentes ont démontré que la capacité spécifique d'adsorption et la mouillabilité (caractère hydrophile/hydrophobe) des charbons actifs dépendent de la présence de ces groupes fonctionnels [63].

Le charbon actif contient des hétéroatomes, tels que l'oxygène et l'hydrogène, qui auront un impact significatif sur les propriétés physico-chimiques et le mécanisme d'adsorption. La teneur en oxygène d'un charbon actif peut toutefois varier en fonction du type de matière première source et des conditions du procédé d'activation. La présence des groupes fonctionnels oxygénés est rapportée à l'adsorption d'oxygène sur la surface du charbon actif. L'adsorption physique d'oxygène sur la surface de charbon actif a lieu aux basses températures, avec un phénomène d'adsorption irréversible. Plusieurs structures oxygène-charbon actif ont été attribuées aux complexes de surface :



**Figure 30 :** Représentation des groupes fonctionnels acides (en rouge) - basiques (en vert) oxygénés à la surface des charbons actifs : (a) groupes carboxyl, (b) lactone, (c) hydroxyle,

(d) carbonyle, (e) quinone, (f) éther, (g)  $\gamma$ -pyrone, (h) anhydride carboxylique, (i) chromene, (j) lactol et (k)  $\pi$  densité électronique [64].

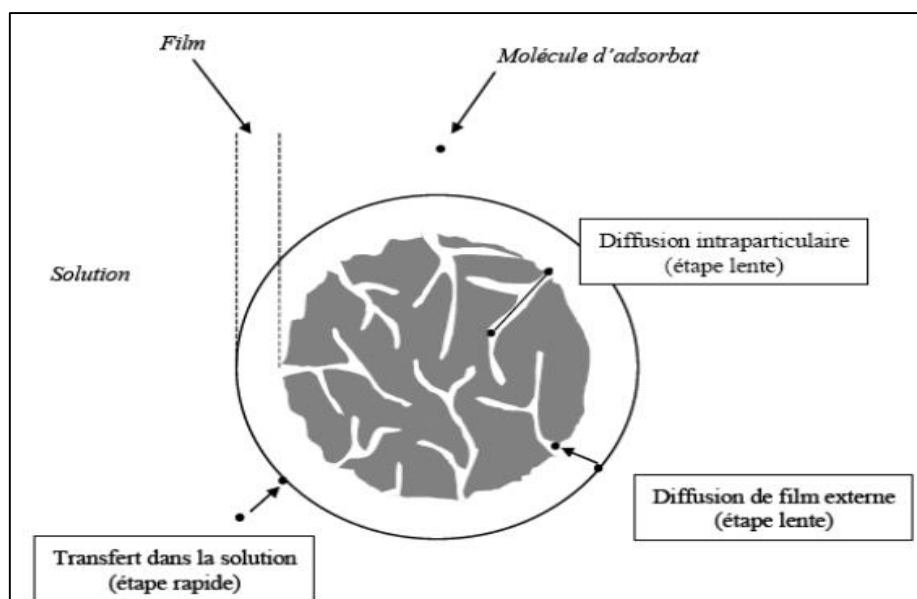
Les groupes fonctionnels oxygénés procurent à la surface des propriétés acido-basiques.

- Les groupes fonctionnels acides : Sont les principaux groupements fonctionnels oxygénés rencontrés à la surface d'un charbon actif. Ils se trouvent principalement à la périphérie des plans de graphite. : (a)groupes carboxyle, (b)lactone, (d)carbonyle, (e)quinone, (f)éther, (h) anhydride carboxylique et (j) lactol.
- Les groupes fonctionnels basiques : Bien que la nature du groupe fonctionnel acide soit connue, l'origine de la base n'est pas claire. Une hypothèse avancée par plusieurs auteurs pourrait être la délocalisation des électrons  $\pi$  (k) situés dans les plans fondamentaux.

### III.10. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 31 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté passe par les étapes suivantes [65] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains),
3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant : transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ )
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs ; elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile



**Figure 31** : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [66, 67]

### III.11. Description des différentes techniques de caractérisation

#### III.10. 1. Analyse structurale

##### a) Indice d'iode

L'indice d'iode est très important pour la caractérisation des charbons actifs, il renseigne sur la surface disponible pour les substances qui ont des diamètres de pores moins de  $10 \text{ \AA}$  (micropores), car la molécule d'iode ayant une surface  $4,4 \text{ \AA}^2$ . Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752) [68]. L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire.

##### b) Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes de bleu de méthylène adsorbés par un gramme d'adsorbant lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  [65]. L'indice du bleu de méthylène est une indication de la mésoporosité des charbons actifs pour les molécules de taille  $\leq 119 \text{ \AA}^2$  [68].

### **c) Le pH de point de charge zéro (pH<sub>Pcz</sub>)**

Le pH<sub>PZC</sub> correspond à la valeur du pH pour lequel la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec l'utilisation des charbons actifs en adsorption en phase liquide). Le pH<sub>pcz</sub> permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau [69]. Ainsi, lorsque le pH<sub>pcz</sub> > pH, la surface du charbon actif est chargée positivement favorisant les espèces chargées négativement, et lorsque pH<sub>pcz</sub> < pH la surface du charbon actif est chargée négativement favorisant les espèces chargées positivement.

### **III.11. 2. Détermination de la surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m<sup>2</sup> /g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondante à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [70].

### **III.11. 3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cependant, elle nous fournit des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide.

Les premiers appareils commerciaux ont été opérationnels vers le milieu des années 60. Leur utilisation englobe la majorité des sciences telles que la biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Le principe du microscope repose sur le fait que Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon.

### **III.10. 4. Caractérisation chimique par IRTF**

Parmi les techniques de caractérisation qui donnent une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'applications. La spectrométrie

infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [71, 72].

### **III.12. Applications du charbon actif**

L'importance de la grande surface interne et la porosité des charbons actifs permettent d'adsorber divers polluants ; par conséquent, ils peuvent être utilisés dans diverses applications. Dans l'industrie, ils sont généralement utilisés pour la purification dans les raffineries et comme catalyseur. Plus précisément, ils sont utilisés dans la production d'eau de haute pureté, le traitement des eaux usées industrielles et domestiques, la filtration d'eau municipale, la récupération de solvants et à l'élimination des polluants organiques de l'eau de boisson, bien qu'ils puissent également servir à l'affinement de l'odeur, du goût et de la couleur. Une application industrielle majeure implique l'utilisation du charbon actif dans le domaine de la finition des métaux. Il est très largement utilisé pour la purification des solutions de galvanisation. Il représente l'une des principales techniques de purification pour l'élimination des impuretés organiques des solutions de nickelage.

Dans le domaine environnemental, l'adsorption par le charbon actif sur le terrain a de nombreuses applications dans l'élimination des polluants des flux d'air ou d'eau, aussi bien dans les processus industriels tels que le nettoyage des déversements, la dépollution des eaux souterraines, la filtration de l'eau potable, la purification de l'air, la capture de composés organiques volatils de la peinture, le nettoyage à sec, les opérations de distribution d'essence et d'autres processus.

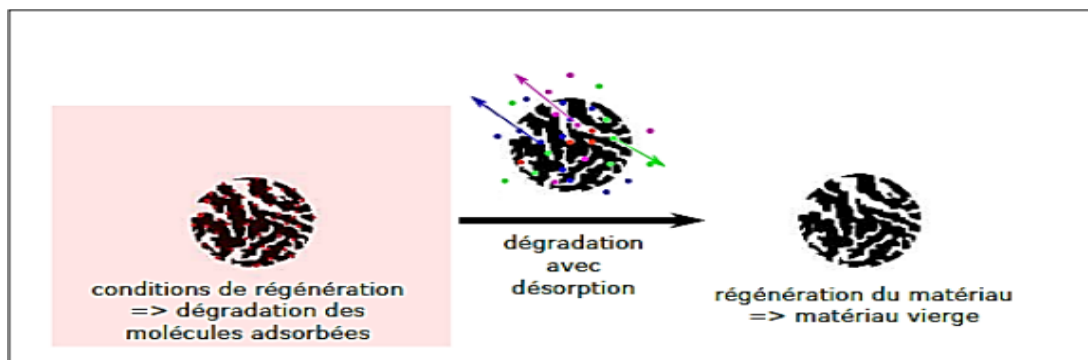
**Tableau 5** : Adsorption de divers polluants par charbon actif

Adsorbant	Polluant	$q_{max}$ (mg/g)	Références
Bio adsorbant Pistachier Lentisque	- Rhodamine B	83,80	[73]
Charbon actif à base de noyau d'olive	- Bleu de méthylène	107,00	[53]
Charbon actif de commercial de Merck	- Bleu de méthylène - Nickel	250,00 11,47	[74]
Charbon actif à base de feuilles <i>Olea europaea</i>	- Chrysoïdine R - Rosaniline Base	158,73 357.14	[75]
Charbon actif à base de pulpe de gousses de caroube	-Bleu de Cibacron	71,2	[76]
Biosorbant à base de <i>Fraxinus Excelsior</i> L. ( <i>Oleaceae</i> )	- Bleu de Méthylène	1,69	[77]
Charbon actif hydroxyapatite à base d'oursin	-Jaune Supranol - Nickel	667,6 29,50	[68]

La synthèse des charbons actifs ayant un cout élevé, d'un point de vue économique et environnemental, il est préférable d'avoir recours à la régénération.

### III.13. Régénération

Pour des raisons économiques, il est plus intéressant de régénérer le charbon actif plutôt que de le remplacer dans la mesure où le procédé de régénération est moins coûteux que sa préparation, et que la régénération n'altère pas ses performances. La régénération a pour but d'éliminer les composés déjà adsorbés par désorption. La régénération peut s'effectuer de différentes façons (décomposition/désorption) (Figure 32) : traitement thermique, extraction à la vapeur ou par solvant, régénération acide ou basique ou encore par oxydation chimique [78].



**Figure 32** : Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant [78]

### III.13.1. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800°C au sein d'une atmosphère contrôlée. Ce type de régénération efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, malgré qu'il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10%. La régénération thermique est certainement le procédé qui donne la meilleure qualité de charbon, mais elle est grandement consommatrice d'énergie, c'est pourquoi d'autres procédés plus économiques sont également utilisés [79-81].

### III.13.2. Régénération à vapeur d'eau

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur d'eau peut être utile pour déboucher la surface des particules de charbons et de les désinfecter. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés seront désorbés [82] Cette méthode est particulièrement appropriée pour les charbons ayant adsorbé des substances légères et volatiles, comme certains solvants organiques ou des composés gazeux. Toutefois, elle peut ne pas être aussi efficace pour des substances plus lourdes ou non volatiles, qui nécessitent des méthodes de régénération plus intensives, comme le traitement thermique ou l'utilisation de solvants chimiques.

### III.13.3. Régénération chimique

Elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Les

solvants organiques les plus utilisés sont : l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), le ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ), le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), etc. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [83]. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique, les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 1% de la masse traitée [84].

## References

- [1] D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.
- [2] D. Thomas, B. Mostafa, B. Bruno, & B. Tikou, L'Afrique face au développement durable, 2006, 7(2).
- [3] L. Zhu, Removal of phenols and pesticides from aqueous solutions using activated carbon, Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(4), 577–584.
- [4] F. Haghseresht & G. Lu, Adsorption of dyes from aqueous solution by carbon adsorbents, Carbon, 2003, 41(3), 565–573.
- [5] A. H. Berger & A. S. Bhowan, Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO<sub>2</sub> from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption, Energy Procedia, 2011, 4, 562–567.
- [6] Y. Cheng, X. Zhang, & D. Liu, Adsorption of organic pollutants on activated carbon and other adsorbents: A review, Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(4), 2007–2026
- [7] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces (5th ed.), Wiley-Interscience, 1990, ISBN 978-0-471-14873-9.
- [8] G. Sposito, The Chemistry of Soils (2nd ed.), Oxford University Press, ISBN 978-0-19-512633-3
- [9] R. Gaboriaud, Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique, Ed. Ellipses, 1998, Paris.
- [10] A. H. Berger & A. S. Bhowan, Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO<sub>2</sub> from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption, Energy Procedia, 2011, 4, 562–567
- [11] A. Bering & J. Schröder, Physisorption of Gas Molecules on Activated Carbon: A Study Using the Langmuir and BET Isotherms, Chemical Society, Faraday Transactions, 2004, 100(5), 845–851.
- [12] M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, & C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions, Langmuir, 1998, 14, 1880–1886.
- [13] W. J. Weber Jr. & B. M. Van Vliet, Activated Carbon Adsorption of Organic Compounds from the Aqueous Phase, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980, 2, 417–424.

- [14] F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, Tribune de l'Eau, N° 565, Cebedoc, Liège, 1998.
- [15] F. Edeline, L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux, Cebedoc Sprgl., Liège, 1998. [16] Masschelein, W. J., Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Cebedoc Sprgl., Liège, 1996.
- [17] S. E. Chitour, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, 1981, Edition OPU.
- [18] M. Belmouden, Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [19] S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapours, Oxford University Press, 1944.
- [20] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, & D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, Journal of the Chemical Society, 1960, 3973–3993.
- [21] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Applied Chemistry, 1985, 57, 603.
- [22] H. Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2008, 3–4.
- [23] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9), 1361–1403.
- [24] N. R. Draper & H. Smith, Applied Regression Analysis (3rd ed.), Wiley-Interscience, 1998, ISBN 978-0471089016.
- [25] M. Chemrak, N. Benderdouche, & B. Bestani, Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96(1), 241–249.
- [26] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen [On adsorption in solutions], Journal of Physical Chemistry, 1906, 57(6), 385–471.
- [27] A. Ouldoum, L. Duclaux, & B. Bestani, Adsorption of red nylosane solution on natural materials, Desalination and Water Treatment, 2016, 65, 304–3312.
- [28] N. Nalamothu, A. Potluri, & M. Muppalla, Review on marine alginates and its applications, J Pharmacol Res, 2014, 4(10).
- [29] M. Donohue & L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76–77, 137–152.

- [30] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouche, & L. Duclaux, Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media, *Desalination Water Treat.*, 2016, 57(12), 5529–5545.
- [31] K. Y. Foo & B. H. Hameed, Review: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156, 2–10.
- [32] O. Ceyhan & D. Baybas, Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyl Trimethylammonium Bentonite, *Turk. J. Chem.*, 2001, 25, 193–200.
- [33] P. Singh & M. Tripathi, Adsorption of organic pollutants by activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *Environmental Technology*, 2011, 32(7), 731–741.
- [34] N. Mahmoodi, R. Salehi, & M. Arami, Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies, *Desalination*, 2011, 272, 187–195.
- [35] M. Ghaedi, S. Hajati, B. Barazesh, F. Karimi, G. Ghezelbash, *Saccharomyces cerevisiae* for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant Green and Methylene Blue, *J. Indus. Eng. Chem.*, 2013, 19(1), 227–233.
- [36] C. C. Travis & E. L. Etnier, *A Survey of Sorption Relationships for Reactive Solutes in Soil*, 1981.
- [37] Y. S. Ho & G. McKay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Saf. Environ. Prot.*, 1998, 76(2), 183–191.
- [38] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, & L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, 9(1), 272–284.
- [39] H. Wang, L.-M. Ma, T. Li, Y.-L. Zhang, & H.-W. Gao, Preparation and characterization of silver thiocyanate – tetrabromo-tetrachlorofluorescein inclusion material and its adsorption to synthetic dye, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, 333(1), 126–132.
- [40] V. K. Singh & P. Tiwari, Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, 69(3), 376–382.
- [41] B. Nandi, A. Goswami, & M. K. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, 2009, 42, 583–590.
- [42] E. Tertre, Adsorption de  $Cs^+$ ,  $Ni^{2+}$  et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C: étude expérimentale et modélisation, Thèse, Université Toulouse 3, 2005.
- [43] H. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, 1906, 57, 38.
- [44] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, & M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes, *Revue des Energies Renouvelables ICRES*, 2007, 187–191.

- [45] E. P. Leimkuehler, Production, characterization, and applications of activated carbon, Thèse de doctorat, University of Missouri—Columbia, 2010.
- [46] D. H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 57, 577–638.
- [47] K. Sing & J. Rouquerol, Characterization of Solid Catalysts: Physical Properties: Surface Area and Porosity, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008, 2-5, 427–439.
- [48] X. M., L. Y., & H. W., Removal of volatile organic compounds from the coal-fired flue gas by adsorption on activated carbon, *Journal of Cleaner Production*, 2021, 302, 126925.
- [49] I. Muhammad, A. Waqas, & K. Hizbullah, Utilization of activated carbon derived from waste plastic for decontamination of polycyclic aromatic hydrocarbons-laden wastewater, *Water Science and Technology*, 2021, 84, 609–631.
- [50] H. Lan, X. Q., W. W., X. Z., W. Jiang, & G. Zhuwei, Biomass-activated carbon-based superhydrophobic sponge with photothermal properties for adsorptive separation of waste oil, *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 477, 15.
- [51] S. Sujata, O. Mohammad, Lignocellulosic-Based Activated Carbon-Loaded Silver Nanoparticles and Chitosan for Efficient Removal of Cadmium and Optimization Using Response Surface Methodology, *Materials*, 2022, 15(24), 8901.
- [52] G. Hökhan, A. S., Y. Ö., O. G., & E. A., Utilization of waste apricot kernel shell derived-activated carbon as carrier framework for effective shape-stabilization and thermal conductivity enhancement of organic phase change materials used for thermal energy storage, *Powder Technology*, 2022, 401, 117291.
- [53] A. El Jery, K. M. Khedher, H. Mahmood Salman, N. Al-Ansari, S. S. Sammen, & M. Scholz, Thermodynamic and structural investigation of oily wastewater treatment using peach kernel and walnut shell based activated carbon, *PLoS ONE*, 2024, 19(5), 0297024.
- [54] H. Wang, X. Liu, Y. Zhang, & Q. Chen, Characterization of activated carbons by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, *Journal of Materials Science*, 2020, 55(4), 1571–1580.
- [55] H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption Applications*, 2006.
- [56] M. Sevilla & A. B. Fuertes, Chemical and structural properties of carbonaceous materials obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chemistry – A European Journal*, 2012, 18(40)
- [57] F. I. Hai, K. Yamamoto, F. Nakajima, & K. Fukushi, Bioaugmented membrane bioreactor (MBR) with a GAC-packed zone for high rate textile wastewater treatment, *Water Research*, 2011, vol. 45, pp. 2199-2206.

- [58] J. A. Menéndez-Díaz, & I. Martín-Gullón, Types of carbon adsorbents and their production, Interface Science and Technology Series, Vol. 7, Academic Press, Amsterdam, 2006, pp. 1-47.
- [59] C. E. Byrne, & D. C. Nagle, Carbon, 1997, vol. 2, pp. 272.
- [60] F. Rodríguez-Reinoso, Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, Chemistry and Physics of Carbon, 1989, vol. 21, p. 1.
- [61] F. Rodríguez-Reinoso, & M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and physical activation: A review, Carbon, 2004, vol. 42, no. 2, pp. 833-841.
- [62] N. Nalamothu, A. Potluri, & M. B. Muppalla, Review on marine alginates and its applications, Journal of Pharmacological Research, 2014, vol. 4, no. 10.
- [63] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, & M. Sánchez-Polo, Removal of organic pollutants from aqueous media using activated carbon: A review, Journal of Environmental Management, 2007, vol. 85, pp. 833.
- [64] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, & A. Oya, Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, Carbon, 2003, vol. 41(9), pp. 1765–1775.
- [65] T. J. Bandoz, & C. O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, Interface Science and Technology, 2006, vol. 7(C), pp. 159–229.
- [66] W. J. Weber, & B. M. Van Vliet Jr, Activated carbon adsorption of organic compounds from the aqueous phase, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980, vol. 2, pp. 417-424.
- [67] Geoffroy, LES AGE, Étude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation, Thèse de doctorat, Lyon, 2009.
- [68] ASTM D4607, LAS2752, Iodine number of activated carbon, American Society for Testing and Materials, 2021, vol. 9, issue 4, pp. 44-51.
- [69] A. Medjdoub, F. Nemchi, H. Belayachi, B. Bestani, S. Bourahla, M. Belhakem, Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic studies, Desalination and Water Treatment, 2022, vol. 252, pp. 348-356.
- [70] Z. Mekibes, B. Bestani, N. Douara, N. Benderdouche, & M. Benzekri-Benallou, Simultaneous activation of Ficus carica L. leaves for the removal of emerging pollutants from aqueous solutions, Desalination and Water Treatment, 2021, vol. 222, pp. 322–335.
- [71] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, et al., Enhancement of Ni<sup>2+</sup> removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean Ulva lactuca and Systoceira stricta algal species, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 2337-2345.

- [72] A. Smith, & B. Johnson, Infrared spectroscopy for the characterization of functional materials, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, vol. 56(2), pp. 134-146.
- [73] A. J. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York: McGraw-Hill, 1995, pp. 6-2-6-49.
- [74] A. Besbes, R. Djelti, & B. Bestani, *International Journal of Modern Physics B*, 2019, vol. 33, no. 22, pp. 1950247.
- [75] A. Amel, B. Benaouda, B. Abdelaziz, N. Benaouda, & L. D., The influence of surface functionalization of activated carbon on dyes and metal ion removal from aqueous media, *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57(37), pp. 17557-17569.
- [76] D. Oukacha, B. Benaouda, N. Benaouda, & B. Ahmed, Use of *Olea europaea* leaves-based activated carbon for pollutant removal from liquid effluents, *Desalination and Water Treatment*, 2021, vol. 210, pp. 258–272.
- [77] E. G. T. Ekrem, Y. K., M. G., & M. K., Isolation of Methylene Blue from aqueous solution using a *Fraxinus Excelsior* L. (Oleaceae) based biosorbent: Isotherm, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, pp. 422-432.
- [78] L. D., Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Comue Université Bretagne Loire, 2019.
- [79] I. Ali, New generation adsorbents for water treatment, *Chemosphere*, 2012, vol. 89(10), pp. 1357-1367.
- [80] L. Wang, L. Zhou, Regeneration of spent activated carbon by pyrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. 120(1-3), pp. 67-73.
- [81] A. Bagreev, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent, *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 1319-1326.
- [82] J. Gómez, Regeneration of spent activated carbon by steam, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 144(1-2), pp. 440-446.
- [83] M. E. Pérez, & R. A. Llorente, Regeneration of spent activated carbon: Effect of organic solvent type on desorption, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, vol. 33(3), pp. 711-719.
- [84] A. L., G. D., N. Fowler, & G. Graham, Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, issue 4, 105555.

# **Chapitre IV**

## **Matériels et méthodes**

## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'extraction d'une plante médicinale par différentes techniques, ainsi qu'à la valorisation du déchet végétal obtenu après extraction. L'objectif est d'obtenir un support efficace, économique et applicable à la rétention d'un polluant pharmaceutique présent dans les eaux usées. Il regroupe l'ensemble des informations relatives aux protocoles, aux matériels et aux méthodes utilisés, notamment l'extraction des huiles essentielles, la préparation de l'adsorbant, les méthodes d'analyse employées et son application à l'adsorption d'un polluant pharmaceutique.

## **Partie 1 : Extraction de l'huile essentielle et sa caractérisation**

### **IV.1 Espèce végétale étudiée**

#### **IV.1.1. Origine**

*Laurus nobilis* L également connu sous le nom de laurier doux, laurier grec, laurier vrai ou simplement laurier [1,2]. Il est originaire des régions méditerranéennes et appartenant à la famille des Lauracées, qui comprend environ 2 500 à 3 500 espèces [3].

#### **IV.1.2. Description morphologique**

*Laurus nobilis* L est un arbuste aromatique à feuilles persistantes qui peut atteindre une hauteur de 15 à 20 m dans l'environnement naturel. Il peut être cultivé comme un arbre à tronc unique ou un arbuste à troncs multiples [4].

##### **○ Feuille**

Ses feuilles sont alternes et étroitement oblongues-lancéolées ont une teinte verte olive ou rougeâtre [5] (Figure 33), Elles mesurent 5–8 cm de longueur ou plus et 3–4 cm de largeur, Leur surface supérieure des feuilles est glabre et brillante, vert olive à marron, tandis que la surface inférieure est verte olive terne à marron avec une nervure médiane et des veines proéminentes[6,7], riches en molécules bioactives, présentant d'importantes propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, anti-inflammatoires et autres propriétés bénéfiques pour la santé. Elles sont également une excellente base pour produire des extraits de haute qualité pour des applications pharmaceutiques [8].

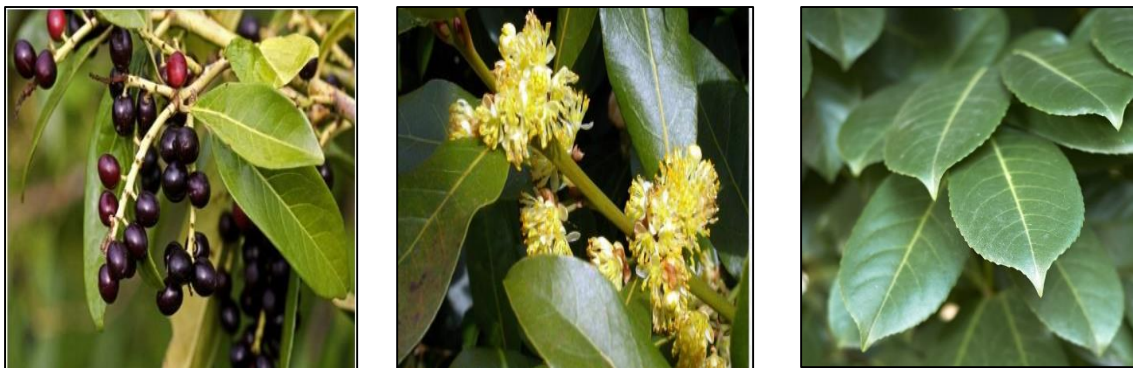
##### **○ Fleur**

Les fleurs de la plante sont petites et ont quatre lobes. Les fleurs femelles ont généralement 2 à 4 staminodes, tandis que les fleurs mâles en ont 8 à 12 étamines. Les fleurs sont petites, jaune-

blanc avec quatre tépales. Elles fleurissent au printemps, entre mars et mai. Les fleurs sont parfumées, rassemblées en inflorescences qui se développent à l'aisselle des feuilles ou à l'extrémité des branches. L'inflorescence femelle possède peu de fleurs avec un ovaire supère contenant un loculus, tandis que l'inflorescence mâle a de nombreuses fleurs avec plusieurs étamines attachées à la corolle [4].

○ **Fruit**

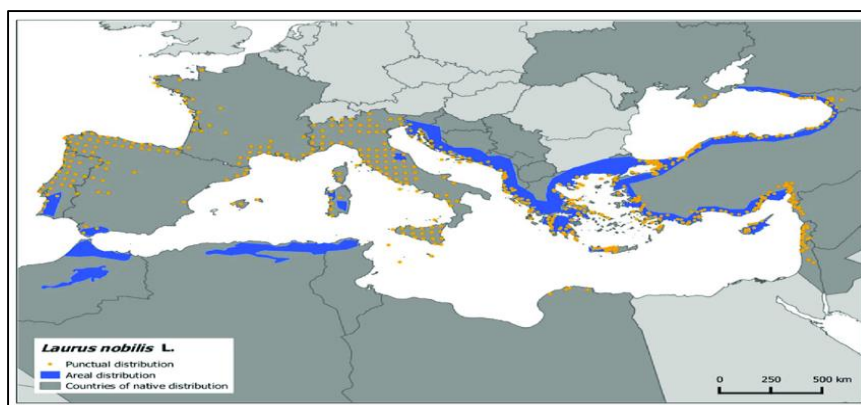
Le fruit est une drupe aromatique, de forme ovale, d'abord vert vif et noir violacé à maturité en automne. Le fruit est constitué de l'extérieur vers l'intérieur d'une écorce externe, moyenne et interne et contient une seule graine constituée de deux cotylédons riches en graisse. Les deux premières parties sont foncées, épaisses de quelques millimètres et constituent environ 36 % du poids du fruit frais, le reste, 64 %, est constitué de l'écorce intérieure et du pépin. Les fruits restent sur la plante tout l'hiver, parfois jusqu'au printemps, ce qui peut coexister avec une nouvelle floraison [9].



**Figure33** : Feuille, fleur et fruit de *Laurus nobilis.L*

#### **IV.1.3. Répartition géographique**

Cette plante est largement distribuée dans les pays méditerranéens, par exemple en Algérie, en Turquie, en Espagne, au Maroc, en Italie et en Grèce, et est cultivée dans d'autres régions tempérées et chaudes du monde (Figure 34) [4, 10]. La Turquie, l'Italie, la Belgique, la France, la Tunisie, l'Iran, la Serbie, le Portugal, l'Amérique centrale et le sud des États-Unis sont les centres de production commerciale des feuilles de laurier]. Il est cultivé commercialement pour ses feuilles aromatiques, mais il est également largement cultivé en Europe et aux États-Unis comme plante ornementale.



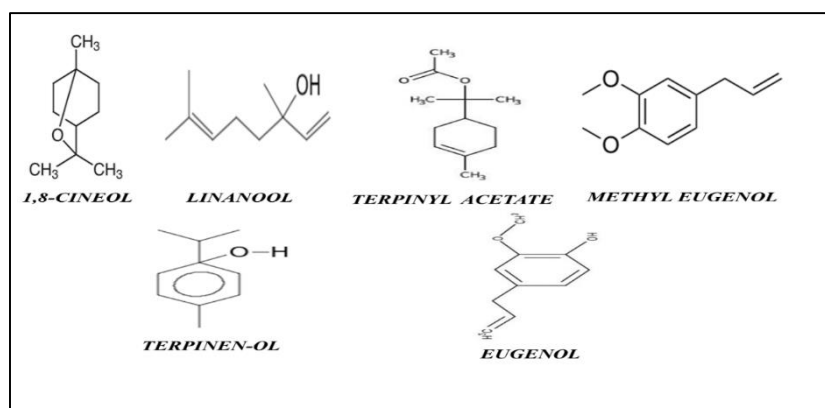
**Figure34** : Distribution de *Laurus nobilis L* [11]

#### IV.1.4. Composition chimique

La composition chimique des feuilles de *Laurus nobilis L* de différentes origines a été rapportée comme étant constituée de 1,8-cinéole comme étant le principal composé volatil dans tous les cas. En dehors de cela, le sabinène, l'acétate d' $\alpha$ -terpinyle, le linalol, l' $\alpha$ -pinène, l' $\alpha$ -terpinéol et le méthyleugénol sont parmi les principaux composés volatils rapportés dans l'huile essentielle (Figure 35) avec des concentrations variables selon les différents endroits [12].

Les monoterpènes bicycliques  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène, parmi les composés volatils fréquemment présents dans les feuilles de laurier, ont des effets lipophiles, insecticides, sédatifs, fongicides et anticancéreux [13]. Les dérivés du phénylpropène eugénol, méthyl eugénol et élémicine sont également signalés dans la feuille de laurier, et ils sont responsables de l'arôme épicé des feuilles,

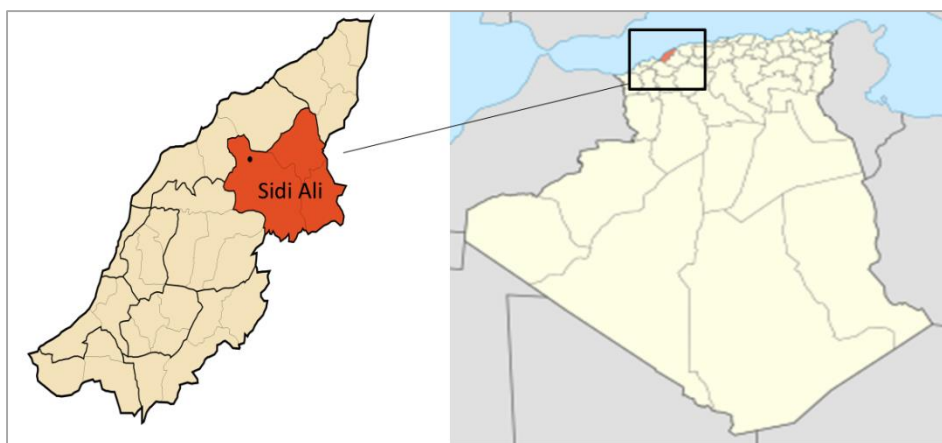
L'eugénol et le méthyleugénol ont des activités anesthésiques, hypothermiques, myorelaxantes, anticonvulsivantes et anti-stress sur les humains et des rôles antifongiques, antibactériens, antinématodes ou toxiques contre les agents pathogènes et les insectes herbivores [14].



**Figure35** : Principaux composés volatils rapportés dans l'huile essentielle de *Laurus nobilis L*

#### IV.1.5. Récolte et préparation

Les feuilles de *Laurus nobilis L* ont été récoltées durant le mois de mai 2021, dans la région de Sidi Ali, située à l'est de la wilaya de Mostaganem Algérie, lavée avec l'eau distillé pour éliminer toutes les impuretés (la poussière) puis ont été séché à une température de 60 °C pendant 24 à 48 heures jusqu'à leur poids soit constant et stockées dans un endroit sans humidité jusqu'à l'utilisation, et certaine quantité a été récupérée avant le lavage pour la mesure du taux d'humidité.



**Figure36** : Situation géographique de station de collecte de *laurus nobilis L*

#### IV.1.6. Détermination du taux d'humidité

L'humidité de la plante a été déterminé par le procédé de séchage à l'étuve [15,16]. Une quantité de feuilles fraîches d'une masse de  $5g \pm 0,01$  a été exposée à une température de  $105^{\circ}C \pm 5$  dans une étuve jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$H (\%) = \frac{\text{poids } a - \text{poids}}{\text{poids } a} \times 100 \quad (15)$$

Avec :  $m_a$  : poids de la plante fraîche,  $m_b$  : poids de la plante sèche,  $H (\%)$  : taux d'humidité exprimé en pourcentage.

#### IV.1.7. Analyse phytochimique

L'analyse phytochimique a été réalisée sur la partie aérienne de *Laurus nobilis L* (feuilles) en utilisant les tests standards décrits par [17-19], sont regroupés dans le tableau 6.

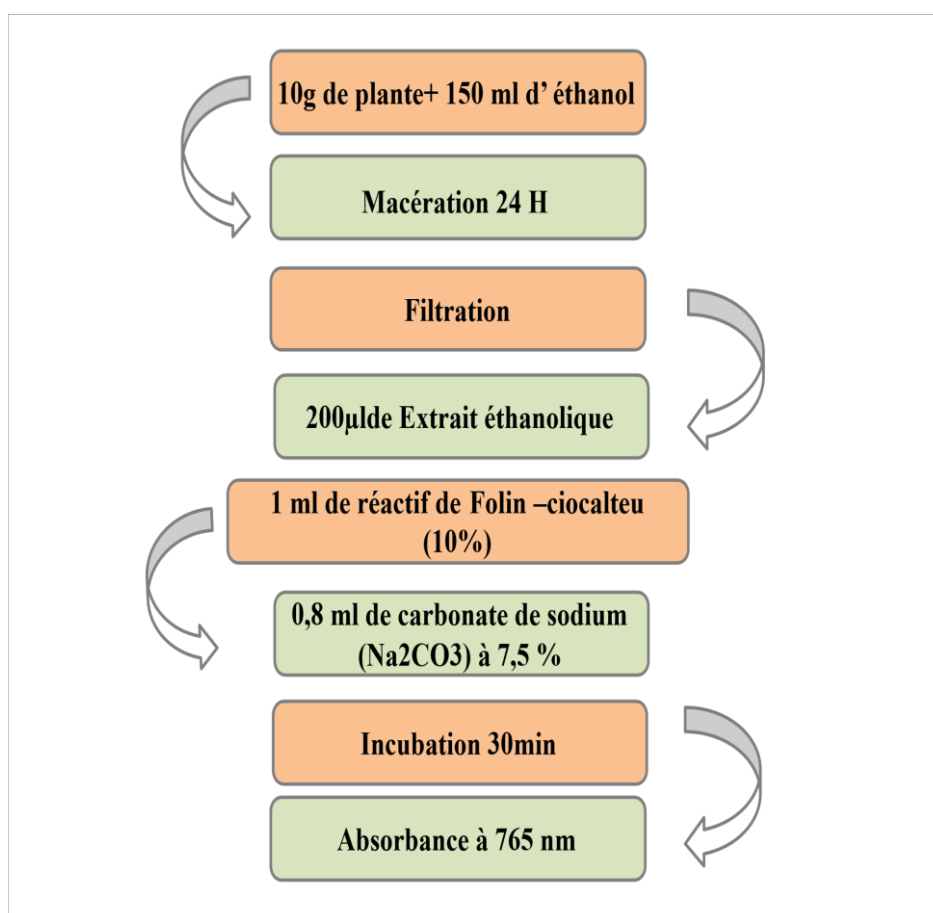
**Tableau 6 :** Analyse phytochimie de feuilles de *Laurus nobilis L*

Composés phytochimiques	Préparation de la solution à analyser	Test de confirmation
<b>Alcaloïdes</b>	10 g de poudre végétale a été introduite dans un erlenmeyer de 250 mL, 50 mL d'une solution d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) à 10% sont ajoutés. Après une macération de 24 heures à température ambiante, le macéré a été filtré et lavé à l'eau distillée de manière à obtenir 50 ml de filtrat.	-1 mL de filtrat est prélevé et placé dans un tube à essai avec quelques gouttes de réactif de Mayer ainsi réactif de Wagner. -La présence des alcaloïdes est confirmée par la formation d'un précipité ou d'un trouble blanc
<b>Polyphénols</b>	5 g de poudre végétale sont introduits dans 100 mL d'eau distillée bouillante contenue dans un erlenmeyer de 250 mL. Après une infusion de 15 min, la suspension est filtrée et rincée avec un peu d'eau chaude de manière à obtenir 100 mL d'infusé à 5%.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Tanins</b> -5 mL d'infusé à 5% ont été introduits dans un tube à essai auquel 1 mL d'une solution aqueuse diluée de chlorure de fer (III) (FeCl<sub>3</sub>) à 1% a été ajouté. -La présence de tanins est caractérisée par une coloration verdâtre (Tannins cathéchiques) ou bleu noirâtre (Tannins galliques).</li> <li>• <b>Flavonoïdes</b> -Dans un tube à essai, introduire 1 mL d'extrait à tester, ajouter 1ml d'acide chlorhydrique (HCl) et 3 copeaux de magnésium. -L'apparition d'une coloration rouge ou jaune révèle la présence des flavonoïdes</li> <li>• <b>Coumarines :</b> -5mL d'extrait Introduire dans un tube, ajouter 0,5mL de NH<sub>4</sub>OH à 10%, mélanger et observer sous UV à 366 nm. -Une fluorescence intense indique la présence des coumarines</li> </ul>
<b>Saponines</b>	///	-Dans un tube à essai, introduire 10mL d'extrait (filtrat) et agité pendant quelques secondes puis laissé au repos pendant 15min -Une hauteur de mousse persistante indique la présence des saponines.
<b>Amidon</b>	///	- dans un tube à essai, introduire 10ml d'extrait et ajoute quelques gouttes de l'iode (I <sub>2</sub> ) -le changement de la couleur vers le bleu, ce qu'indique la présence d'amidon

#### IV.1.8. Dosage de polyphénols totaux

Ce dosage est fondé sur la quantification de la concentration totale de groupements hydroxyles présents dans l'extrait. Le réactif de Folin-Ciocalteu consiste en une solution jaune acide (Ac) contenant un complexe polymérique d'ions (hétéropolyacides). En milieu alcalin, le réactif de Folin-Ciocalteu oxyde les phénols en ions phénolates et réduit partiellement ses hétéropolyacides d'où la formation d'un complexe bleu [20].

La teneur en phénols totaux des extraits des feuilles de Laurier a été déterminée par la méthode de Folin–Ciocalteu (figure37). Un volume de 200  $\mu$ L de l'extrait éthanolique est mélangé avec 1 ml de réactif de Folin –ciocalteu dilué à 1/10. Après 1 minute d'agitation, un volume de 0,8 mL de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à 7,5 % est ajouté. Le mélange est incubé à l'abri de la lumière et à température ambiante pendant 30 minutes. L'absorbance est lue à une longueur d'onde  $\lambda=765$  nm contre un blanc sans l'extrait à l'aide d'un spectrophotomètre (UV Visible).



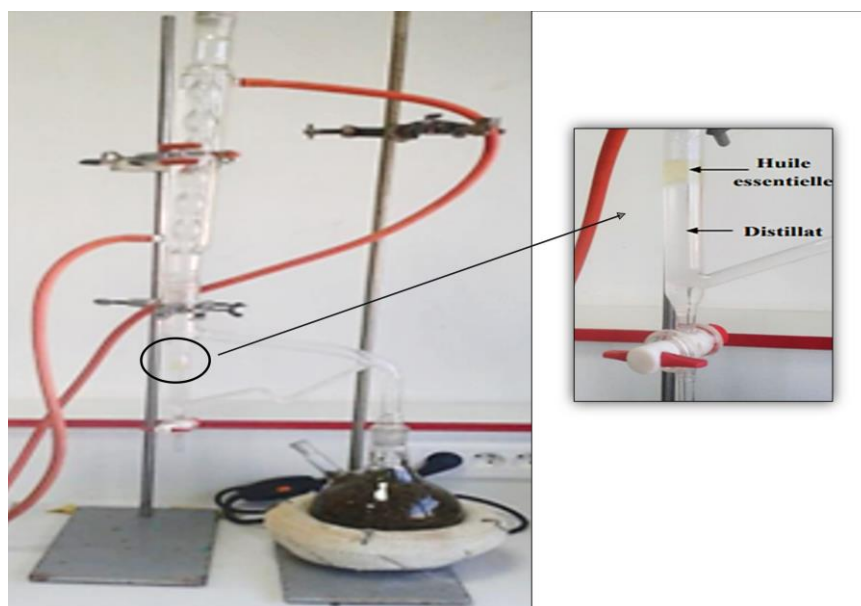
**Figure37** : Protocole de dosage des polyphénols totaux

#### IV.1.9. Procédés d'extraction

L'extraction des huiles essentielles a été réalisée par trois méthodes différentes, l'Hydrodistillation par clevenger, l'Entraînement à la vapeur d'eau et l'Hydrodistillation par micro-onde.

##### IV.1.9.1. Hydrodistillation par clevenger (HD)

100 grammes de feuilles fraîches de *Laurus Nobilis* ont été soumis à une hydro-distillation (de type cleveneger) (Figure38) avec 2 Litres d'eau distillée pendant 3 heures, le distillat (huile essentielle et l'eau aromatique) était simplement séparé par une simple décantation. L'huile essentielle de feuilles *Laurus nobilis L* a été recueillie et stockée à 2°C dans un tube en verre opaque, fermé pour la préserver de l'air et de la lumière jusqu'à l'utilisation.



**Figure38** : Hydrodistillateur de type Clevenger

##### IV.1.9.2. Entraînement à la vapeur d'eau (EVD)

Dans ce type de distillation la matière végétale doit être fraîche et n'est pas mise en contact directement avec l'eau, pour cela 100 grammes de feuilles de *Laurus nobilis L* ont été placées sur une grille perforée d'un vapodistillateur de type SPRING A 105 12 Litres (figure39), la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale et va entraîner avec elle l'huile essentielle pour former un mélange (eau aromatique -huile essentielle). Le mélange est ensuite conduit vers le condenseur et après 3 heures d'extraction l'huile essentielle sera récupérée après décantation, et stockée à 2°C jusqu'à l'utilisation.



**Figure 39 :** Vapodistillateur de type SPRING A 105 12 Litres utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de *Laurus nobilis L*

#### **IV.1.9.3. Hydrodistillation assistée par micro-onde (HDM)**

L'extraction de feuilles *Laurus nobilis L* par Hydro distillation assistée par micro-ondes (HDM) a été réalisée dans un four à micro-ondes domestique de marque LG (MOD.MG-402T FABRIQUE EN ROYAUME-UNI) modifié. Il s'agit d'un réacteur hyperfréquence 2450 MHz avec une puissance maximale de 800 W, Les dimensions de la cavité sont (L × l × H) 48 cm × 32 cm × 26 cm (figure40). Une masse de 100 g de feuilles fraîchement hachées ont été mélangés avec 500mL d'eau distillée dans un cylindre en verre Pyrex de 2 litres. Le mélange a été soumis à un traitement aux micro-ondes à 450 W, 100 °C pendant 40 minutes. Au cours du processus, la vapeur a traversé le condenseur à l'extérieur de la cavité micro-ondes où elle s'est condensée. Les huiles essentielles et l'eau récupérées ont été simplement séparées par décantation. Les huiles essentielles ont été recueillies dans des flacons ambrés et conservées à 2°C jusqu'à l'utilisation.



**Figure 40 :** Extracion de l’huile essentielles de feuilles *laurus nobilis L* par Hydrodistillation assisté par microonde

#### IV.1.10. Analyse physico-chimique des huiles essentielles

Certaines analyses physico-chimiques ont été effectuées sur l'huile essentielle des feuilles *Laurus nobilis L* : le rendement, la densité a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre en verre, l'indice de réfraction déterminé avec un réfractomètre, la couleur et l'apparence qui ont été vérifiées visuellement par trois personnes différentes.

- **Rendement d’extraction (R)**

Selon AFNOR (1986) Le rendement R(HE) en huile est estimé par le rapport des masses d’huile essentielle obtenue après l’extraction et de matière végétale [21]. Il est exprimé en pourcentage (%) et calculé par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{m (\text{huile essentielle})}{m (\text{la matière végétale})} \times 100 \quad (16)$$

- **Densité relative**

A une température de 20°C, on pèse à l’aide d’un pycnomètre, des volumes égaux d’huile essentielle et d’eau distillée : on pèse successivement le flacon vide, puis le flacon rempli d’eau distillée. Après essuyage, on le remplit avec l’huile essentielle et on note leurs poids exacts. La densité de l’huile essentielle est calculée par la formule [22].

$$\text{Densité relative} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (17)$$

Avec :  $m_0$  : Masse du pycnomètre vide (g),

$m_1$  : Masse du pycnomètre rempli d’eau distillée (g)

$m_2$  : Masse du pycnomètre rempli d’huile essentielle (g).

- **Indice de réfraction**

L'Indice de réfraction est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'HE maintenue à une température constante. L'indice de réfraction a été déterminé avec le Réfractomètre [23].

#### **IV.1.11. Analyse par GC/MS**

Les analyses GC/MS ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse TQ8030 (SHIMADZU, Kyoto, Japon). Les spectres GC-MS ont été obtenus en fixant les conditions suivantes : Les températures de la source ionique et de l'interface ont été réglées respectivement à 200°C et 220°C, le four a été programmé de 50°C à 220°C, à raison d'une montée de 3°C/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 200°C et 220°C respectivement, le gaz vecteur est l'hélium de haute pureté avec un débit de 3 mL/min, 0,8 µL d'échantillon d'huile essentielle est injecté par le mode split à un rapport de division de 1/100. Les spectres de masse ont été obtenus par un impact électronique (IE) de 70 eV, un balayage sur une gamme de masse allant de 45 à 500 unités avec une vitesse de 0,3 secs.

#### **IV.1.12 Etude de l'Activité biologique**

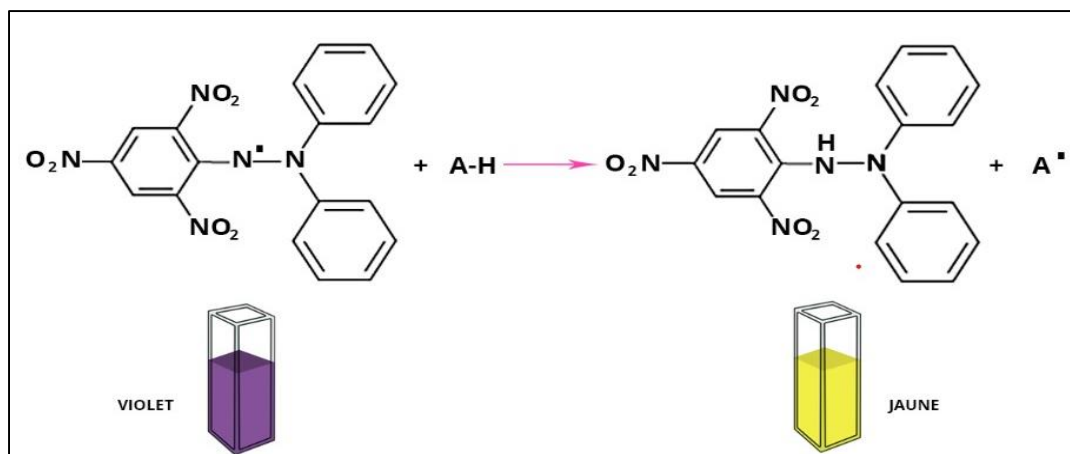
##### **IV.1.12.1 Activité antioxydante**

L'activité antioxydante des huiles essentielles a été évaluée en mesurant le pouvoir piègeur des radicaux 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl (DPPH) (Figure41) selon la méthode décrite par [24]. Un volume de 100 µL de chacune des solutions éthanoliques d'huiles essentielles préparées à différentes concentrations a été mélangé à 2,9 mL d'une solution éthanolique de DPPH à 0,004% (p/v). Après 30 min d'incubation dans l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance a été mesurée à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis UVmini-1240. Nous avons procédé de la même manière pour l'acide ascorbique, l'antioxydant de référence. Un contrôle négatif composé de 100 µL d'éthanol et de 2,9 mL de la solution de DPPH° a également été préparé. L'activité antiradicalaire est exprimée en pourcentage de réduction de la solution de DPPH [25]. Le pouvoir réducteur est déterminé en appliquant la formule suivante :

$$\text{Activité antioxydante (\%)} = \frac{AC - AE}{AC} \times 100 \quad (18)$$

AE : Absorbance de la solution de DPPH° en présence d'huile essentielle ou d'acide ascorbique

AC : Absorption de la solution de DPPH en l'absence d'huile essentielle et d'acide ascorbique ou absorbance de la réaction témoin



**Figure41** : Mécanisme réactionnel du test DPPH

#### IV.1.12.2 Procédés d'étude microbiologique

Nous avons testé l'activité antimicrobienne des huiles essentielles (HD, EVD, HDM), qu'on a extraite à partir des feuilles de *Laurus nobilis L.*

- **Bactéries pathogènes**

Nous avons testé la sensibilité de quatre souches de la collection internationale ATCC (American type culture collection) provenant de l'Institut Pasteur d'Alger vis-à-vis des agents antimicrobiens standards pour détecter l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Laurus nobilis L* : *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) , *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) , *Bacillus cereus* (ATCC 10876) , *Escherichia coli* (ATCC 25922). Et un seul type de levure, à savoir *Condida albicans* (ATCC 10231).

- **Milieux de culture utilisés**

Les milieux de culture utilisés pour les différents tests microbiologiques sont les suivants :

- Bouillon nutritif
- gélose nutritive
- milieu Mueller Hinton (M.H)

- **Préparation de l'inoculum**

Les inoculum sont préparés à partir d'une culture jeune en milieu liquide (bouillon nutritif) de 18 heures pour les bactéries, 48 heures pour les levures et de 3 à 5 jours pour les champignons et ce, en les diluant dans de l'eau physiologique stérile, de manière à obtenir des suspensions

de concentration microbienne déterminée suivant la méthode utilisée pour l'étude de l'activité antimicrobienne des différents agents testés.

- **Méthodes d'étude de l'activité antimicrobienne**

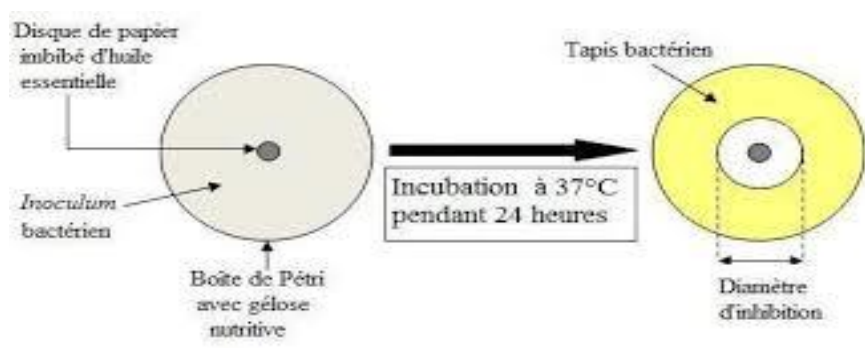
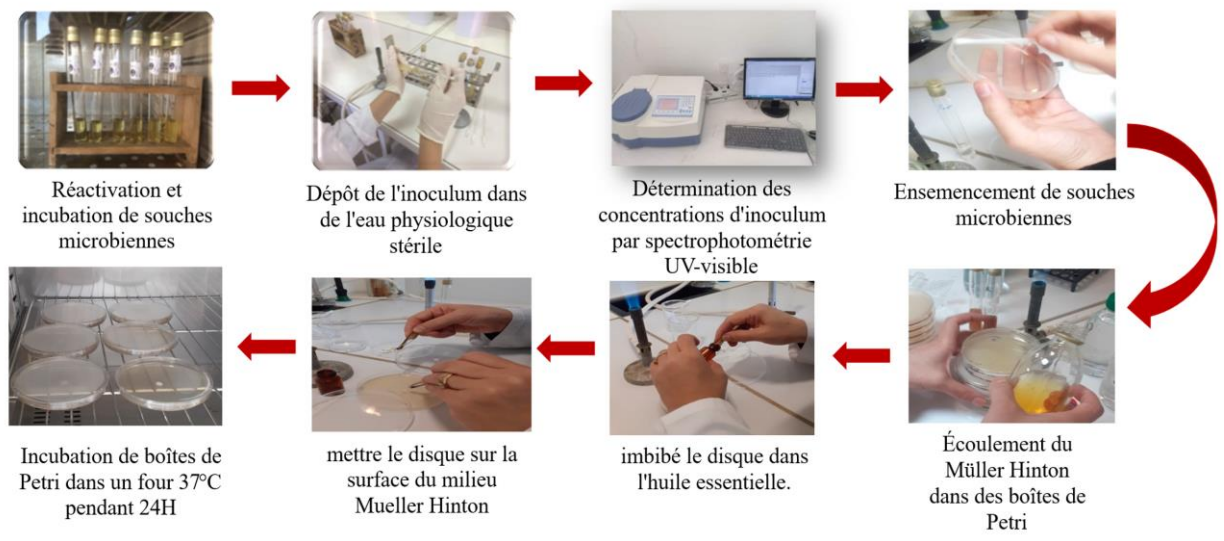
Deux méthodes différentes ont été utilisées pour évaluer l'effet antimicrobien des huiles essentielles obtenues : la méthode de l'aromatogramme (Figure 42) [26] pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne des différentes huiles essentielles et la méthode de micro dilution [27] pour la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) à partir d'une gamme de concentrations d'extrait dans le milieu de culture. La méthode de diffusion à partir d'un disque solide a été utilisée pour mettre en évidence l'activité antimicrobienne des huiles essentielles et des antibiotiques contre les germes pathogènes.

- **L'aromatogramme**

L'antibiogramme consiste à déterminer la sensibilité et la résistance aux antibiotiques d'une bactérie à l'origine d'un processus infectieux.

Cette méthode est basée sur les directives du NCCLS pour les tests de sensibilité aux antimicrobiens [28]. Des disques stériles de papier de Wattman de 6 mm de diamètre, contenant 15 µL d'huile essentielle à tester, ont été déposés à l'aide de pinces stériles à la surface d'un milieu gélosé adapté à chaque souche, préalablement ensemencée avec 100 µL de suspension microbienne dont la turbidité a été ajustée à  $10^8$  UFC/mL pour les bactéries, et  $10^6$  UFC/mL pour les levures [29]. Les boîtes de Petri ont ensuite été fermées et laissées diffuser à température ambiante pendant 30 min avant d'être incubées à 37°C pendant 24 heures pour les bactéries et à 25°C pendant 48 heures pour les levures.

L'activité antimicrobienne de l'huile essentielle a été déterminée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition formée (exprimé en mm) autour de chaque disque à l'aide d'une règle graduée. La taille du diamètre des zones reflète l'impact de l'huile essentielle sur les souches testées.



**Figure 42 :** Procédure de la méthode de l'aromatogramme

✓ **Expression des résultats**

La mesure du diamètre des zones d'inhibitions est transcrite dans différents symboles à l'activité Tableau 7.

**Tableau 7 :** Transcription des diamètres d'inhibition des disques [30,31]

Diamètres de la zone d'inhibition (mm)	Transcription	Sensibilité du souche
(D < 8 mm)	(-)	Résistant
(9 mm ≤ D ≤ 14 mm)	(+)	Sensible
(15 mm ≤ D ≤ 19 mm)	(++)	Très sensible
(D > 20 mm)	(+++)	Extrêmement sensible

La formation des zones d'inhibition autour des disques disposés sur la surface de milieu de culture indique y'a une sensibilité à nos huiles essentielles a donc été sélectionnées pour Déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI).

- **Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)**

La CMI correspond à la plus faible concentration de l'huile essentielle capable d'inhiber visiblement la croissance microbienne, cette détermination a été réalisée par la méthode de micro dilution en milieu liquide (Figure43), et uniquement pour les extraits les plus actifs identifiés lors des tests de sensibilité en milieu solide(aromatogramme). Une série de dilutions successives a été effectuée à partir de la solution mère 100µg/mL selon une dilution géométrique au facteur 2, permettant d'obtention les concentrations suivantes : 50, 25, 12.5, 6,25 et 3,12 µg/mL [27].

**Préparation des dilutions :**

1. Dans une microplaque stérile à 96 puits avec couvercle, 200µL de chaque huile essentielle obtenu par (HD, EVD et HDM) est introduit dans la premier puits.
2. Ensuite 100 µL de bouillon nutritif ont été ajoutés dans chaque puits pour effectuer la dilution jusqu'au cinquième puits

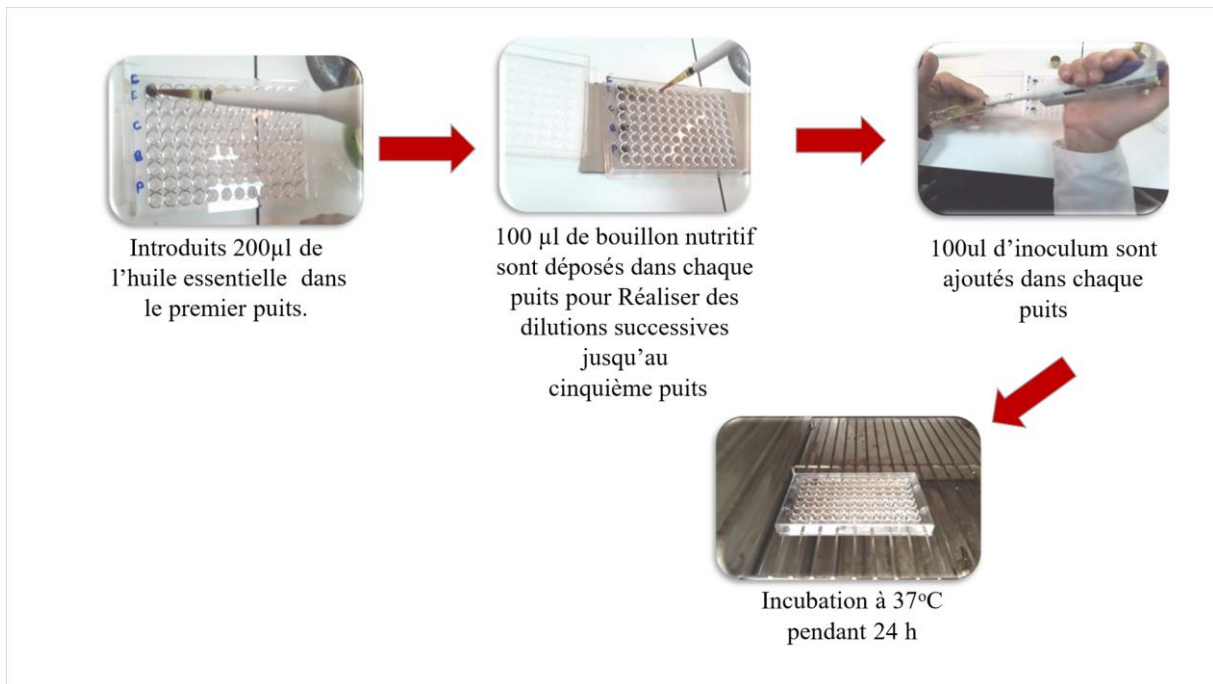
**Ajoute de l'inoculum :**

3. 100 µL inoculum sont ajouté dans chaque puits.
4. Incubation à 37°C pendant 24 heures pour les bactéries et à 25°C pendant 48 heures pour les levures (*candida albicans*).

La lecture des résultats se fait à l'œil nu par observation visuelle de turbidité dans les puits après incubation. Une comparaison est effectuée avec les contrôles :

- ✓ **Contrôle négatif** : un puits contenant uniquement le milieu de culture et l'inoculum (sans huile essentielle).
- ✓ **Contrôle positif** : des puits contenant le milieu de culture stérile et une concentration déterminée d'huile essentielle.

La CMI est définie comme étant la concentration la plus faible d'huile essentielle pour laquelle aucune croissance microbienne visible n'est observée après incubation.



**Figure43** : Détermination de la CMI par micro dilution.

## Partie 2 : valorisation des déchets

### IV.2. Préparation du charbon actif

Le charbon actif a été préparé à partir de déchets végétaux issus de l'extraction des huiles essentielles des feuilles de *Laurus nobilis L.*, afin d'éliminer l'acide salicylique présent dans les eaux usées.

Dans un premier temps, les feuilles récoltées ont été soumises à différentes méthodes d'extraction. Les résidus obtenus ont ensuite été traités comme illustré dans la (Figure 44), puis mélangés avec un agent d'activation ( $\text{CaCl}_2$ ) à 40 % (m/v) sous agitation pendant 24 heures. Le mélange obtenu a été filtré et séché dans une étuve à  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 à 8 heures. Ce dernier a été soumis à une pyrolyse de  $600^\circ\text{C}$  pendant 60 minutes, suivie d'un refroidissement à température ambiante. Le charbon actif obtenu (CA-40) a été lavé avec une solution de  $\text{HCl}$  (0, 1 N) et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH proche de 7. Le matériau final a été séché dans une étuve à  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avant son utilisation pour des tests de fixation de l'acide salicylique.

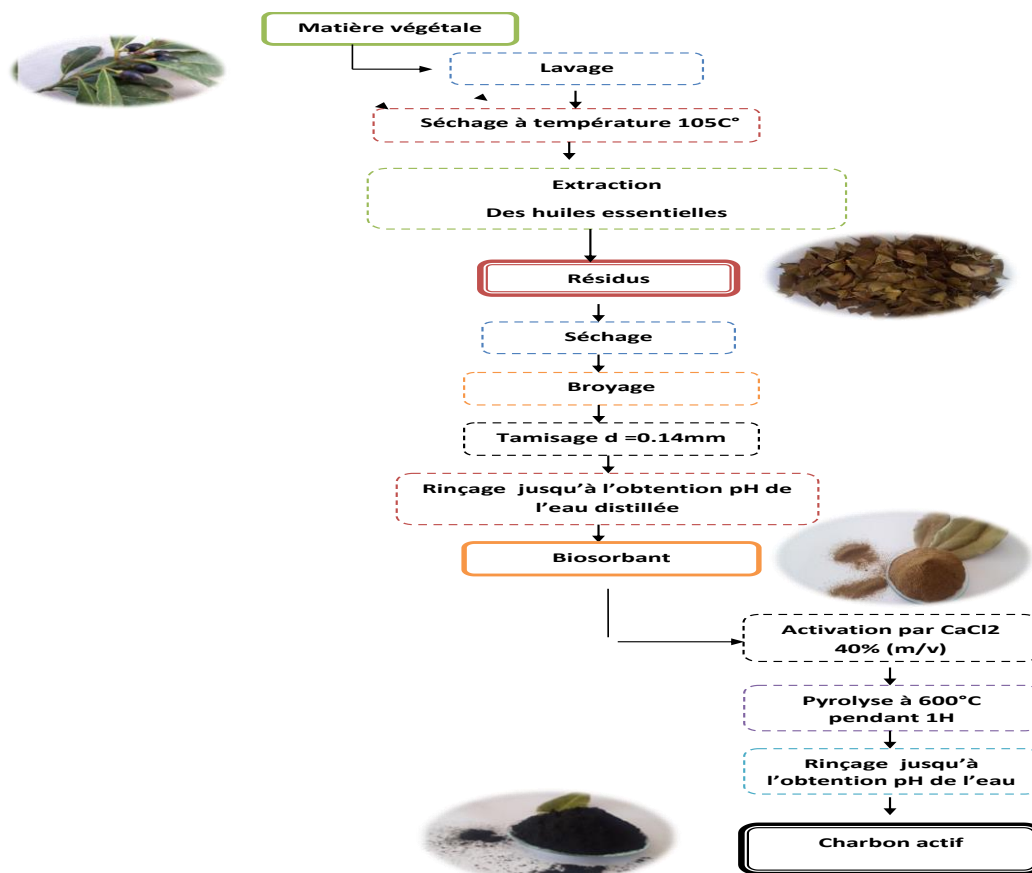


Figure44 : Diagramme schématisé de préparation de charbon Actif

## IV.2.1. Propriétés physiques

- **Rendement**

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Il traduit la perte de masse lors de la pyrolyse.

$$R \% = \frac{\text{masse du CA}}{\text{masse de matériau brut}} \times 100 \quad (19)$$

- **Teneur en eau massique**

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec [32].

La teneur en eau massique a été effectuée par le séchage de 1g de charbon actif dans une étuve à une température 105C° pendant 24 heures jusqu'à la constante de son poids constant. La teneur en eau massique est déterminée par l'équation suivante :

$$T\% = \frac{m_A - m_B}{m_A} \times 100 \quad (20)$$

$m_A$  : masse du matériau brut humide en gramme,  $m_B$  : masse matériau sec en gramme T% : La teneur en eau massique exprimé en pourcentage

- **Densité apparente :**

La densité apparente (donne une idée sur l'écoulement) correspond à la masse d'un matériau (charbon actif) dans un volume donné, exprimée en g/cm<sup>3</sup>. Nous avons rempli un cylindre de 10 cm<sup>3</sup> avec une masse de charbon actif en poudre puis nous avons le fait de vibrer le cylindre afin de minimiser le vide existant entre les particules jusqu'à l'obtention d'un volume constant [33]. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Densité apparente} = \frac{\text{Poids de matériau sec}}{\text{volume de cylindre}} \quad (21)$$

## IV.2.2 Caractérisation du charbon actif

Le charbon actif préparé a été caractérisé selon des procédures standard. Les caractérisations chimiques et physiques de l'adsorbant telles que les groupements fonctionnels à la surface, le pH<sub>PCZ</sub> la morphologie et la surface spécifique influençant directement le comportement de ces solides sous diverses conditions ont été réalisées.

#### IV.2.2.1. Indice d'iode

Indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. Il a été déterminé en utilisant la norme ASTM D4607- LAS2752) [34].

Selon cette norme l'indice d'iode représente la quantité d'iode adsorbée (en mg) par gramme de charbon activé avec une concentration résiduelle de 0,02N. Pour déterminer l'indice d'iode de notre charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

- **Méthode opératoire**

Une masse de 0,2 g de charbon actif a été placée dans une étuve à 150 °C pendant 3 heures. Après refroidissement, 10 mL de HCl ont été ajoutés tout en remuant doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé. Le mélange a ensuite été porté à ébullition pendant 30 secondes, puis laissé à refroidir à température ambiante. Ensuite, 100 mL de solution d'iode ont été ajoutés. Le récipient a été immédiatement bouché et agité pendant 30 secondes avant d'être rigoureusement filtré. Les 20 à 30 mL initiaux du filtrat ont été écartés, et le reste a été récupéré dans un bécher. Un volume de 50 mL du filtrat a été pipeté dans un erlenmeyer propre de 250 mL, puis titré avec une solution de  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Quelques gouttes d'amidon ont ensuite été ajoutées, et le titrage a été poursuivi jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Le volume consommé, noté  $V'$ , permet de calculer l'indice d'iode selon l'équation suivante :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V' - V) \times N \times 126,93}{m} \quad (22)$$

m : La masse de charbon actif (g).

$V'$  : Volume de thiosulfate de sodium pour le titrage à blanc.

V : Volume de thiosulfate de sodium pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

### IV.2.2.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. Cet indice fournit une indication sur le mésoporosité du charbon actif.

L'indice de bleu de méthylène (BM) exprimé en (mg/g) représente la capacité d'adsorption des molécules de taille moyenne en vue d'évaluer les méso pores et les macropores. La procédure utilisée est celle de la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) [35].

#### Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,1 g de charbon actif et 25 mL de solution de bleu de méthylène 1200mg/L ont été introduit. Le mélange est agité pendant 30 minutes puis filtrer. La concentration résiduelle en bleu de méthylène a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible (UV MINI-1240) à une longueur d'onde de 620 nm. L'indice de bleu de méthylène a été calculé par la relation suivante :

$$\text{Indice de BM} = \frac{(1200 - C_{eq}) \times V}{1000 \times m} \quad (23)$$

### IV.2.2.3. pH de Point de Charge Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Le pH<sub>PCZ</sub> est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

#### Protocol expérimental

Une solution de 50 mL de NaCl (0,01 M) est placée dans des flacons hermétiquement fermés. Le pH est ajusté entre 2 et 12 par l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl). Ensuite, 0,15 g du matériau synthétisé est ajouté à chaque solution de NaCl. Après 48 heures d'agitation, le pH final est mesuré.

Le pH<sub>PCZ</sub> est déterminé en traçant la courbe du pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection de cette courbe avec la droite  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  correspond au pH<sub>PCZ</sub> du matériau [36].

#### **IV.2.2.4 Analyse BET**

La méthode standard pour mesurer la surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, grâce à sa faible pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide. L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permettant ainsi de déterminer la surface spécifique exprimée en (m<sup>2</sup>/g). La surface spécifique de BET et la structure des pores des charbons actifs sont déterminées par un Analyseur de sorption de gaz Quadrasorb evo™ ((Anton Paar, St Albans, Royaume-Uni, 2014)) dans la zone d'application où P/P<sub>0</sub> est 1.

#### **IV.2.2.5 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'analyse par Dispersion d'Énergie des Rayons X (MEB-EDX) est une technique d'analyse qui permet d'obtenir des images de très haute résolution de la surface d'un échantillon. La morphologie de l'échantillon a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM) modèle SU8020, fabriqué par Hitachi Ltd., Japon (2012). Cette méthode est qualitative et semi-quantitative, les analyses étant réalisées sur de très petites proportions d'échantillon. Le carbone est le premier élément détecté, mais l'intensité de son pic est imprécise. Les autres éléments sont présents en quantités variables.

#### **IV.2.2.6 L'analyse infrarouge (IR -TF)**

L'analyse infrarouge (IR-TF) a été utilisée pour l'identification des principaux groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant en utilisant un échantillonnage en KBr sur un spectromètre IR Prestige-21, SHIMADZU. Le spectres IRTF de différent échantillon a été enregistré dans la gamme 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Un mélange homogène contenant environ 1 % d'adsorbant en poudre et de bromure de potassium (KBr) est préparé, puis finement broyé. Ce mélange est ensuite placé dans un moule et soumis à une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique pour former des pastilles. Les pastilles obtenues ont été séchées pendant une nuit à 100 °C d'être l'analysés par Spectrophotomètre IR.

#### **IV.2.2.7 Diffraction des rayons X (DRX)**

La Diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallines des matériaux naturels et synthétisés avec X'Pert-PRO, Panalytical, Almelo, Pays-Bas, 2012. L'identification des phases cristallines dans les produits obtenus a été réalisée par la diffraction des rayons X (XRD), en utilisant une technique Bruker P8 Advance avec une plage de 2 $\theta$  de 20-60 par pas de 0,02 et l'identification des motifs a été faite à l'aide de fichiers de diffraction sur poudre (PDF). Elle identifie les différents minéraux qui constituent l'échantillon et met en évidence les équidistances des différents minéraux. Elle nécessite une faible masse d'échantillon en poudre (30 à 50 mg). Le principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant :

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (24)$$

$n$  : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée,  $\lambda$  : longueur d'onde du rayon X,  $d$  : distance entre plans réticulaires,  $\theta$  : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

#### **IV.2.2.8. Raman (RMN)**

L'identification de la structure de la charpente du carbone a été enregistrée dans un microscope Via Raman (Renishaw PLC, New Mills, Wotton under Edge, Royaume-Uni, 2007). Un spectre obtenu dans une gamme de diffusion Raman de 500  $\text{cm}^{-1}$  à 2000  $\text{cm}^{-1}$  a été analysé. Dans chaque spectre, l'intensité et l'emplacement des pics G et D ont été attribués et le rapport de ces intensités a été déterminé à l'aide du logiciel Origin Pro 8.

### **IV.2.3. Adsorption de produit pharmaceutique**

Le rejet aléatoire des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut causer des problèmes de toxicités pour les êtres vivants, même à faible concentration. Parmi la grande variété de produits pharmaceutiques qui peuvent être efficacement éliminés des eaux usées par adsorption, l'acide salicylique en tant que micropolluant pharmaceutique c'est pourquoi Nous avons mené une étude approfondie afin d'éliminer ce dernier. Plusieurs facteurs influents le processus d'adsorption ont été étudiés, notamment le temps d'agitation, la concentration due polluant, la dose, le pH, et la température. Les travaux comprennent également une étude

cinétique, une évaluation des propriétés thermodynamiques, une modélisation des isothermes d'adsorption obtenues à l'équilibre, en fin pour des raisons économiques nous avons réalisé une étude de régénération pour déterminer la durée de vie de l'adsorbant préparé pour une éventuelle réutilisation.

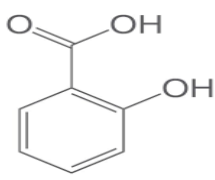
#### IV.2.4. Acide salicylique

- **Définition :**

L'acide salicylique produit médicalement est principalement utilisé comme analgésique et il existe de nombreuses formulations différentes disponibles sur les marchés [37,38].

##### IV.2.4.1. Propriétés physico-chimiques

**Tableau 8 :** Structure et propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique

<b>Nom chimique</b>	2-hydroxy Acide benzoïque
<b>Formule brute</b>	$C_7H_6O_3$
<b>Structure chimique</b>	
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	138,122
<b>p<sub>ka</sub></b>	2,97
<b>pH</b>	2,4
<b>Solubilité dans l'eau (g.L<sup>-1</sup>) à 25 °C</b>	2,48
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>) à 20 °C</b>	1,443
<b>Température de fusion(C°)</b>	159

## IV.2.5. Mode et conditions d'opérateurs

### IV.2.5.1. Facteurs influençant l'adsorption de l'acide salicylique :

Dans chaque expérience d'adsorption, nous avons utilisé une série de flacons (marron) contenant le mélange de 0,1g CA-40 et 25 mL de solution d'acide salicylique de concentration connue est agité à une vitesse de 150 tr/min. Le processus d'adsorption a été réalisé dans un thermostat à 25°C pour garder la stabilité de la température. Une fois l'équilibre est atteint, la suspension est centrifugée et la concentration restante a été déterminé par spectrophotométrie (Shimadzu UV- mini 1240) à  $\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$ . La quantité adsorbée  $q_e$  a été évaluée selon l'équation (25):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m \times 1000} \times v \quad (25)$$

Où :

$C_0$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale et finale en acide salicylique ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$  est le volume de la solution (L),  $m$  est la masse de l'adsorbant (mg) et 1000 est le facteur de conversion. Les détails relatifs aux conditions expérimentales sont résumés dans le tableau 9

**Tableau 9 :** Conditions opératoires de l'adsorption de d'acide salicylique

Facteurs	Conditions opératoires	
Temps (min) (20-240)	Dose de l'adsorbant(g)	0,1
	pH	Solution
Dose (g/L) (0,025-0,125)	Temps (min)	Optimale
	pH	Solution
pH [1,7-10]	Temps (min)	Optimale
	Dose de l'adsorbant(g)	Optimale
Température °C (25-40)	Temps(min)	Optimale
	Dose de l'adsorbant(g)	Optimale
	pH	Optimale

#### **IV.2.5.2. Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption correspond à l'analyse de la vitesse de fixation des molécules de soluté à la surface d'un matériau donné, Elle constitue l'une des caractéristiques les plus importantes définissant l'efficacité d'une adsorption. La cinétique d'adsorption de l'acide salicylique par l'adsorbant préparé (CA-40) a été déterminée à travers des expériences, Un volume de 25 mL de solution l'acide salicylique a été mélangé avec une dose de charbon actif en faisant varier le temps de contact de 15 à 120 min en maintenant constant les autres paramètres optimaux influençant la fixation du polluant déterminés préalablement, tels que, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du soluté, la température et le pH.

#### **IV.2.5.3. Paramètres thermodynamiques**

L'effet de la température sur le processus d'adsorption est essentiel pour la détermination des paramètres thermodynamiques tels que les variations de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ). Ces paramètres fournissent des informations importantes sur la spontanéité de l'adsorption et de son caractère exothermique ( $\Delta H^\circ$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ$ ). De plus, la valeur de ( $\Delta H^\circ$ ) permet de distinguer si le processus est chimique (chimisorption) ou physique (physisorption). Leurs valeurs sont facilement estimées graphiquement à partir de l'équation de Van't Hoff et des équations le plus couramment utilisées (mentionnées dans la Chapitre III). Pour réaliser l'influence de la température sur l'adsorption de l'acide salicylique par l'adsorbant : une série de trois flacons contenant chacun 25 mL de la solution à étudier de concentration connue auxquelles une masse d'adsorbant donnée est ajoutée. Les flacons sont placés séparément dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température. L'ensemble est agité pendant un temps déterminé à des températures de 25, 30 et 40°C puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

#### **IV.2.5.4. Isothermes d'adsorption**

Les graphiques de concentration en phase solide et en phase liquide ont été employés afin de représenter l'isotherme d'adsorption à l'équilibre de l'acide salicylique sur le charbon actif préparé. Les avantages de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat qui permettant de formuler des hypothèses concernant le processus d'adsorption. Par exemple, sa forme peut être représentative de certains phénomènes tels que : l'adsorption monocouche ou multicouche, la présence ou l'absence d'interactions latérales entre molécules ...etc.

L'isotherme d'adsorption, est généralement déterminée à partir d'expériences en mode discontinue (batch) où l'on quantifie la concentration stable de l'adsorbat restant en phase liquide suite au processus d'adsorption. On calcule alors la quantité d'adsorbat présentée dans l'adsorbant  $q_e$  en utilisant les équations de 1 à 4.

Dans une série de béchers, on ajoute progressivement une masse optimale (g) de charbon actif à 25 mL de la solution de concentration initiale variant entre 25 et 250 mg/L à un pH déterminé préalablement. L'ensemble est agité pendant un temps de contact fixe. Les modèles isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, largement répandus en raison de leur simplicité, ainsi que le modèle de Sips qui combine les caractéristiques des deux modèles Langmuir et de Freundlich, sont utilisés pour la modélisation des résultats. La conformité d'un modèle théorique aux données expérimentales se base essentiellement sur le coefficient de détermination,  $R^2$ . Si sa valeur est proche de l'unité, alors le modèle est considéré comme applicable.

#### **IV.2.5.5. Désorption et régénération**

Pour des raisons économiques, la régénération de l'adsorbant est importante. Pour cela, une désorption a été réalisée pour son éventuelle réutilisation. Différents solvants ont été testés pour cette expérimentation.

- **Désorption**

La désorption de l'acide salicylique a été réalisée par différents solvants tels que : le Méthanol, l'éthanol, l'acétone, hydroxyde de sodium et l'eau. Un volume de 25mL de chaque éluant a été mélangé avec une masse optimale de charbon actif saturé en polluant, l'ensemble a été agité pendant un temps de contact déterminé. Le surnageant obtenu après centrifugation a été analysé par spectrophotométrie à une longueur d'onde 296 nm.

- **Régénération**

La régénération du charbon actif utilisé a été réalisée dans les mêmes conditions suivies dans la procédure de l'adsorption tels : le temps, la dose, la concentration, la température et le pH. Cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à la constance de la capacité d'adsorption.

## References

- [1] M.K. Sangun, E. Aydin, M. Timur, H. Karadeniz, M. Caliskan, A. Ozkan, Comparison of chemical composition of the essential oil of *Laurus nobilis* L. leaves and fruits from different regions of Hatay, Turkey, *J. Environ. Biol.*, 2007, 28, 731–733.
- [2] A. Anzano, B. de Falco, L. Grauso, R. Motti, V. Lanzotti, Laurel, *Laurus nobilis* L.: A review of its botany, traditional uses, phytochemistry and pharmacology, *Phytochem. Rev.*, 2022, 1–51.
- [3] A.O. Tucker, T. DeBaggio, *The Encyclopedia of Herbs: A Comprehensive Reference to Herbs of Flavor and Fragrance*, Timber Press: Portland, OR, USA, 2009.
- [4] M.I. Dias, J.C. Barreira, R.C. Calhelha, M.B. Queiroz, M. Oliveira, M. Soković, I.C. Ferreira, Two dimensional PCA highlights the differentiated antitumor and antimicrobial activity of methanolic and aqueous extracts of *Laurus nobilis* L. from different origins, *BioMed Res. Int.*, 2014.
- [5] L. Wilson, Spices and flavoring crops: Leaf and floral structures, In *Encyclopedia of Food and Health*, B. Caballero, P.M. Finglas, F. Toldrá, Eds., Academic Press: Oxford, UK, 2016, pp. 84–92.
- [6] C. Fasseas, A. Akoumianaki-Ioannidou, some anatomical features of *Laurus nobilis* leaves contributing to its suitability as ornamental plant in temperate climates, In *Proceedings of the I International Symposium on Woody Ornamentals of the Temperate Zone*, Pruhonice, Czech Republic, 2008, pp. 99–108.
- [7] E. Dobroslavić, M. Repajić, V. Dragović-Uzelac, I. Elez Garofulić, Isolation of *Laurus nobilis* Leaf Polyphenols: A Review on Current Techniques and Future Perspectives, *Foods*, 2022, 11, 235.
- [8] K. Singletary, Bay leaf: Potential health benefits, *Nutr. Today*, 2021, 56, 202–208.
- [9] A. Sharma, J. Singh, S. Kumar, Bay leaves, In *Handbook of Herbs and Spices (Second Edition)*, Volume 1, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012, pp. 73–85.
- [10] A. Paparella, B. Nawade, L. Shaltiel-Harpaz, M. Ibdah, A Review of the Botany, Volatile Composition, Biochemical and Molecular Aspects, and Traditional Uses of *Laurus nobilis*, *Plants*, 2022, 11, 1209.
- [11] D. Choudhary, S. Kala, N. Todaria, S. Dasgupta, G. Kinhal, M. Kollmair, Essential oil from Bay leaves in India and Nepal: An analysis for quality oriented value chain development, *Int. J. Med. Aromat. Plants*, 2013, 3, 11–17.
- [12] B. Mercier, J. Prost, M. Prost, The essential oil of turpentine and its major volatile fraction ( $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes): A review, *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, 2009, 22, 331–342.

- [13] K.H. Tan, R. Nishida, Methyl eugenol: Its occurrence, distribution, and role in nature, especially in relation to insect behavior and pollination, *J. Insect Sci.*, 2012, 12, 56.
- [14] M. Bourkhiss, M. Hnach, B. Bourkhiss, M. Ouhssine, A. Chaouch, B. Satrani, Effet de séchage sur la teneur et la composition chimique des huiles essentielles de *Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters, *Agrosolutions*, 2009, 20(1), 44–48.
- [15] Z. Chama, D. Titsaoui, A. Benabbou, R. Hakem, B. Djellouli, Effect of *Thymus vulgaris* oil on the growth of *Helicobacter pylori*, *South Asian J. Exp. Biol.*, 2020, 10(6), 374–382.
- [16] J. Bruneton, *Pharmacognosie: Phytochimie et Plantes Médicinales*, 2nd, 3rd ed., Editions Techniques et Documentation & Editions Médicales Internationales, Lavoisier: Paris, France, 1999.
- [17] J.B. Harborne, *Phytochemical Methods: A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, 3rd ed., 1998.
- [18] G.E. Trease, W.C. Evans, *Pharmacognosy*, 15th ed., Saunders Publishers: London, 2002, 584 p.
- [19] M. Pierre, T. François, N. Bernadin, A. Wilson, S. Bertrand, H. Paul, M. Chantal, Chemical characterization, antiradical, antioxidant, and anti-inflammatory potential of the essential oils of *Canarium schweinfurthii* and *Aucoumea klaineana* (Burseraceae) growing in Cameroon, *Agric. Biol. North Am.*, 2010, 1(4), 606–611.
- [20] M.R. Dinzedi, *Activités antibactériennes des extraits de Terminalia catappa et Thonningia sanguinea sur Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, et Staphylococcus aureus multirésistantes d'origine humaine*, Thèse de Doctorat, Université Félix Houphouët-Boigny: Abidjan, Côte d'Ivoire, 2015.
- [21] AFNOR (Association Française de Normalisation), *Recueil des normes françaises "huiles essentielles"*, AFNOR, Paris, 1986, 57 p.
- [22] D. Haddad, D. Haddji, *Contribution à l'Étude de l'Huile Essentielle de Myrtus communis L.*, Thèse, Pharmacie: Université Mouloud Mammeri: Faculté de Médecine, 2016.
- [23] S.A. Ordoudi, M. Papapostolou, S. Kokkini, M.Z. Tsimidou, Diagnostic potential of FT-IR fingerprinting in botanical origin evaluation of *Laurus nobilis* L. essential oil is supported by GC-FID-MS data, *Molecules*, 2020, 25, 583.
- [24] C. Fiorini, I. Fourasté, B. David, J.M. Bessièrè, Composition of the flower, leaf, and stem essential oils from *Laurus nobilis* L., *Flavour Fragr. J.*, 1997, 12, 91–93.
- [25] H. Marzouki, H. Mighri, K.B. Salah, D. Falconieri, A. Piras, Morphological, chemical, and antibacterial characteristics of *Laurus nobilis* L. growing in Tunisia, *Asian J. Chem.*, 2015, 27, 3838–3842.
- [26] T. Essawi, M. Srour, Screening of some Palestinian medicinal plants for antibacterial activity, *J. Ethnopharm.*, 2000, 70, 343–349.

- [27] NCCLS, Guidelines for antibiotic susceptibility testing, Assessment Report, 1997, 67, 73–78.
- [28] G. Billerbeck, Biological contamination of cultural property: Test of use of essential oil in area treatment, Elsevier, 2002, 357–365.
- [29] M.R. Moreira, A.G. Ponce, C.E. Del Valle, S.I. Roura, Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen, LWT-Food Sci. Technol., 2005, 38(5), 565–570.
- [30] A. Ponce, R. Fritz, C. Del Valle, S. Roura, Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard, LWT-Food Sci. Technol., 2003, 36(7), 679–684.
- [31] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif: Exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07, 2007, 187–192.
- [32] S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche, L. Duclaux, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, Water Res., 2013, 47(10), 3375–3388.
- [33] ASTM D4607, LAS2752, Iodine number of activated carbon, American Society for Testing and Materials, 2021, 9(4), 44–51.
- [34] Z. Bahnes, N. Benderdouche, S. Attouti, B. Bestani, L. Duclaux, L. Reinert, Preparation of a novel activated carbon from jujube stones (*Ziziphus jujuba*) for the removal of basic and acid dyes, Desalin. Water Treat., 2018, 102, 312–325.
- [35] M.H. Elhussien, Y.M. Isa, Langmuir, Freundlich adsorption isotherms and kinetics for the removal of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon derived from pods of *Acacia nilotica* var *astringens* (Sunt tree) by chemical activation with  $ZnCl_2$ , Chem. Process Eng. Res., 2015, 38, 25–34.
- [36] N.A. Khan, K. Saeed, I. Khan, et al., Efficient photodegradation of orange II dye by nickel oxide nanoparticles and nanoclay supported nickel oxide nanocomposite, Appl. Water Sci., 2022, 12, 131.
- [37] H. Uzun, M. Suluk, M. Mahmut, et al., Essential oils of *Laurus nobilis* L. leaves: Chemical composition and antimicrobial activities, Ind. Crops Prod., 2020, 154, 112653.
- [38] N. Geiger, E.V. König, H. Oberwinkler, V. Roll, V. Diesendorf, S. Fahr, H. Obernolte, K. Sewald, S. Wronski, M. Steinke, J. Bodem, Acetylsalicylic acid and salicylic acid inhibit SARS-CoV-2 replication in precision-cut lung slices, Vaccines, 2022, 10, 1619.

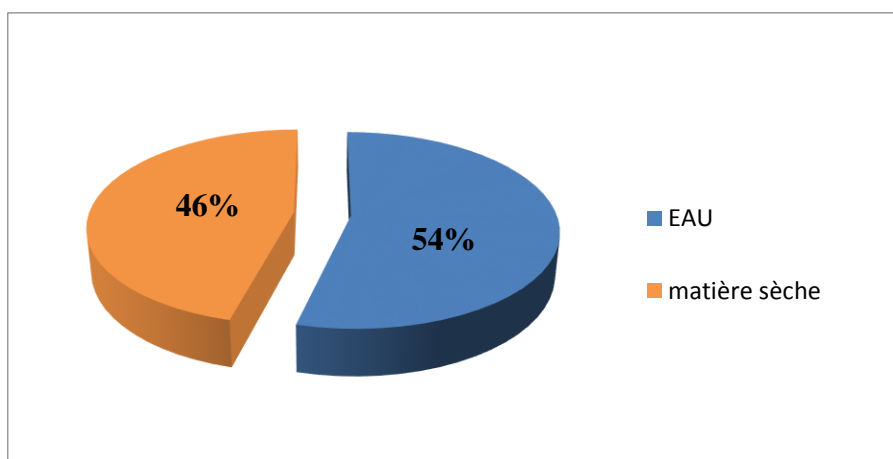
# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

## V.1. Espèce végétale

### V.1.1 Teneur en eau

L'analyse de l'humidité des feuilles de l'espèce *Laurus nobilis L* a démontré un taux de 54%, ce qui indique que le taux de matière sèche effectivement utilisé pour l'extraction d'huiles essentielles est de 46% (figure 45).



**Figure45** : Teneur en eau et en matière sèche des feuilles fraîches des *laurus nobilis L*

Les résultats obtenus montrent que le taux d'humidité de feuilles de *Laurus nobilis L* est 54%. et le teneur en matière sèche est de 46 %, ce résultat est proche de celui obtenu par [1] qui a trouvé dans son étude une valeur d'humidité de 56 ,80%. Les variations rencontrées dans la teneur en eau de notre échantillon comparé aux travaux précités, peuvent être dues à des facteurs environnementaux tels que les conditions climatiques et la répartition géographique [2]. La diminution de la teneur en humidité favorise l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle à la surface des feuilles du *Laurus nobilis L* [3].

### V.1.2. Analyse phytochimique

Les analyses qualitatives préliminaires de la composition phytochimique des feuilles de *Laurus nobilis L*. ont révélé la présence de divers groupes chimiques. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 10.



**Figure46** : Résultats de tests de phytochimique

**Tableau 10** : Résultats de l'Analyse phytochimique de *Laurus nobilis.L*

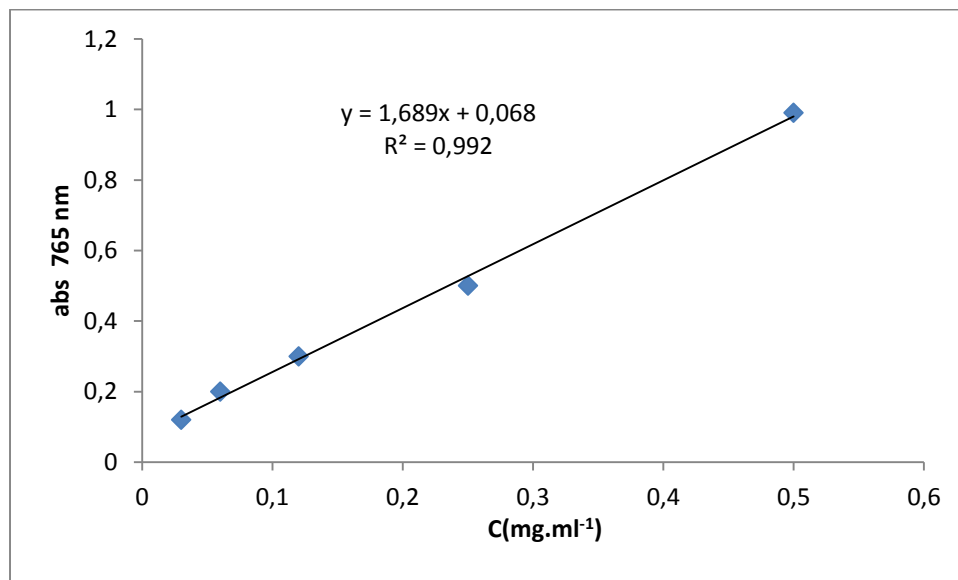
Composés phytochimique	<i>Alcaloïdes</i>	<i>Tanins</i>	<i>Flavonoïdes</i>	<i>Saponosides</i>	<i>Amidon</i>
Teste	Réactif mayer +++	Réaction avec $FeCl_3$ +++	++	-	-
		Tanin gallique +++			
	Réactif wagner +++	Tanin catéchiques -			

(+) : Présents (++) : abondants (+++) : très abondants (-) : absents.

Le tableau 10 représente les résultats obtenus de la phytochimie *Laurus nobilis L*. Nous constatons que les feuilles contiennent, avec des intensités plus ou moins variables, des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des composés réducteurs et les tanins galliques tandis que les tanins catéchiques sont absents. En effet, l'analyse phytochimique a montré l'absence de saponosides et l'amidon dans les feuilles de *Laurus nobilis L*.

### V.1.3 dosage de polyphénols totaux :

Le taux de polyphénols totaux dans notre extrait, a été calculé à partir d'une courbe d'étalonnage linéaire ( $y=ax+b$ ), établie avec des concentrations précises d'acide gallique (0,06-0,5 mg/mL), comme standard de référence, dans les mêmes conditions que l'échantillon. Les résultats sont exprimés en milligramme (mg) équivalent d'acide gallique par gramme (g) du poids de la matière sèche (mg EAG /g MS).



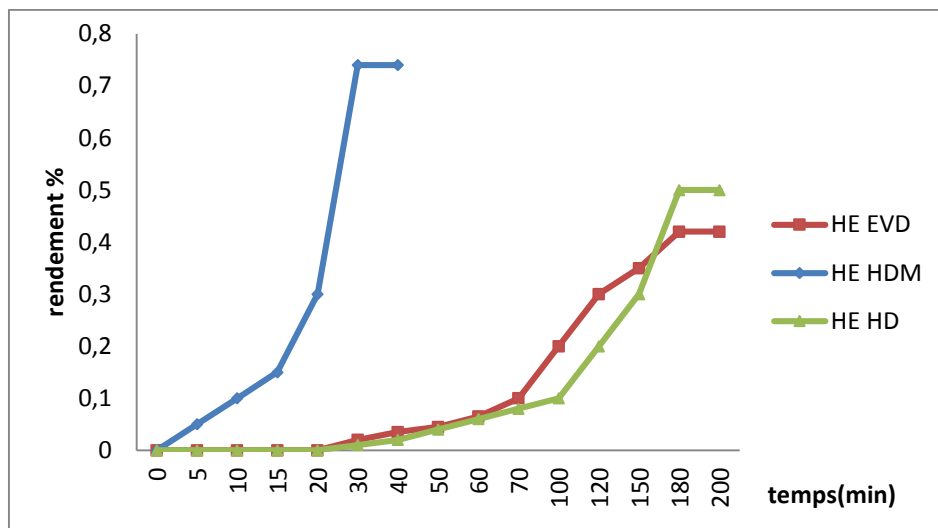
**Figure 47 :** Courbe d'étalonnage d'acide gallique

D'après les résultats, nous avons constaté que l'extrait éthanolique de feuilles *Laurus nobilis L* préparé riche en composés phénoliques avec une concentration de 0,42 mg EAG/g MS.

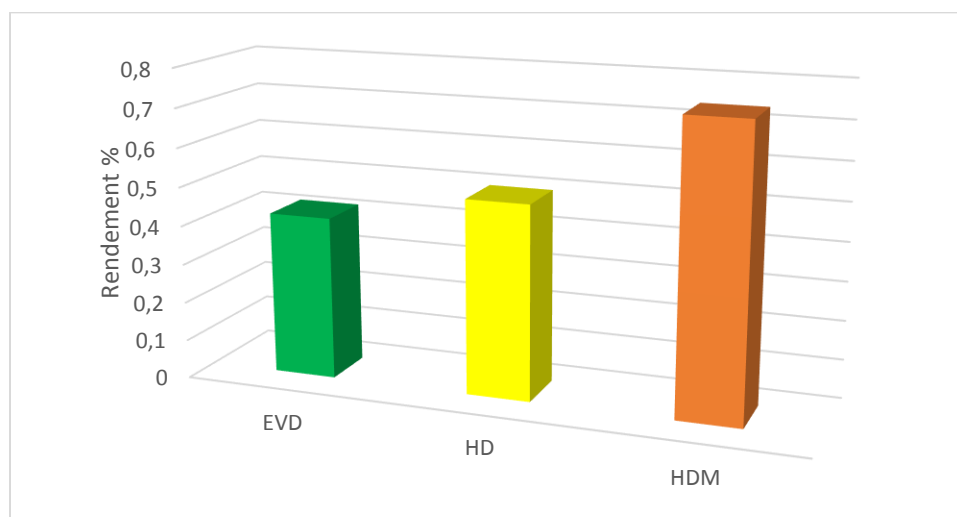
## V.2. Huiles essentielles

### V.2.1 Analyse physico-chimique :

Les résultats de l'analyse physico -chimique obtenus des huiles essentielles de feuilles *Laurus nobilis L*. sont regroupés dans le tableau 11.



**Figure 48 :** Cinétique d'extraction de HE de *Laurus nobilis L.* par trois différentes techniques



**Figure 49 :** Rendement en huile essentielle obtenue.

**Tableau 11 :** Résultats d'analyses physico-chimique des HEs de *Laurus nobilis L.* par les trois différentes méthodes

Méthodes	Entrainement à vapeur d'eau (EVD)	Hydro distillation (clevenger) (HD)	Hydrodistillation Micro-onde (HDM)
Rendement R (%)	0,42	0,50	0,74
Durée d'extraction (min)	200,00	200,00	40,00
Densité	0,915	0,922	0,918
Indice de réfraction	1,484	1,490	1,487

Les résultats de cette étude montrent que le rendement en huile essentielle obtenu (Figure 49) par hydrodistillation assistée par micro-ondes est de 0,74% pour un temps d'extraction de 40 min comparé aux rendements respectifs de 0,50 et 0,42% par hydrodistillation de type Clevenger et entraînement de vapeur d'eau pour un temps d'extraction de 200 min (Figure 48) et une consommation d'énergie et d'eau plus importante. Le rendement obtenu dans ce travail pour l'extraction par hydrodistillation est supérieur à celui obtenu par (Maria Cardoso *et al*) (0,2%) pour une extraction de 180 min [4] et est proche de celui trouvé par (Byivanovic *et al.*) (0,61%) [5]. Ces résultats variables peuvent être dus à plusieurs paramètres influençant le rendement dont la méthode d'extraction choisie et l'équipement utilisé ainsi la partie extraite de la plante [6,7].

L'indice de réfraction des huiles essentielles obtenues est compris entre 1,484 et 1,490. Cet indice dépend de la composition chimique qui augmente en fonction de composition chimique qui augmente en fonction des longueurs des chaînes d'acides, du degré d'insaturation et de la température. Le résultat de l'indice de réfraction de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est le même que celui obtenu par (C. Zouaoui *et al*) de 1,490 [8]. La densité relative est généralement inférieure à celle de l'eau, ce qui est normatif selon les normes françaises AFNOR 2000 pour les huiles essentielles [9].

### **V.2.2. Analyse de la composition chimique**

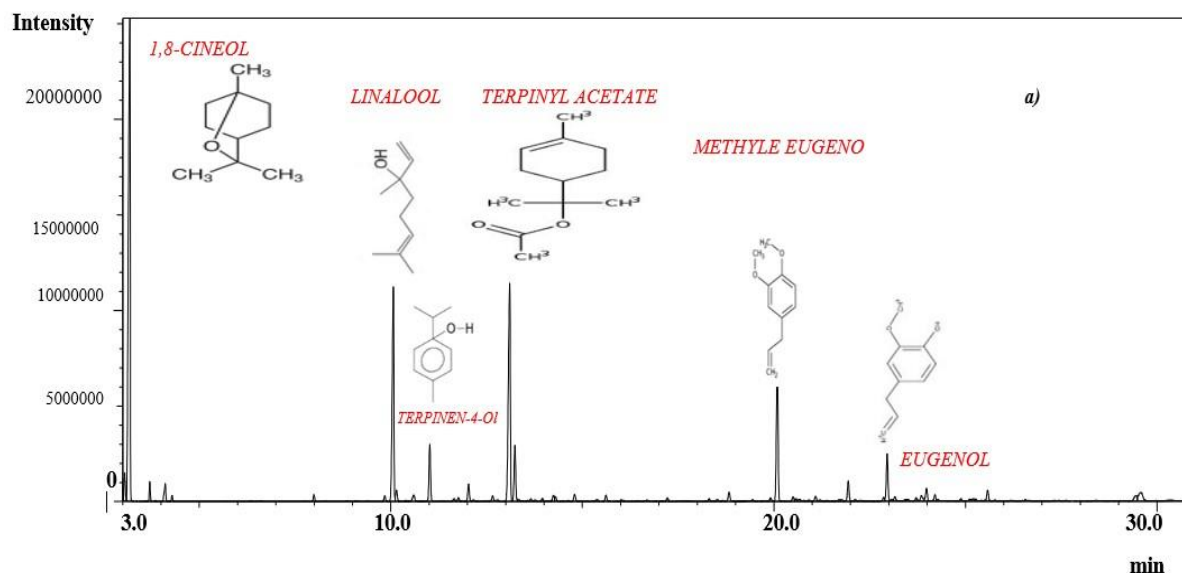
La détermination des propriétés physico-chimiques (densité, indice de réfraction, etc.) est une étape nécessaire mais insuffisante pour caractériser les huiles essentielles. Il est donc important de la compléter par une analyse chromatographique, qui sont généralement utilisés comme outil analytique complémentaire pour l'analyse structurale des substances volatiles. L'analyse chimique des huiles essentielles de *Laurus nobilis L* réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) a permis d'obtenir les résultats qui sont détaillés dans le tableau 12.

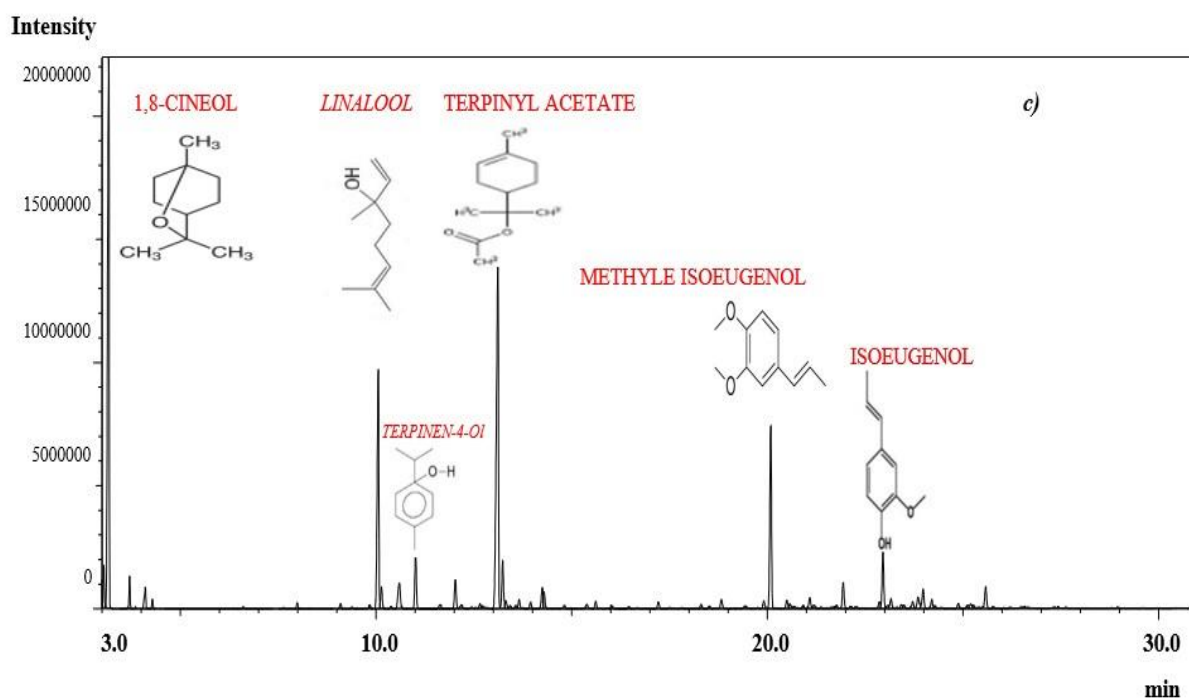
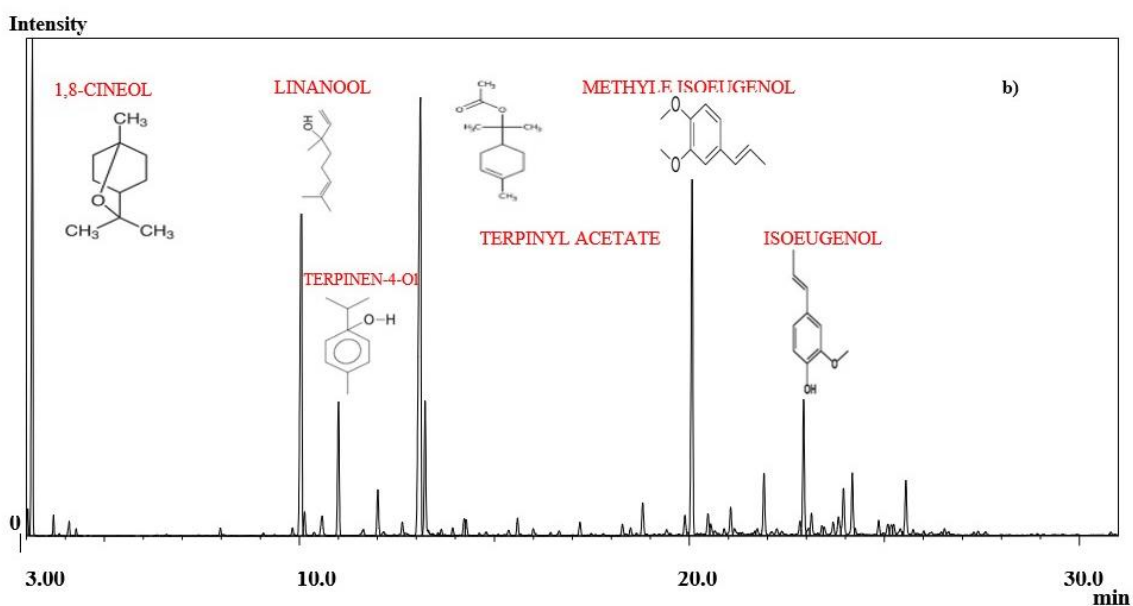
**Tableau 12** : Composition chimique des huiles essentielles de *Laurus nobilis L.*

Composés Chimiques	HE <sub>EVD</sub>		HE <sub>HD</sub>		HE <sub>HDM</sub>	
	TR (min)	%	TR (min)	%	TR (min)	%
<i>LIMONENE</i>	3,050	1,24	3,047	1,31	3,039	0,46
<i>1,8-CINEOL(EUCALYPTOL)</i>	3,186	29,94	3,175	24,06	3,158	12,04
<i>LINANOL</i>	10,065	12,72	10,060	10,86	10,053	11,74
<i>TERPINEN-4-OL</i>	11,018	3,09	11,015	2,45	11,0882	3,72
<i>TERPINYL ACETATE</i> <ALPHA>	12,030	15,07	13,117	20	13,105	18,28
<i>TERPINEOL</i> <ALPHA>	13,103	1,02	13,239	2,25	13,226	4,06
<i>β-ELEMEN</i>	14,246	0,39	14,251	1,09	14,228	0,57
<i>Caryophyllene oxide</i>	18,830	0,62	18,827	0,46	18,806	1,06
<i>METHYLE EUGENOL</i>	20,089	8,50	-	-	-	-
<i>METHYLE</i> <i>ISOEUGENOL</i>	-	-	20,089	7,99	20,071	11,05
<i>ESPATULENOL</i>	22,940	1,25	21,940	1,25	21,914	1,94
<i>EUGENOL</i>	22,956	2,93	-	-	-	-
<i>ISOEUGENOL</i>	-	-	22,955	2,56	22,930	3,96
<i>CADINOL</i>	23,425	0,11	23,981	1,01	23,952	1,59
<i>ELEMICIN</i>	24,203	0,42	24,202	0,48	24,178	1,95
<i>VANILLOSMIN</i>	29,578	1,35	-	-	-	-
<b>Totale identifiés</b>	/	<b>87,23%</b>	/	<b>85,83%</b>	/	<b>72,41%</b>

IR : temps de rétention ; tr : Traces (valeurs moins de 0,05%) ; - : Non identifié.

Les principaux composés identifiés par l'analyse GC-MS sont les suivants : Le *1,8 cinéole*, un agent antifongique ( $HE_{HD} : 24,06\%$  ,  $HE_{HDM} : 12,04\%$  et  $HE_{EVD} : 29,94\%$ ), *l'acétate de linalol*, un agent parfumant (10,86% , 11,74%,12,72%, respectivement), *l'acétate d' $\alpha$ -terpinéol*, un antiseptique (20,02% , 18,28% ,15,07%), *l'isoeugénol méthylique* ( $HE_{HD}:7,99\%$ ;  $HE_{HDM}: 11,05\%$ ) et l'eugénol méthylique est un agent cicatrisant et anesthésique ( $HE_{EVD} : 8,50\%$ ), *l'iso eugénol* ( $HE_{HD} : 2,56\%$  et  $HE_{HDM} 3,96\%$ ) et *l'eugénol* ( $HE_{EVD} 2,93\%$ ), D'autres constituants sont également présents à des teneurs appréciables : *Limonene* (1,31%, 3,158% et 1,24), l'espatulénol et le cadinol avec un pourcentage allant de (1,25% - 1,94%), Le profil chromatographique de chaque huile essentielle est illustré dans les figures a, b et c qui représente  $HE_{EVD}$ ,  $HE_{HDM}$  et  $HE_{HD}$  respectivement.





**Figure 50** : Chromatogrammes GC-MS des huiles essentielles de *Laurus nobilis L* via HE<sub>EVD</sub> (a), HE<sub>HDM</sub> (b) et HE<sub>HD</sub> (c)

En comparant les résultats obtenus avec les résultats de (Fatima, Z. B *et al*) [10] on trouve que les huiles essentielles avaient une composition qualitative similaire mais quantitative différentes pour (HE<sub>HDM</sub> et HE<sub>HD</sub>) respectivement. 1,8-cinéole (26,4-30,9) %, sabinène (9-9,6)

%, acétate d'alpha-terpinyle (9,5-7,8) %, linalol (4,9-9,5) %, alpha-terpinéol (3,3-7,6) %, alpha-pinène (9,2-4,6) %, méthyl-eugénol (5-6,2) % et eugénol (1,2-3,6) %.

Selon (Stefanova, G. *et al*) [11] et (Braun, N.A.*et al*) [12] La proportion d'huile essentielle connaît des variations au sein d'une même plante, pour laquelle La composition de l'huile essentielle de *Laurus nobilis L.* récoltée en Grèce et celle récoltée en Germany, nous constatons des différences remarquables qui se traduisent par des teneurs en 1,8-cinéole. On note des différences considérables, qui ont abouti pour la première huile à des teneurs en 1,8-cinéole (49,60%), Sabinene (7,80%) et  $\alpha$ -Terpinyl Acetate (5,25%), Eugenol (5,60%). et pour la seconde a des teneurs en 1,8-cinéole (23,3%), Sabinene( 5,3% ) $\alpha$ -Terpinyl Acetate (9,8) et Eugenol (2,9) .

Nous pouvons conclure que ces résultats soulignent une variation notable dans la composition chimique et les rendements d'extraction selon la technique d'extraction employée. Il est toutefois important de noter que la composition chimique des huiles essentielles d'une plante varie en fonction de divers facteurs tels que l'origine géographique, la saison de récolte, le mode, la température et le temps de séchage ainsi que la technique d'extraction.

### **V.2.3 Etude de l'activité biologique des huiles essentielles**

#### **V.2.3.1 Activité Antioxydante :**

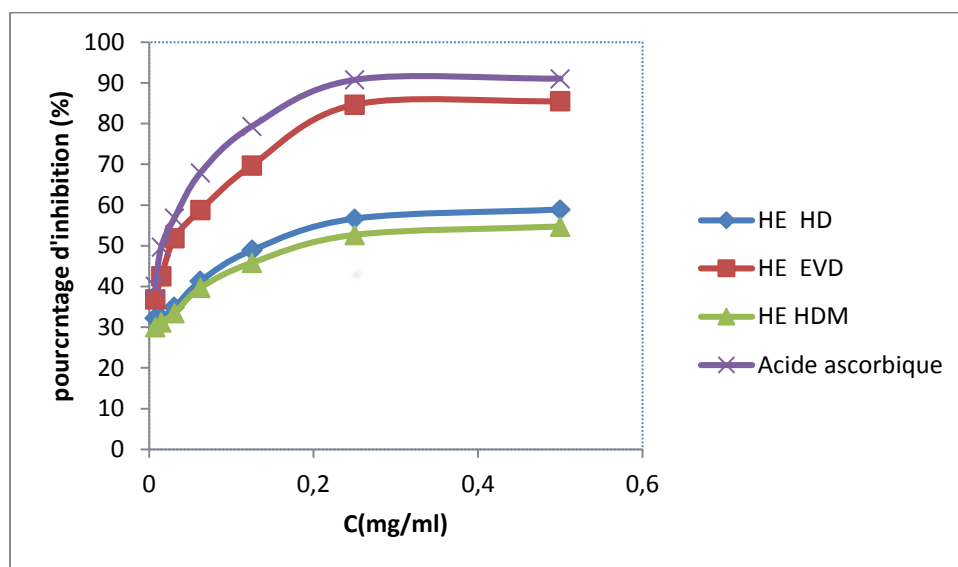
##### **a- Test de DPPH**

La variation du pouvoir de réduction en fonction de la concentration de l'huile essentielle ainsi l'acide ascorbique, permet également de calculer le paramètre CE50 qui représente la « Concentration Efficace ». Cette dernière est définie comme étant la concentration de l'huile essentielle (ou de l'acide ascorbique) nécessaire pour réduire 50% de l'activité de DPPH° [13]. Les IC50 sont inversement proportionnelles à l'effet de la capacité antioxydante d'un composé dont les valeurs faibles reflètent un effet anti-radicalaire important.

Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil (DPPH), un radical stable, violet en solution et présentant un maximum d'absorption caractéristique à 517 nm. Le protocole appliqué en routine repose sur la disparition de ce maximum lorsque le DPPH est réduit par un composé à propriété antiradicalaire, entraînant ainsi la décoloration vers la couleur jaune.

La figure 51 indique une augmentation des pourcentages d'inhibition (PI) de l'absorbance de la solution de DPPH en fonction des concentrations des huiles essentielles testées. A la plus

faible concentration (0,0075 mg/ml), l'huile essentielle de HD, EVD et HDM ont présenté des PI respectifs de et 32,2 ;36,84 et 30% tandis qu'à la plus grande concentration (0,5 mg/ml), les PI ont atteint 68,95% et 86,42%, 54,702% respectivement. Ceci montre que l'espèce *Laurus nobilis L.* possède un potentiel antioxydant important.



**Figure 51** : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes Concentrations utilisées pour trois huiles essentielles  $HE_{HD}$ ,  $HE_{EVD}$  et  $HE_{HDM}$

**Tableau 13** : Valeurs de la concentration efficace 50 des huiles essentielles obtenues par le test de DPPH

Acide ascorbique	Huile essentielle	$HE_{HD}$	$HE_{EVD}$	$HE_{HDM}$
0,015	CE50 (mg/mL)	0,254	0,025	0,318

Le tableau 13 montre que l'acide ascorbique (vitamine C) est l'antioxydant le plus efficace que les huiles essentielles étudiées avec une valeur de 0,015 mg/ml. et parmi les trois huiles essentielles obtenues, par l'entraînement à la vapeur d'eau présente la plus grande activité antioxydante, ce qui peut être dû à la meilleure efficacité et à la meilleure conservation des substances actives par rapport à l' $HE_{HD}$  et à  $HE_{HDM}$ . Malgré le fait que les ondes électromagnétiques des micro-ondes améliorent l'efficacité de l'extraction (temps, énergie et production) en augmentant les interactions moléculaires entre l'échantillon et le champ électromagnétique, elles peuvent augmenter la décomposition des composés chimiques comme

les polyphénols, les composés phénoliques qui ont la capacité de neutraliser les radicaux libres [14,15].

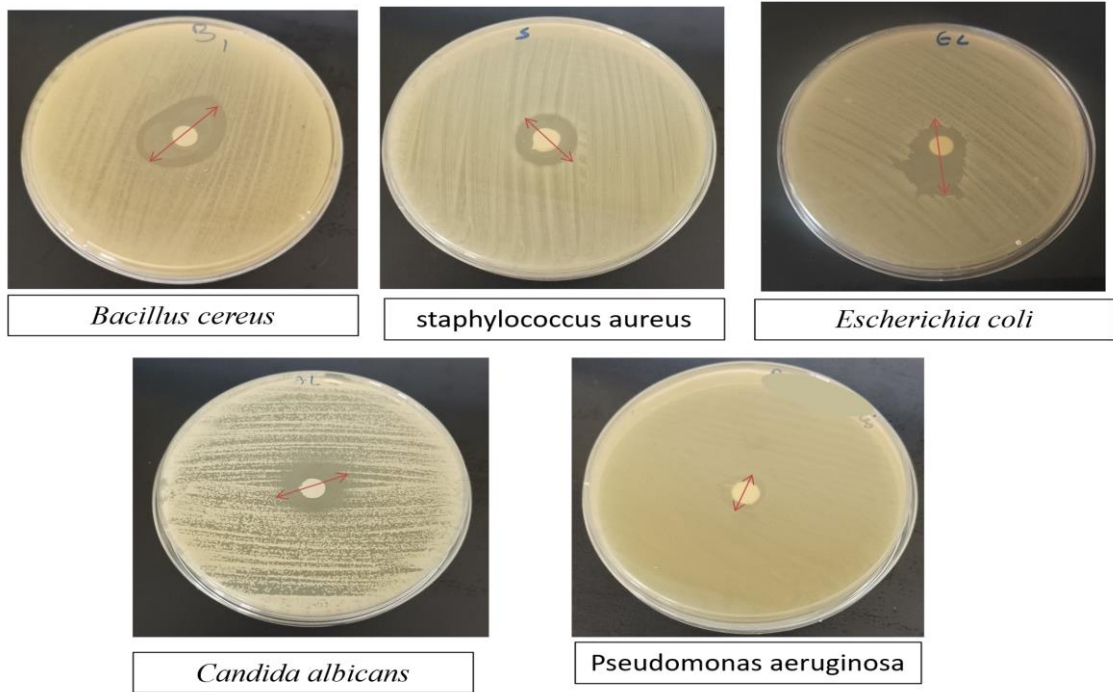
### V.2.3 .2 Activité antimicrobienne

#### ○ Technique de l'aromatogramme

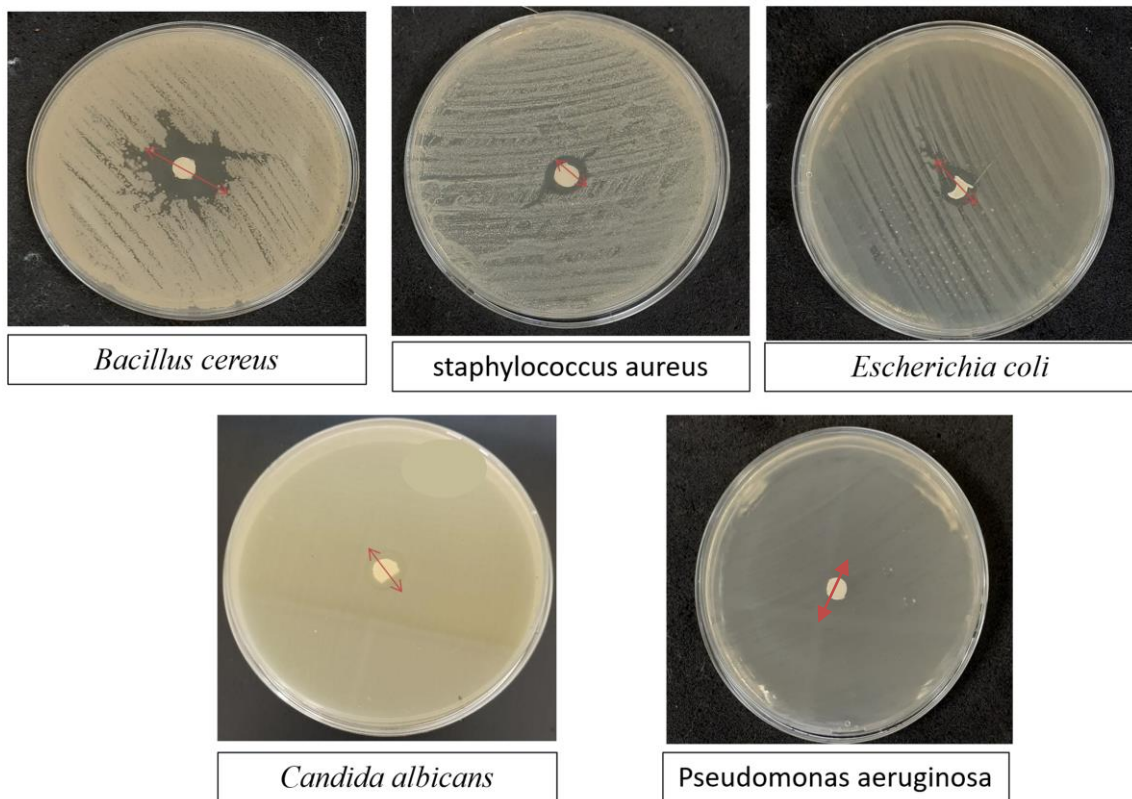
L'évaluation de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Laurus nobilis L* par la méthode de diffusion des disques sur milieu gélosé, nous a permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau 14. Nous remarquons que les souches les plus sensibles sont *Bacillus Cereus* ATCC 10876 et *Candida Albicans* ATCC 10231. En effet, celles-ci ont été les seules à être inhibées par toutes les huiles essentielles étudiés.

**Tableau 14** : Diamètre de la zone d'inhibition des huiles essentielles ( $HE_{EVD}$ ,  $HE_{HD}$ ,  $HE_{HDM}$ ) par la méthode de diffusion sur disque.

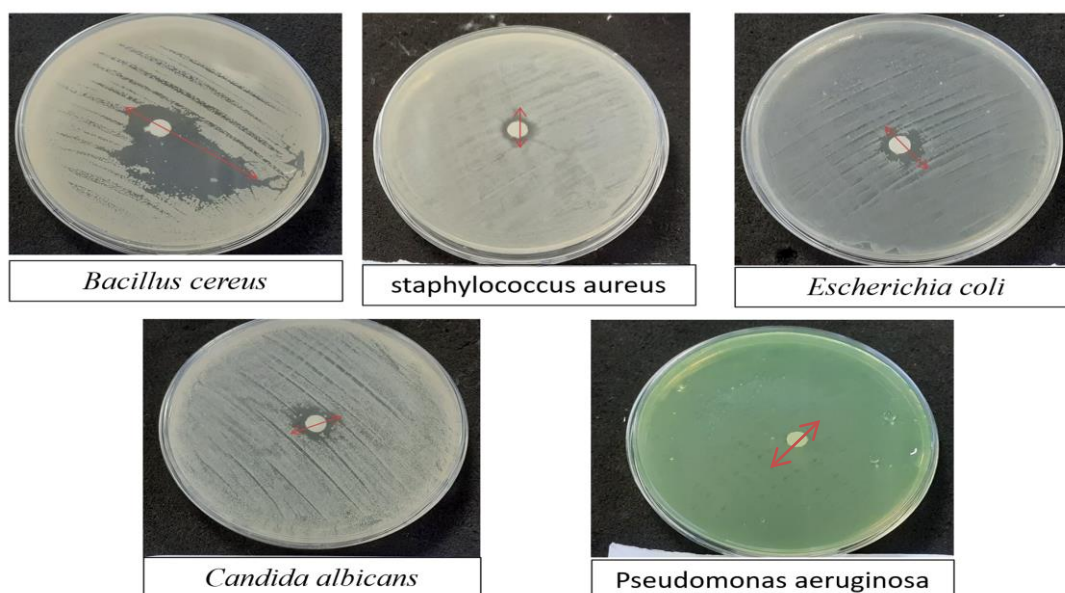
	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)		
	$HE_{EVD}$	$HE_{HD}$	$HE_{HDM}$
<b>bactérie Gram-positive (+)</b>			
<i>Bacillus Cereus</i> (ATCC 10876)	35 (+++)	30 (+++)	27,58 (+++)
<i>Staphylococcus Aureus</i> (ATCC 25923)	17 (++)	14 (++)	11 (+)
<b>bactérie Gram-positive (-)</b>			
<i>Escherichia Coli</i> (ATCC 25923)	26,33 (+++)	18 (++)	12(+)
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i> , (ATCC 27853)	23,5 (+++)	21 (+++)	19,07 (++)
<b>levure (champignon)</b>			
<i>Candida Albicans</i> (ATCC 10231)	15 (++)	15 (++)	13,25 (++)



**Figure 52 :** Résultat anti microbienne de l'huile essentielle HE<sub>HDM</sub>



**Figure 53:** Résultat anti microbienne de l'huile essentielle HD



**Figure 54** : Résultat anti microbienne de l'huile essentielle EVD

Les résultats présentés dans le tableau 14 indiquent que les souches bactériennes testées présentent différents degrés de sensibilité. Les diamètres des zones d'inhibition dans tous les extraits à interaction positive allaient de 11 à 35 mm, ce qui confirme que *Laurus nobilis L* a une propriété antimicrobienne significative, corroborant des résultats similaires publiés par (Gökhan Akarca *et al*) et (Oktay Tomar *et al*) pour *S. aureus* (23,1 mm), *E. coli* (27,1 mm) et *Bacillus cereus* (17,2 mm) [16 ,17]. L'huile essentielle obtenue par la méthode d'entraînement de la vapeur d'eau a produit la plus grande zone d'inhibition, ce qui indique que la variation de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles peut être due à différentes compositions chimiques, groupes fonctionnels (alcools, phénols, composés terpéniques et cétoniques) et à leurs effets synergiques [17].

○ **Détermination des concentrations minimales inhibitrices (CMI)**

La concentration minimale inhibitrice (CMI) des huiles essentielles de *Laurus nobilis L* a été réalisée uniquement sur les germes ayant montré une sensibilité par Aromatogramme.

Nous constatons à partir des résultats résumés dans le tableau 14 que les cinq souches testées ont montré une sensibilité significative aux trois huiles essentielles de *Laurus nobilis L* avec des valeurs de CMI allant de 1,56 à 6,25 mg/mL pour HE<sub>EVD</sub> 3,12 à 25 mg/mL pour HE<sub>HD</sub> et 12,5 à 50 mg/mL pour HE<sub>HDM</sub>.

**Tableau15** : Concentration minimale inhibitrice (CMI) des huiles essentielles de *Laurus nobilis L.*

Bacteries	CMI (mg/mL)		
	HE <sub>EVD</sub>	HE <sub>HD</sub>	HE <sub>HDM</sub>
<i>Bacillus Cereus</i> (ATCC 10876)	6,25	25	25
<i>Staphylococcus Aureus</i> (ATCC 25923)	3,12	6,25	25
<i>Escherichia Coli</i> (ATCC 25923)	3,12	6,25	50
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i> (ATCC 27853)	1,56	6,25	25
<i>Condida Albicans</i> (ATCC 10231)	3,12	3,12	12,5

Ces résultats confirment les résultats de l'analyse qualitative (zones d'inhibition des différentes souches microbiennes). Bien que les trois huiles essentielles soient efficaces contre les micro-organismes testés, on note que la valeur de la CMI varie en fonction de la méthode d'extraction de l'huile essentielle, HE<sub>EVD</sub> étant la plus efficace avec une valeur de CMI de 1,56 mg/mL pour *Pseudomonas Aeruginosa* et de 3,12 mg/L pour *Staphylococcus Aureus*, *Escherichia Coli* et *Candida Albicans*. La méthode d'extraction est donc d'une importance capitale pour la préservation des principes actifs. (Kamal Ouled Taarabt *et al*) [18] ont montré que l'activité antimicrobienne de l'HE de *Laurus nobilis L.* était significative contre *Pseudomonas Aeruginosa* avec une zone d'inhibition de 3 mm et une CMI de 50 mg/mL. Nos résultats montrent une meilleure efficacité de HE<sub>EVD</sub> avec une zone d'inhibition de 23,5 mm et une CMI de 1,25 mg/mL.

### **V.3 Etude de l'élimination de l'acide salicylique par le charbon actif préparé (CA-40)**

Pour minimiser les risques liés aux activateurs chimiques, nous avons renforcé la surface de notre matériau avec un sel (CaCl<sub>2</sub> 40%) moins dangereux et plus facile à utiliser, puis nous avons procédé à un traitement physique. Cette partie contient tous les résultats de nos études de caractérisation et d'élimination pour un produit pharmaceutique.

### V.3 .1 Caractérisation des Charbon Actif préparé (CA-40)

#### V.3 .1.1 Propriétés physiques et ses caractéristiques texturales

Pour avoir la porosité de notre matériau, nous avons déterminé deux paramètres très intéressants l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène, comme propriétés physiques la densité et le rendement. Les résultats sont regroupés dans le tableau 16.

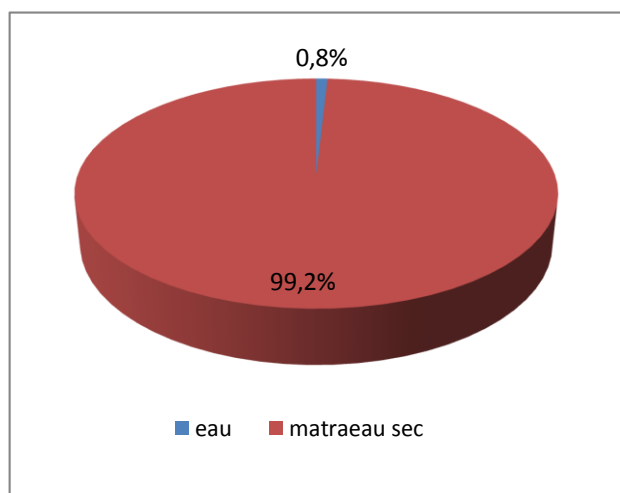


Figure55 : Teneur en eau massique de charbon actif

Tableau 16 : Détermination de Propriétés physiques et caractéristiques texturales de (CA-40)

<b>Densité apparente</b> (g. cm <sup>-3</sup> )	0.24
<b>Rendement</b> (%)	50.00
<b>Teneur en eau massique</b> (%)	0.79
<b>Indice d'iode</b> (mg. g <sup>-1</sup> )	643.65
<b>Indice de bleu de méthylène</b> (mg. g <sup>-1</sup> )	25.02
<b>Surface spécifique</b> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	54
<b>pH<sub>pcz</sub></b>	8.02

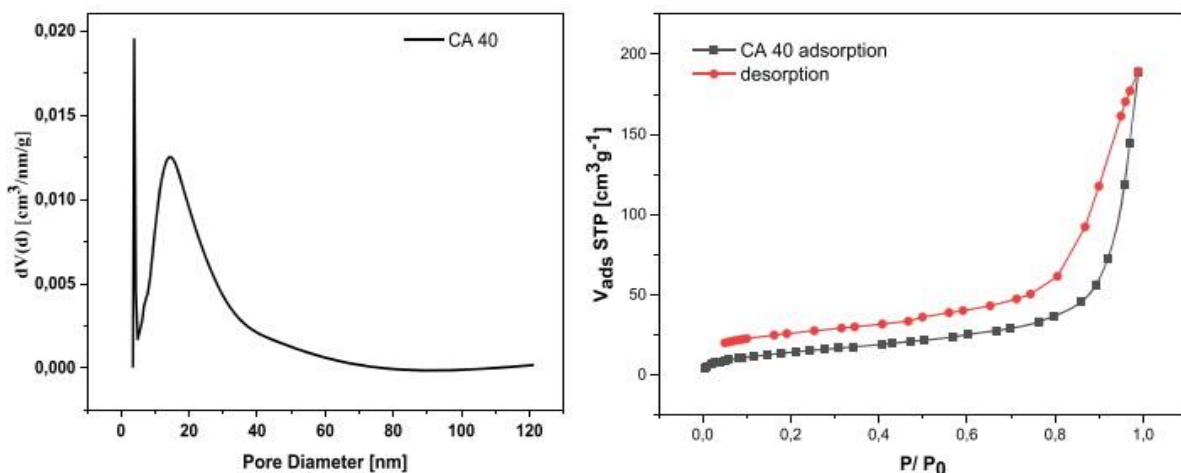
Les conditions d'imprégnation de matériau à l'état brut dans une solution de chlorure de sodium 40% (m/v) pendant 24 heures à température ambiante suivie d'une pyrolyse à 600 °C pendant une heure a développé une structure mixte microporeuse et mésoporeuse de l'échantillon avec un indice d'iode de 643,65 mg g<sup>-1</sup> et un indice de bleu de méthylène de 25,02 mg g<sup>-1</sup> reportés dans le tableau15 préfigurant de bonnes propriétés adsorbants.

On observe une amélioration de l'indice d'iode des charbons actifs préparés par rapport à leur état brut, ce qui implique que l'imprégnation avec le CaCl<sub>2</sub> a développé la structure poreuse

des matériaux. En ce qui concerne le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , il y a augmentation de pH de 6,4 à 8,4 ; ceci est due au l'agent d'activation de nature sel basique.

### ✚ Détermination de la surface spécifique

La figure 56 montre les isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K ( $V_{\text{ads}}$  en fonction de  $P/P_0$ ) de l'échantillon CA-40 pour la caractérisation de la surface à l'aide de la méthode BET. Après le remplissage de la monocouche à un faible pression relative  $P/P_0$ , une formation multicouche indéfinie est observée jusqu'à un niveau élevé, ce qui est courant dans les matériaux adsorbants mésoporeux à macroporeux de l'isotherme de type II défini par l'IUPAC [19]. Une augmentation de l'adsorption de  $\text{N}_2$  reflétant un processus d'adsorption monocouche à multicouche est observée à des valeurs de  $P/P_0$  plus élevées. L'épaisseur de la multicouche adsorbée augmente sans limite lorsque la pression relative  $P/P_0 = 1$ . Les valeurs inférieures de la surface spécifique indiquées dans le tableau 15 sont principalement dues au processus de chauffage contrôlé pour minimiser la perte de poids. Au final, le traitement simultané des feuilles de *Laurus nobilis L* augmente la surface spécifique à leur état brut de 2 à 54  $\text{m}^2/\text{g}$ .

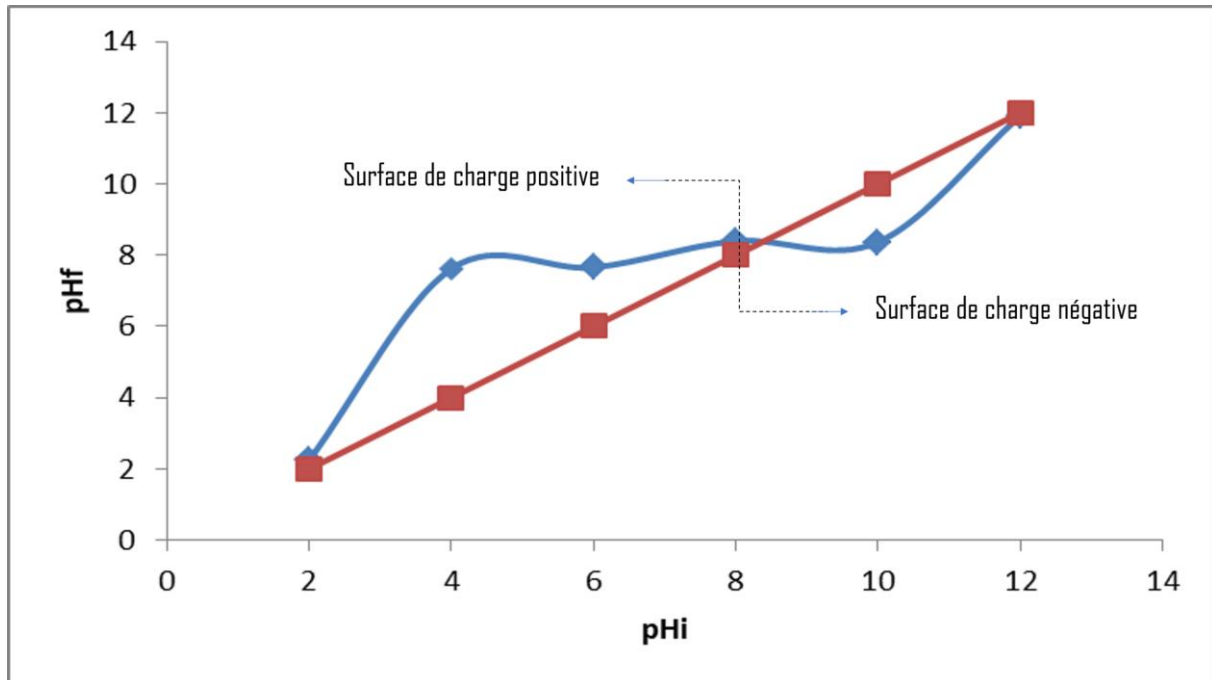


**Figure 56 :** Isothermes d'adsorption /désorption de CA-40

### ❖ $\text{pH}$ du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) :

Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) est le pH auquel les deux surfaces sont également chargées. Il s'agit d'un paramètre essentiel pour l'évaluation du caractère acido-basique d'une surface solide [20]. Les fonctions de l'acide salicylique, chargées négativement, jouent un rôle d'agent réducteur. Premièrement, à des valeurs de pH plus élevées ( $\text{pH} > 8$ ) où les  $\text{OH}^-$  sont en excès, il y a une diminution de l'efficacité d'élimination qui résulte de la répulsion des deux charges négatives de la surface de l'A.S. et du CA-40, comme le confirme la valeur  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  (Figure57).

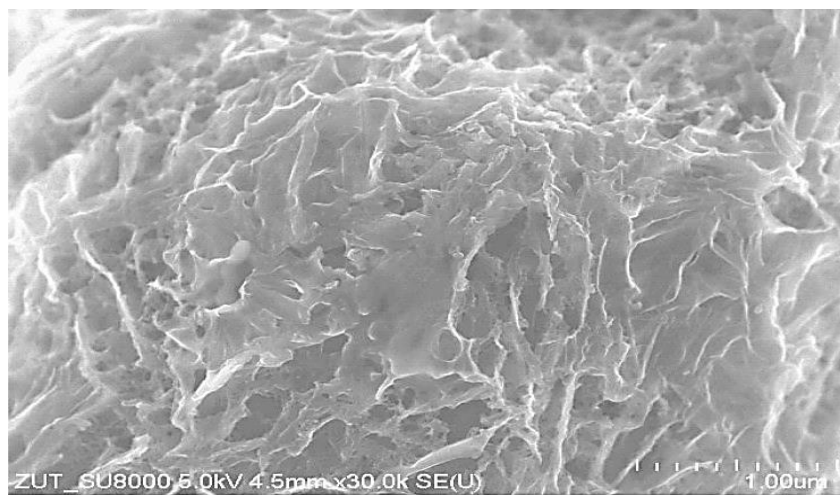
Deuxièmement, à des valeurs de pH inférieures ( $\text{pH} < 8$ ), on observe une augmentation de l'efficacité d'élimination grâce à l'attraction des molécules de l'A.S chargées négativement et de la surface du CA-40 chargée positivement, causée généralement par des forces électrostatiques à  $\text{pH} = 2$  [21-23].



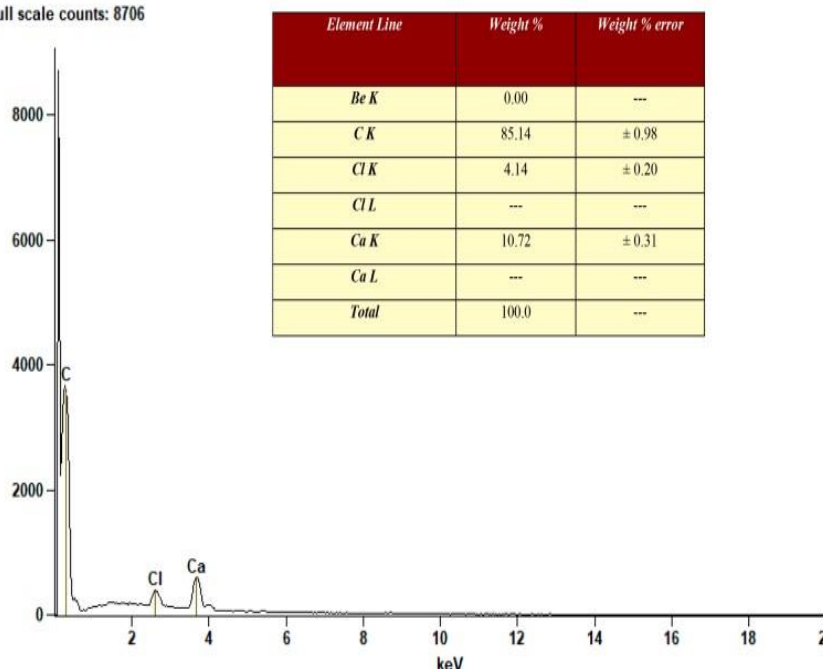
**Figure57** : pH du point de charge zéro du CA-40

#### ❖ Analyse MEB/EDX

Les images de la structure morphologique de l'échantillon CA-40 analysé par MEB sont présentées dans la figure 58. Elles révèlent l'irrégularité et l'apparition de cavités de formes et de tailles différentes sur la face externe. Cela peut être principalement dû aux traitements simultanés au cours desquels la plupart des substances organiques volatiles produites pendant l'activation ont été libérées. Le graphique EDX montre la présence d'une teneur élevée en carbone (85,14 %) et en calcium (10,72 %) dans l'échantillon CA-40. Cela signifie qu'à l'origine, les feuilles de *Laurus nobilis.L* sont riches en carbone, ce qui fait d'elle, un matériau potentiel pour la préparation de charbon actif, et que la teneur en calcium est due à l'utilisation de chlorure de calcium comme agent chimique pour le processus d'activation. L'absence d'autres éléments indique que le processus de traitement a été réalisé avec succès.



Full scale counts: 8706

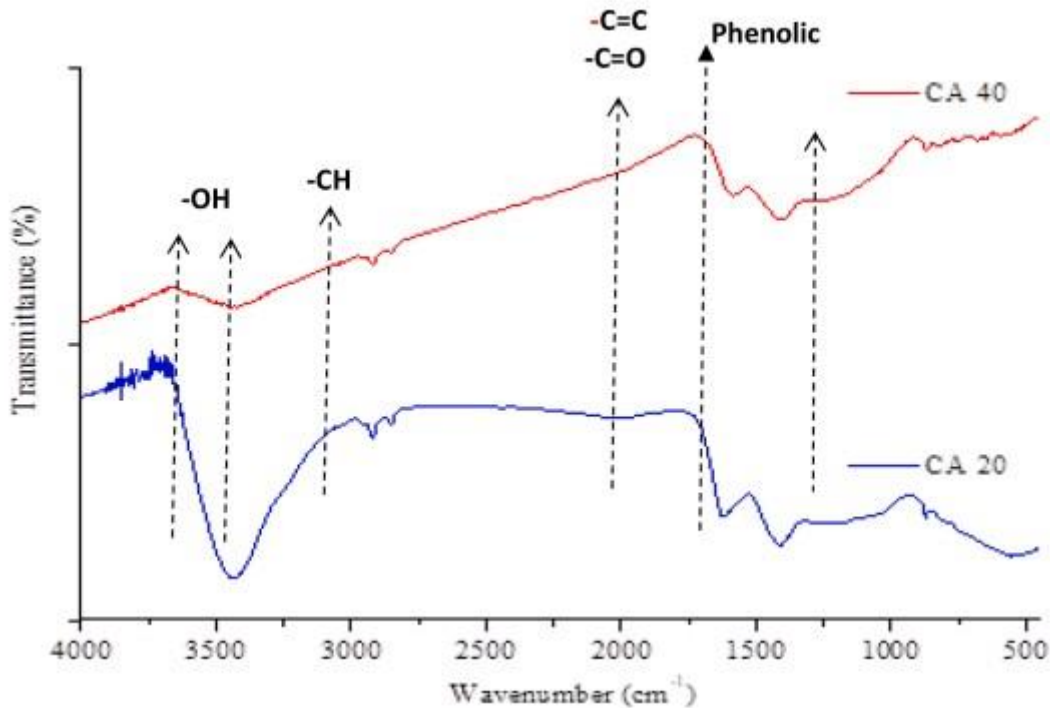


**Figure 58** : Micrographie MEB et EDX de l'échantillon CA-40 ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $[\text{CaCl}_2] = 40\%$ )

#### ❖ Analyse FTIR

La figure 59 montre le spectre FT-IR de l'adsorbant CA-40. Le pic large autour de  $3425\text{ cm}^{-1}$  est identifié par les bandes du groupe O-H dues à la vibration des molécules d'eau à une concentration de 20 %. Ce pic devient moins significatif avec l'augmentation de la concentration de l'agent chimique à 40 %. Le faible pic à  $2920\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la présence de l'étirement aliphatique C-H des groupes CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. La bande C=O est centrée sur  $1760\text{ cm}^{-1}$ . Le pic présenté à  $1620\text{ cm}^{-1}$  peut également correspondre à l'étirement C=O des acides carboxyliques. La bande de  $1440\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations de flexion C-H asymétriques et symétriques. La bande faible dans la plage de 900 peut être due à la présence du groupe C-O dans l'échantillon. Un traitement chimique avec une concentration de 20 % de solution de CaCl<sub>2</sub>

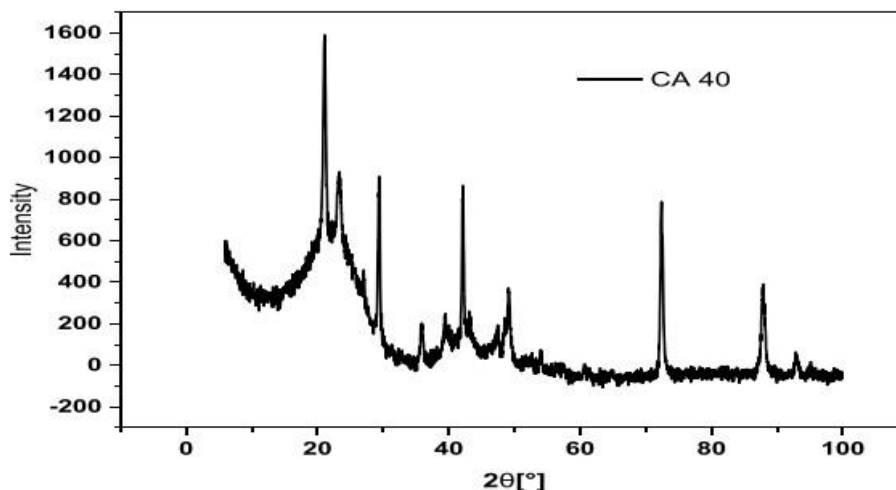
a été effectué à des fins de comparaison. La figure montre que la concentration de l'agent activateur a un effet sur la surface de l'adsorbant en éliminant certains groupes ou en réduisant leur densité tout en créant en même temps de nouveaux groupes.



**Figure 59** : Spectrogramme FTIR de l'échantillon CA -40 (T= 600 °C et [CaCl<sub>2</sub>=20 % et 40 %]).

#### ❖ Analyse par DRX

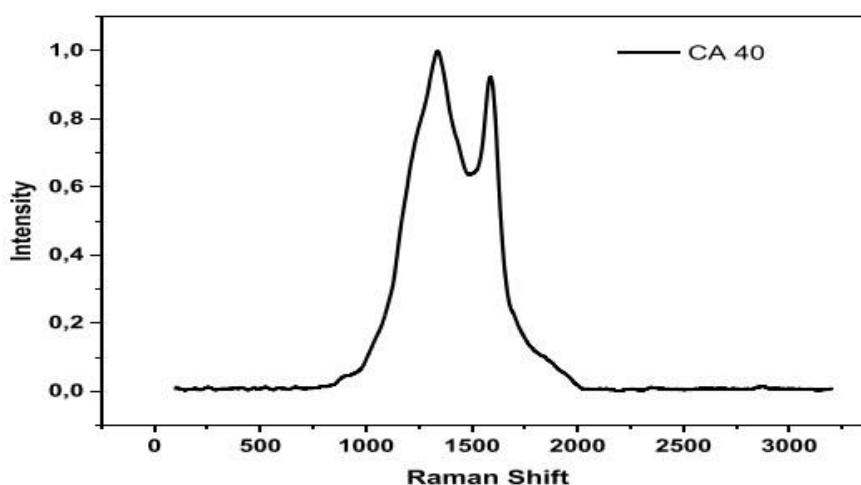
Le diffractogramme de l'échantillon CA-40 avec tous les pics caractéristiques est montré dans la (Figure 60). On peut noter la présence de deux phases constituées d'un mélange de calcite et d'ozocerite en proportions égales. On note également l'apparition de quelques pics qui semblent importants mais qui ne sont pas attribués à ces deux phases. Dans ce spectre, le pic le plus intense à  $2\theta = 22,2^\circ$  est attribué à la phase ozocerite.



**Figure 60 :** Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon CA-40

#### ❖ Analyse par spectroscopie Raman

Le spectre Raman représenté dans la (Figure 61) est caractérisé par deux bandes proéminentes de 1340 et 1585 généralement associées au charbon actif, en particulier au carbone défectueux (bande D) et aux structures de graphène bien organisées (bande G), respectivement. La bande G indique l'étirement des liaisons entre les paires d'atomes de carbone  $sp^2$ , qu'il s'agisse d'anneaux ou de chaînes aromatiques. La présence de la bande G peut indiquer la présence d'une structure de carbone graphitique. La bande D est attribuée à la vibration dans le plan du carbone lié à des atomes  $sp^2$  présentant des désordres ou des défauts structuraux. La relation proportionnelle entre l'intensité des bandes D et G, désignée par  $I(D)/I(G)$ , est considérée comme un indicateur de désordre structural. Le rapport  $I(D)/I(G)$  pour le CA-40 est de (0,92). Il faut donc en conclure que le  $CaCl_2$  a un effet néfaste sur la structure du carbone et que, traité par une solution à plus forte concentration, il devient plus désordonné.

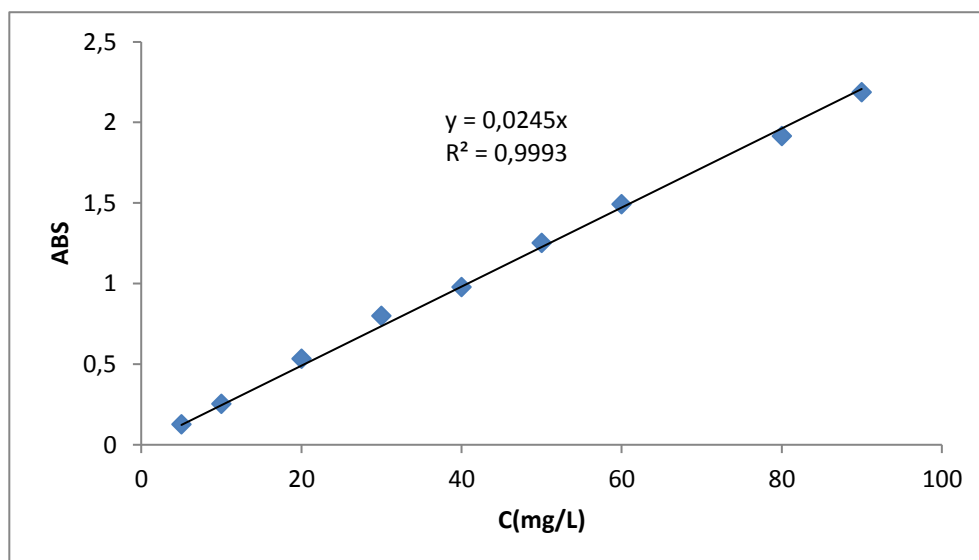


**0Figure61 :** Spectre Raman de l'échantillon AC-40 ( $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[CaCl_2] = 40\%$ )

## V.3 .2 Application de l'adsorption

### V.3 .2.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de l'acide salicylique est obtenue en traçant l'absorbance en fonction de sa concentration. Nous avons préparé une solution mère à une concentration bien déterminée, puis procédé à des dilutions successives pour obtenir des solutions de travail. Nous avons employé des solutions d'acide salicylique variant de 5 mg. L<sup>-1</sup> à 90 mg. L<sup>-1</sup>. Leurs absorbances correspondantes ont été déterminées par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 296 nm déterminée préalablement par balayage. La courbe d'étalonnage correspondante est illustrée dans la (figure 62) La variation de l'absorbance se présente de manière linéaire, avec un coefficient de détermination (R<sup>2</sup>) égal à 0,9993.

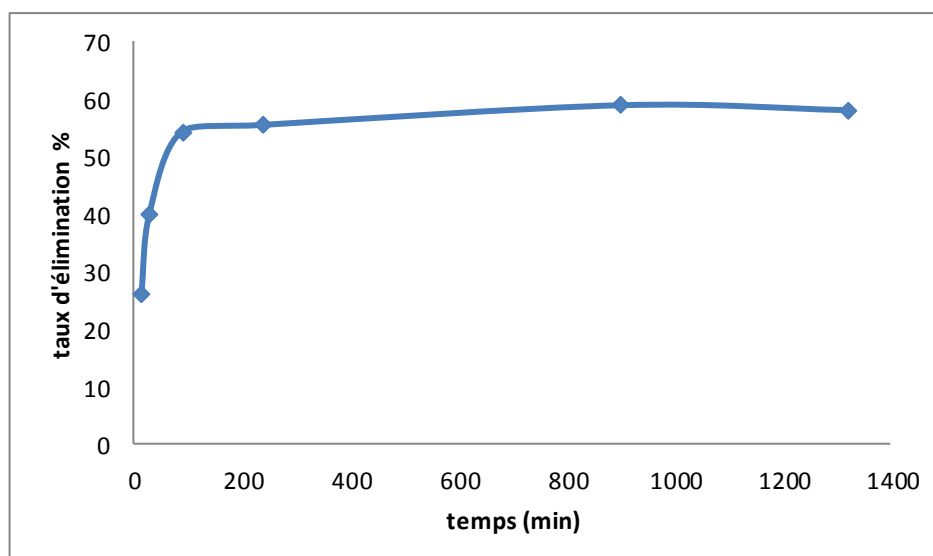


**Figure 62 :** Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

#### V.3 .2.2 .1.1 paramètres influençant l'adsorption de l'acide salicylique

Le processus de l'élimination de l'acide salicylique par CA-40 est influencé par divers paramètres tels que : le temps du contact, la dose, le pH et la température.

### a) Temps de contact

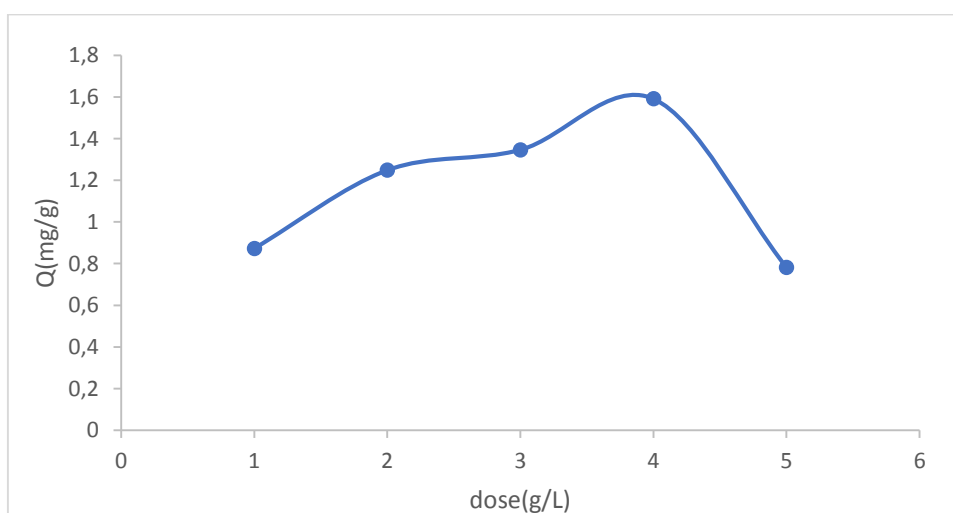


**Figure 63 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'acide salicylique

La figure 63 montre que Le taux d'élimination de l'acide salicylique augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur maximale de 54,28% puis il se stabilise atteignant ainsi la saturation à environ 90 min. Nous pouvons déduire que l'adsorption était rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant. L'apparition du palier de saturation indique l'atteinte d'équilibre.

### b) Effet de la dose de l'adsorbant

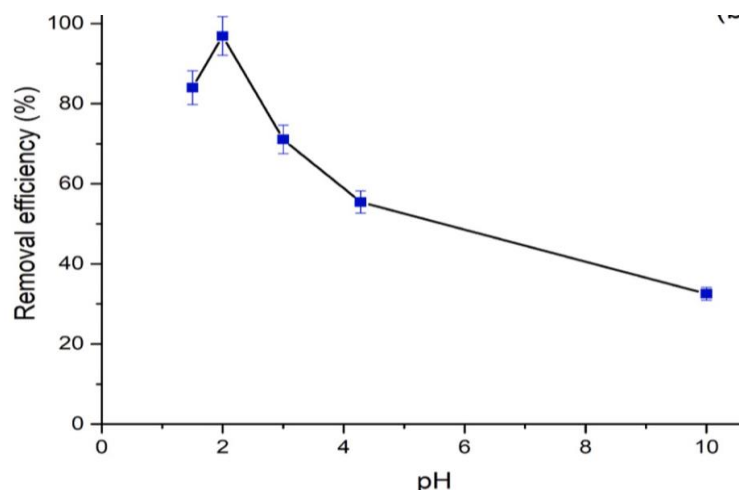
Comme il est montré dans la (figure 64) l'adsorption maximale de l'acide salicylique a été obtenue à une dose de 8 g/L avec une quantité adsorbée de 1,6 mg/g. Ce qui peut être attribué à l'augmentation de la surface et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption [24].



**Figure 64 :** Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption de l'acide salicylique

### c) Effet de sur pH l'adsorption

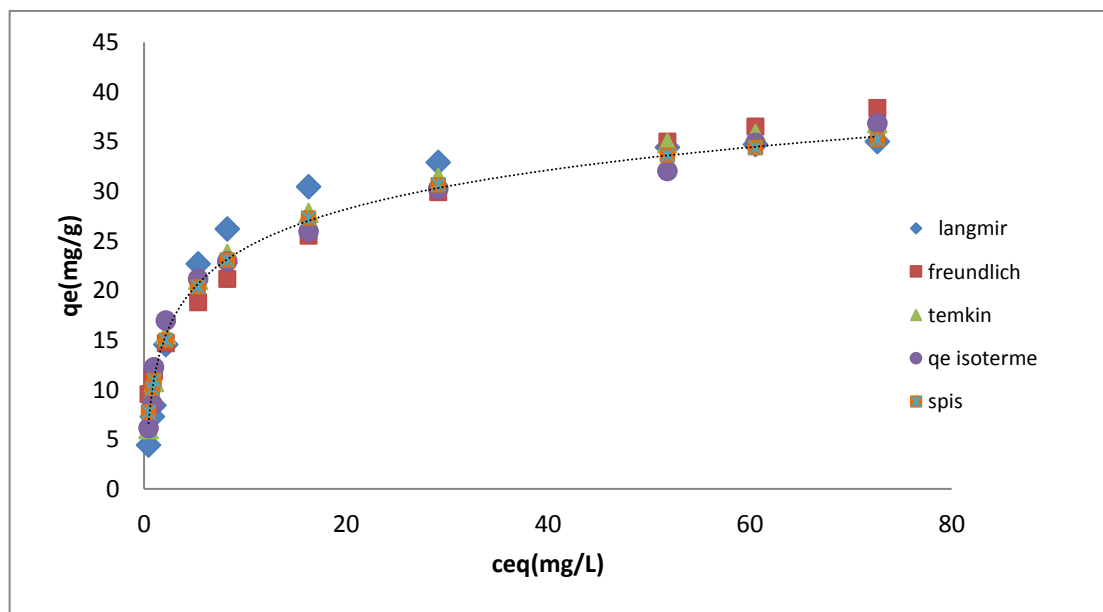
Pour étudier l'influence du pH de la solution sur les capacités d'adsorption de l'acide salicylique dans des conditions d'équilibre, des expériences ont été réalisées en faisant varier le pH de la solution de 1.7 à 10. Les résultats d'adsorption en fonction du pH sont représentés graphiquement sur la figure 65.



**Figure 65 :** Effet du pH sur l'adsorption de l'acide salicylique

Le résultat représenté dans la figure 65 montre que l'élimination de l'acide salicylique (anionique) augmente dans un milieu fortement acide (pH=2) donnant un taux d'élimination de 96% attribué à l'attraction entre la charge positive de la surface de charbon actif ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) et la charge de l'adsorbant, ce qui crée une forte interaction électrostatique entre la molécule adsorbée et la surface du matériau puis diminue à 32,75% à pH= 10 entraînant un phénomène de répulsion dû à la charge négative de la surface de l'adsorbant ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ). Nous pouvons donc conclure que le charbon actif préparé était efficace en milieu fortement acide. Des conclusions similaires ont été reportées dans la littérature [25].

### V.3.2.3. Isotherme d'adsorption de l'acide salicylique



**Figure 66** : Isothermes d'adsorption de l'acide salicylique

Des diagrammes de concentration en phase solide et en phase liquide ont été appliqués dans le but de représenter les isothermes d'adsorption à l'équilibre de l'acide salicylique sur l'échantillon de CA -40. Le tableau 16 résume les modèles d'isothermes d'adsorption les plus fréquemment utilisés sous leurs formes linéaires et non linéaires, testés dans ce travail préalable pour s'adapter aux données expérimentales, à savoir le modèle d'isotherme de Freundlich [26] généralement utilisé pour décrire les tests d'adsorption ayant lieu sur des surfaces adsorbantes hétérogènes, le modèle de Langmuir [27] qui suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques à l'intérieur de l'adsorbant et qu'aucune autre adsorption n'a lieu sur un site une fois qu'il a été rempli, et le modèle de Temkin [28], qui suppose que l'énergie d'adsorption est une fonction linéaire de la couverture de la surface en raison des interactions adsorbant-adsorbat et Sips [29], qui est une forme combinée des modèles de Langmuir et de Freundlich utilisée pour prédire le système d'adsorption hétérogène et pour éviter l'inconvénient associé au modèle isotherme de Freundlich d'une augmentation continue de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration. Par conséquent, ce modèle se réduit au modèle de Freundlich à de faibles concentrations d'adsorbat, mais à des concentrations élevées d'adsorbat, il prédit le modèle de Langmuir (adsorption monocouche). Où  $q_e$  est la quantité de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration de soluté restante dans la solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $b$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) du soluté adsorbé par gramme d'adsorbant. Pour une description satisfaisante de l'absorption de l'acide salicylique sur l'échantillon préparé, les

isothermes mentionnées ci-dessus dans leurs formes non linéaires ont été utilisées. La figure 66 montre qu'à de faibles concentrations, l'absorption d'acide salicylique augmente rapidement, puis diminue à des concentrations plus élevées pour atteindre la saturation, ce qui correspond aux capacités maximales. Les paramètres de tous les modèles isothermes présentés dans la figure 66 sont résumés dans le tableau 17

**Tableau 17 :** Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips appliqués à l'adsorption de l'acide salicylique obtenus à partir de formes non linéaires.

<u>Langmuir</u>						
$R^2$	$b$ (mg/g)	$KL$ (L/mg)	$RL$	$\chi^2$	RMSE	APE
0,999	36,585	0,305	$3,5 \times 10^{-5}$	4,696	2,877	13,524
<u>Freundlich</u>						
$R^2$	$1/n$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
0,999	0,273	3,66	11,899	3,431	2,288	13,085
<u>Temkin</u>						
$R^2$	$KT$ (L/mg)	$B$	$bT$	$\chi^2$	RMSE	APE
0,986	6,034	31,950	77,545	0,897	1,467	5,556
<u>Sips</u>						
$R^2$	$q_{ms}$ (mg/g)	$K_S$ (L/mg)	$ms$	$\chi^2$	RMSE	APE
0,999	45,42	0,128	0,553	1,270	0,147	8,0994

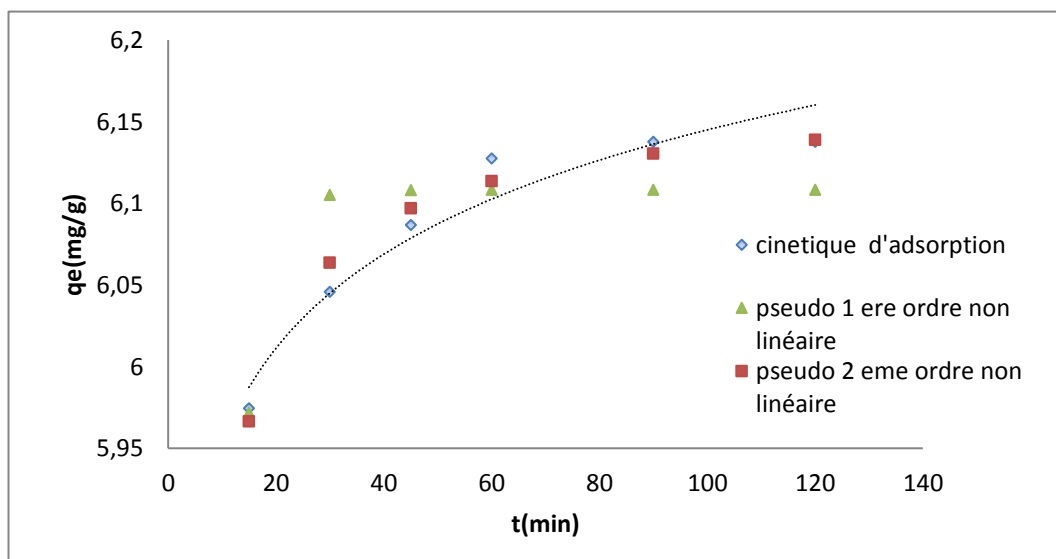
Sur la base des valeurs de  $R^2$  élevées et d'un RMSE faible, le modèle de Sips était le plus représentatif, estimant une capacité maximale de 45,42 mg. g<sup>-1</sup>. En outre, le facteur sans dimension de Langmuir  $0 < R_L < 1$ , indique que l'adsorption de l'acide salicylique est un processus favorable en accord avec le facteur de densité de Freundlich  $2 < n < 10$ . La valeur positive de  $B$  (31,95) et la valeur élevée de  $b_T$  (77,55) J mol<sup>-1</sup> liées à la chaleur de sorption ont révélé la liaison de l'acide salicylique sur l'échantillon CA-40 ainsi que son exo thermicité. Sur la base des valeurs  $R^2$ , toutes les isothermes étudiées obéissent à l'adsorption de l'acide salicylique sur l'échantillon de CA-40. Le modèle le plus approprié celui de Sips, avec analyse d'erreur plus faible, à partir duquel la capacité d'adsorption maximale a été évaluée à 45,42 mg. g<sup>-1</sup>. Le facteur  $ms$  du modèle de Sips est généralement utilisé pour décrire l'hétérogénéité du système lorsque sa valeur est comprise entre 0 et 1, ce qui est le cas dans cette étude ( $ms = 0,553$ ). Tableau18 montre une étude comparative entre des capacités d'adsorption de l'acide salicylique par d'autres adsorbants rapportés dans la littérature [30-34].

**Tableau18** : Comparaison des capacités d'adsorption de l'A.S. sur différents adsorbants d'après la littérature.

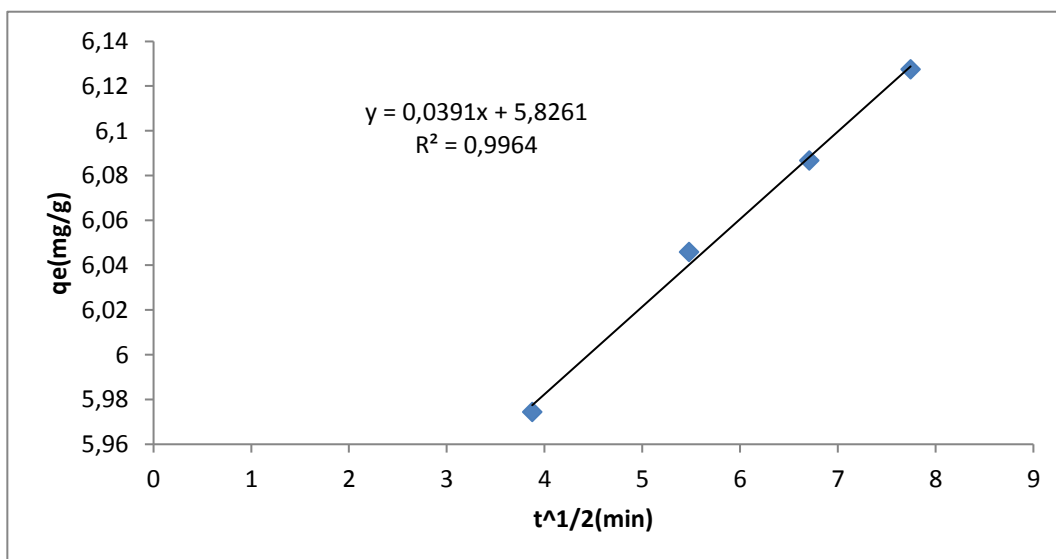
Adsorbant	Ph	q <sub>max</sub> (mg/g)	Référence
Iron-modified AC	//	192,00 (mg/g)	[30]
<i>Parkinsonia aculeata</i> wood	//	1,3 mmol/g	[31]
graphene-based Nano-sorbents	//	63,66 (mg/g)	[32]
Amine-modified silica	4,00	228,79 (mg/g)	[33]
Treated Sugarcane bagasse	3,00	32,73 (mg/g)	[34]
Modified <i>Laurus Nobilis L</i> leaves	2,08	45,42 (mg/g)	<b>Cette étude</b>

#### V.3.2.4. Cinétique d'adsorption de l'acide salicylique

D'après les résultats détaillés dans le tableau19 et représentés sur la (figure 67), nous remarquons que la valeur plus élevée de  $R^2$ , la fonction d'erreur la plus faible et la similitude entre la valeur calculée ( $q_{cal}$ ) et la valeur expérimentale ( $q_{exp}$ ) sont toutes en faveur du fait que le modèle PSO est plus approprié pour la cinétique d'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant CA-40. Ce modèle suppose que l'étape limitant la vitesse est de type chimique et prédit le comportement sur toute la plage d'adsorption, ce qui est en accord avec les valeurs  $\Delta H^\circ$  obtenues. Cependant, le modèle PFO n'est pas représenté de manière satisfaisante, en raison d'une valeur  $R^2$  plus faible et d'une fonction d'erreur plus élevée, comme le montre les valeurs du tableau 19. Le modèle de diffusion intra-particulaire a également été appliqué. Selon ce modèle, la constante ( $K_{int}$ ) et l'effet de couche limite (C) sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé  $q_t$  vs  $t_{1/2}$  (Figure 68) et dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau 19. Comme la ligne droite ne passe pas par l'origine, cela indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitant la vitesse, mais que d'autres modèles cinétiques tels que PSO, comme mentionné ci-dessus, peuvent contrôler la vitesse d'adsorption.



**Figure 67:** Cinétique d'adsorption de l'acide salicylique sur l'échantillon CA-40 (a) PPO, PSO



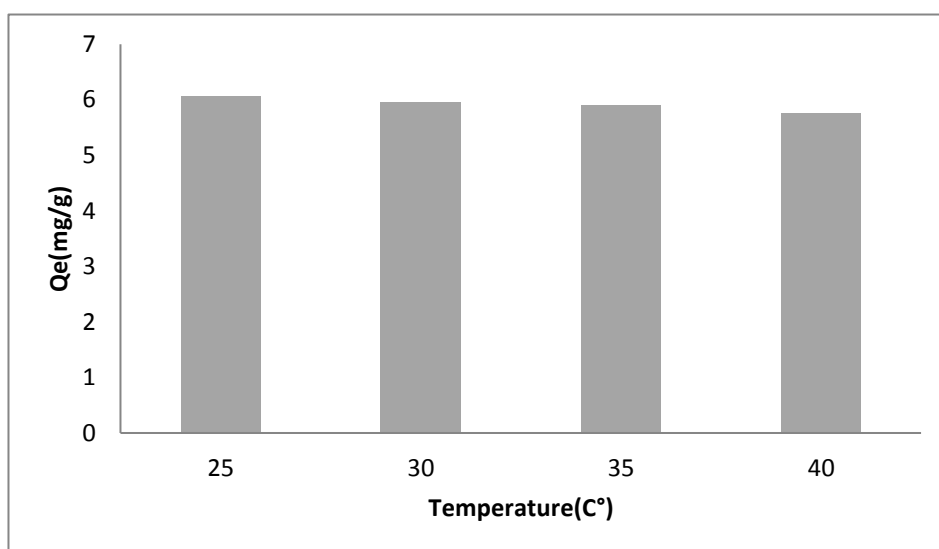
**Figure 68 :** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'acide salicylique

**Tableau19 :** Paramètres cinétiques pour l'adsorption de l'acide salicylique

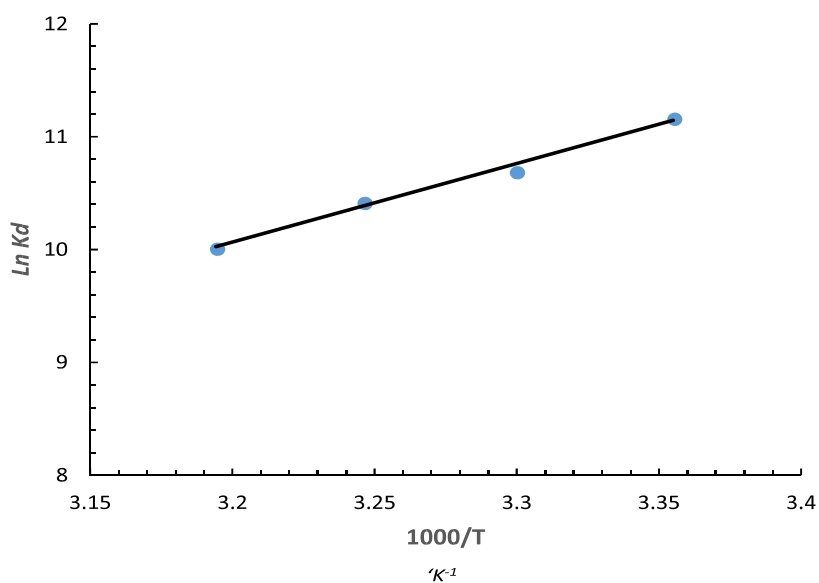
<i>qe (exp)</i> (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra-particulaire		
	<i>qe cal</i> (mg/g)	$K_1$	$R^2$	<i>qe cal</i> (mg/g)	$K_2$	$R^2$	$k_{in}(mn^{-1})$	$C$	$R^2$
<b>6,137</b>	6,108	0,253	0,5947	6,164	0,326	0,9158	0.0391	5,8261	0,9964
Fonction d'erreur	$\chi^2$	RMSE	APE	$\chi^2$	RMSE	APE			
	0.0010	0.0260	0.2410	0.00012	0.0090	0.0874			

### V.3.2.5. Etude thermodynamique

L'effet de la température (figure 69) sur le processus d'adsorption est essentiel pour la détermination des fonctions thermodynamiques telles que les variations de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ). Elles donnent une bonne indication de la spontanéité de l'adsorption et de son exothermicité ou endothermicité. Leurs valeurs sont facilement estimées à partir du graphique de Van't Hoff. Le graphe de  $\ln K$  par rapport à  $T/10^{-3}$  est illustré à la (figure 70). Les paramètres Thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 20



**Figure 69 :** Effet de la température sur adsorption de l'acide salicylique



**Figure 70 :** Evaluation de  $\ln(k_d)$  en fonction de  $1/T$

**Tableau20** : Paramètres thermodynamiques de l'absorption de l'acide salicylique sur l'échantillon

CA-40

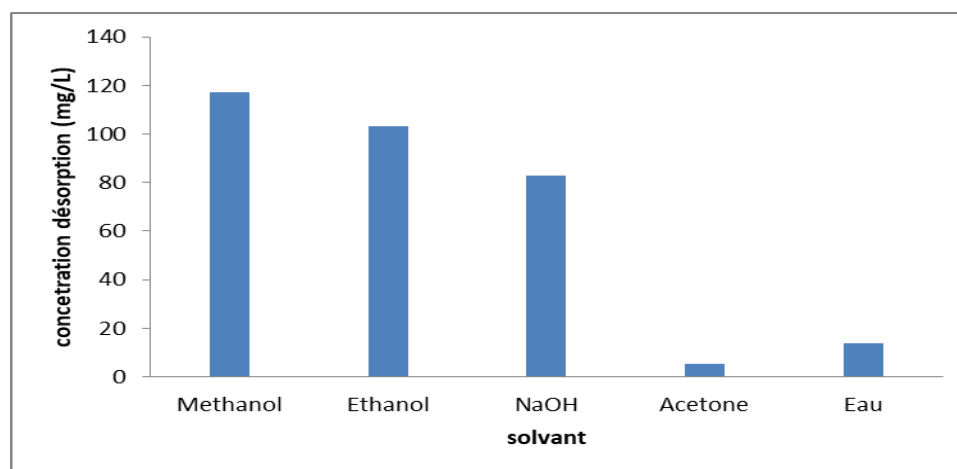
Equation	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)				$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (kJ/mol K)
	298 K	303 K	313 K	318 K		
$Y=5,846X-17,607$	27,633	26,905	26,648	26,024	57,907	0,102

Selon les résultats obtenus, on constate que la valeur de la variation de l'enthalpie est négative ( $\Delta H^0 < 0$ ) ce qui suggère que le processus est exothermique. Par conséquent la valeur de la variation de l'entropie ( $\Delta S^0 < 0$ ) est négative indiquant une diminution du désordre à l'interface solide-liquide durant le processus d'adsorption. Les valeurs de ( $\Delta G^0 < 0$ ) étant négatives confirment le caractère spontané du processus d'adsorption et favorable. Généralement, l'énergie libre pour la physisorption varie entre (-20 et 0 (KJ /mol), tandis que pour chimisorption est comprise entre -80 et - 400 (KJ/ mol). [35] et selon nos observations, nous pouvons déduire que l'adsorption par le matériau préparé est de nature physique (interaction électrostatique entre les sites d'adsorbant et l'ion adsorbé).

### V.3.2.6. Régénération de charbon actif CA-40

#### V.3.5.1 Désorption

La désorption de charbon actif CA-40 saturé par l'acide salicylique a été effectuée par l'extraction par solvant organiques tels le Méthanol, l'éthanol, l'acétone, le NaOH et l'eau.

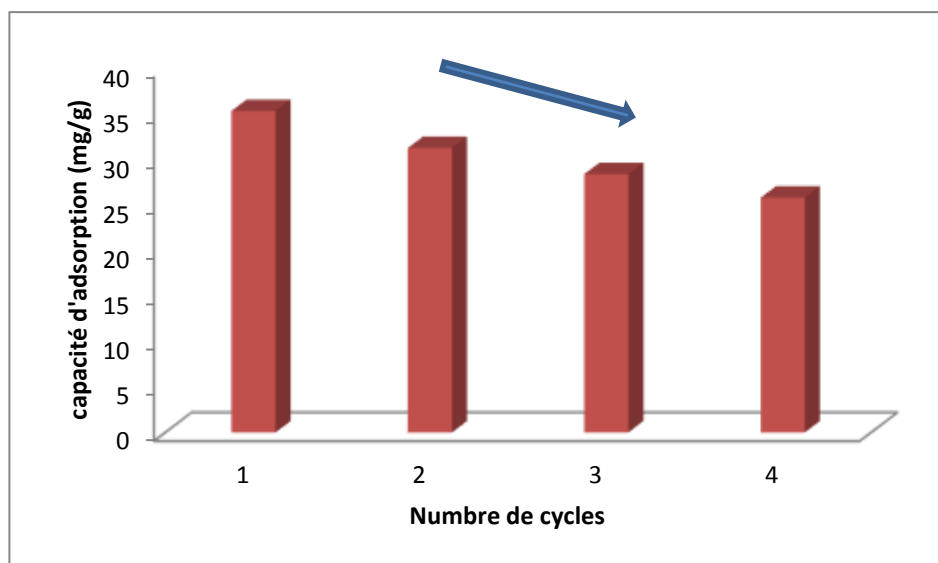


**Figure 71** : Désorption de charbon actif saturé acide salicylique par différent solvants

Le méthanol a été employé comme solvant de désorption pour l'acide salicylique, car cet adsorbat est très soluble dans ce dernier (figure 71). Le méthanol a déjà été utilisé avec succès pour éliminer le 2,4,6-trinitrophénol acide du charbon de coquille d'amande [36].

### V.3.5. 2. Régénération

La régénération de charbon actif étudié a été réalisée dans les mêmes conditions à suivre dans la procédure de l'adsorption tels que (le temps, la dose, la concentration et le pH). Dans laquelle cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre une capacité d'adsorption constante.



**Figure72** : Régénération de charbon actif après 4cycles d'adsorption

La figure72 montre que la capacité d'adsorption de l'acide salicylique par CA-40 régénéré est diminué de manière significative jusqu'au quatrième cycle (adsorption /désorption). Ce résultat est confirmé par l'analyse des accumulations de l'acide salicylique à la surface de l'adsorbant, qui était initialement  $q_{\max.} = 35,375 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ . Avec les mêmes conditions initiales  $q_{\max}$  atteint une valeur de  $25,820 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$  au quatrième cycle.  $q_{\max.} = 25,820 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ , Cette légère diminution est due également à l'adsorption d'une quantité de méthanol.

## Références

- [1] M.B. Goudjil, Composition chimique, activité antimicrobienne et antioxydante de trois plantes aromatiques, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2016.
- [2] C. Besombes, B. Berka-Zougali, K. Allaf, Instant controlled pressure drop extraction of *lavandin* essential oils: Fundamentals and experimental studies, *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(44), 6807-6815.
- [3] P. Maria, Chemical Composition and Antioxidant Activity of *Laurus Nobilis L.* Extracts Obtained by Different Extraction Techniques, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2019, 12, 2278-5736.
- [4] R. Guedouari, Étude comparative de la pharmacognosie des différentes parties *du Laurus Nobilis L.*, essais de formulations thérapeutiques, Mémoire de Magister, Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques, Université Mohamed Bougara Boumerdès, Algérie, 2012.
- [5] P. Maria, Chemical Composition and Antioxidant Activity of *Laurus Nobilis L.* Extracts Obtained by Different Extraction Techniques, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2019, 2278-5736.
- [6] F.Z. Bendjersi, F. Tazerouti, R. Belkhelfa-Slimani, B. Djerdjouri, B. Meklati, Phytochemical composition of the Algerian *Laurus nobilis L.* leaves extracts obtained by solvent-free microwave extraction and investigation of their antioxidant activity, *Journal of Essential Oil Research*, 2016, 202-210.
- [7] A. Boulilaa, B.I. Hassen, L. Haouaria, F. Mejria, B.I. Ben Amor, C.H. Casabianca, K. Hosni, Enzyme-assisted extraction of bioactive compounds from bay leaves (*Laurus nobilis L.*), *Industrial Crops and Products*, 2015, 74, 485-493.
- [8] C. Zouaouia, N. Nawel, B. Amina, O. Refka, D. Hadria, S. Salima, A. Lynda, Contribution to the evaluation of the antimicrobial activity of essential oils extracted from *Mentha pulegium* and *Laurus Nobilis*, *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences*, 2023, 15(1), 35-47.
- [9] H. Marzouki, A. Khaldi, R. Chamli, S. Bouzid, A. Piras, D. Falconieri, B. Marongiu, Biological activity evaluation of the oils from *Laurus Nobilis* of Tunisia and Algeria extracted by supercritical carbon dioxide, *Natural Product Research*, 2009, 23(3), 230-237.
- [10] F.Z. Bendjersi, F. Tazerouti, R. Belkhelfa-Slimani, B. Djerdjouri, B.Y. Meklati, Phytochemical composition of the Algerian *Laurus Nobilis L.* leaves extracts obtained by solvent-free microwave extraction and investigation of their antioxidant activity, *Journal of Essential Oil Research*, 2016, 28, 202-210.
- [11] G. Stefanova, T. Girova, V. Gochev, M. Stoyanova, Z. Petkova, A. Stoyanova, V.D. Zheljzakov, Comparative study on the chemical composition of laurel (*Laurus nobilis L.*) leaves from Greece and Georgia and the antibacterial activity of their essential oil, *Heliyon*, 2020, 6, e05491.

- [12] N.A. Braun, M. Meier, B. Kohlenberg, F.-J. Hammerschmidt,  $\delta$ -Terpinyl acetate: A new natural component from the essential leaf oil of *Laurus nobilis* L. (Lauraceae), *Journal of Essential Oil Research*, 2001, 13, 95-97.
- [13] S.A. El-Sawi, H.M. Motawae, M.A.-F. Sleem, A.-R.O. El-Shabrawy, A. Sleem, M.A.-N. Ismail, Phytochemical screening, investigation of carbohydrate contents, and antiviral activity of *Juniperus phoenicea* L. growing in Egypt, *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*, 2014, 20(1), 83-91.
- [14] T.D. Nguyen, M.K. Jung, Ch.K. Sun, Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and the ethanol extract of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr and Perry buds, *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46, 3632-3639.
- [15] N. Flórez, E. Conde, H. Domínguez, Microwave-assisted water extraction of plant compounds, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 90, 590–607.
- [16] H.J.D. Dorman, Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oil, *Journal of Applied Microbiology*, 2000, 88, 308-316.
- [17] T. Oktay, A. Gökhan, G. Veli, F.R. Mohamed, Composition and antibacterial effects of laurel (*Laurus Nobilis* L.) leaves essential oil, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2020, 23(2), 414-421.
- [18] O.T. Kamal, K. Tayeb, N.A. Mohamed, Physicochemical characteristics and antimicrobial activity of the essential oil of *Laurus nobilis* L. in Morocco, *Africa Science*, 2017, 13(1), 349-359.
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9-10), 1051–1069.
- [20] S.N. Guilhen, T. Watanabe, T. Tiekko Silva, S. Rovani, J. Takehiro Marumo, A.S. Tenorio, O. Mašek, L. de Araujo, Role of point of zero charge in the adsorption of cationic textile dye on standard biochars from aqueous solutions: selection criteria and performance assessment, *Recent Progress in Materials*, 2022, 4(2), 010.
- [21] N. Gómez González, S. Larrégola, F. Pereira, L.E. Cadus, M.R. Morales, Surface acid functionalization of activated carbons and its influence on the copper-support interactions, *Chemical Processing*, 2022, 6(1), 6.
- [22] G. Kim, H. Lee, M. Kim, D.U. Kim, Investigating the effects of nitric acid treatments on the properties of recycled carbon fiber, *Polymers*, 2023, 15(4), 824.
- [23] J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties, *Langmuir*, 1996, 12, 4404–4410.

- [24] N. Thinakaran, P. Baskaralingam, M. Pulikesi, P. Panneerselvam, S. Sivanesan, Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151, 316-322.
- [25] V. Vinayagam, S. Murugan, R. Kumaresan, M. Narayanan, M. Sillanpää, Sustainable adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A review, *Chemosphere*, 2022, 300, 134597.
- [26] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57, 385-470.
- [27] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38, 2221-2295.
- [28] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physicochimica USSR*, 1940, 12, 217-222.
- [29] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *Journal of Chemical Physics*, 1948, 16, 490-495.
- [30] M.D. Vedenyapina, S.A. Kulayshin, A.Y. Kurmysheva, D.A. Sandulyak, A.K. Rakishev, D. Weichgrebe, R.R. Nair, Adsorption of salicylic acid on modified active carbon from an aqueous medium, *Russian Chemical Bulletin*, 2023, 72, 1099-1106.
- [31] X.J. Lee, N. Chemmangattuvalappil, L.Y. Lee, Adsorptive removal of salicylic acid from aqueous solutions using new graphene-based nanosorbents, *Chemical Engineering Transactions*, 2015, 45, 1387-1392.
- [32] A.F. Danil de Namor, M. Al Nuaim, G. Fairclough, R. Khalife, N. Al Hakawati, Amine-modified silica for removing aspirin from water, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19, 4143-4152.
- [33] N.C. Romano, L.D. Tentler-Prola, F.H. Passig, F.B. Freire, R.C. Ferreira, M. Vinicius de Liz, K. Querne de Carvalho, Thermal treated sugarcane bagasse for acetylsalicylic acid removal: dynamic and equilibrium studies, cycles of reuse and mechanisms, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 1-17.
- [34] G. Chen, X. Zeng, J. Huang, Imidazole-modified polymers and their adsorption of salicylic acid from aqueous solution, *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(7).
- [35] A. Benabbou, A. Boucherdoud, B. Bestani, G. S. Yaslem Saleh, N. Benderdouche, J. Sreńscek-Nazzal, B. Michalkiewicz, Selected pharmaceutical pollutant recovery from wastewater by an agro-byproduct *Laurus nobilis*-based adsorbent: Theoretical and experimental studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Volume 170, May 2025, 106011.
- [36] B. Bestani, I. Gouaich, B. Michalkiewicz, Study on anionic dye toxicity reduction from simulated media by MnO<sub>2</sub>/Agro-Biomass based-AC composite adsorbent. *Industrial Crops and Products Journal* (2024) Volume 208 117789.

## Conclusion

Cette étude se concentre principalement sur l'extraction de huiles essentielles des feuilles *Laurus nobilis L* de la région de Méditerranéenne par trois méthodes différentes. Ces huiles essentielles ont été caractérisées par des analyses physico-chimiques et biologiques. Les déchets récupérés ont été traités pour concevoir un adsorbant performant dans le but d'éliminer un contaminant pharmaceutique.

L'analyse phytochimique des feuilles de *Laurus nobilis L* mise en évidence la présence de diverses familles de métabolites secondaires. Cela concerne principalement les alcaloïdes, les flavonoïdes, les tannins et les triterpènes, ainsi que les coumarines.

L'analyse par GC-MS des huiles essentielles a révélé que les composés majoritaires et communs présents sont : Le 1,8-cinéole, un agent antifongique, le *linanol*, un antibactérien, le limonène, un *bioinsecticide*, l'acétate d' $\alpha$ -*terpinyle*, l'eugénol, ainsi que le *méthyleugénol* dans des proportions différentes.

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes a produit un rendement en huile essentielle de 0,74% avec un temps d'extraction le plus court de 40 minutes, comparativement à des rendements respectifs de 0,50% et 0,42% pour l'hydrodistillation de type Clevenger et l'entraînement par vapeur d'eau sur une durée d'extraction de 200 minutes.

L'analyse de l'activité antimicrobienne à travers la méthode d'aromatogramme a révélé un fort pouvoir inhibiteur des trois huiles essentielles de *Laurus nobilis L* sur les six souches de référence examinées. Les huiles essentielles extraites par les trois méthodes ont démontré leur efficacité contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives analysées. La technique d'entraînement à la vapeur d'eau s'est avérée la plus performante, avec une valeur d'inhibition minimale de 1,56 mg/mL et une zone d'inhibition de 23,5 mm.

L'analyse du potentiel antioxydant par le test du DPPH a démontré que les trois huiles essentielles de *Laurus nobilis L* ( $HE_{HD}$ ,  $HE_{EVD}$  et  $HE_{HDM}$ ) avaient une activité. Effectivement, elles ont su capturer le radical libre DPPH. Les valeurs de CE50 ont été déterminées comme suit : (0,254, 0,025 et 0,318) mg/mL. L'huile essentielle obtenue par l'entraînement à la vapeur d'eau (EVD) montre une activité marquée.

Dans un intérêt d'économie, les déchets végétaux récupérés ont été valorisés pour produire un matériau activé chimiquement grâce au chlorure de calcium. Dans le cadre de ce projet, on pourrait l'employer pour adsorber l'acide salicylique présent dans les eaux résiduaires.

Une pyrolyse à 600°C pendant une heure a favorisé l'amélioration de la porosité et l'augmentation de la surface spécifique à 54 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ainsi qu'un indice d'iode et de bleu de méthylène respectivement de 643,65 mg. g<sup>-1</sup> et 25,02 mg. g<sup>-1</sup>

L'élimination maximale de l'acide salicylique a atteint 96% dans les conditions suivantes concentration initiale de 250 mg. L<sup>-1</sup>, pH =2, dose d'adsorbant de 4 g.L<sup>-1</sup>, et une température de 298 K pour un temps de contact de 90 minutes.

L'ajustement non linéaire des modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips révèle que le modèle de Sips ( $R^2 = 0,999$ ) a produit la plus grande capacité d'adsorption de 45,42 mg/g. Cela suggère une surface à la fois homogène et hétérogène.

Les données cinétiques d'adsorption ont été modélisées correctement à l'aide de la loi de vitesse du pseudo-second ordre (PSO), ce qui signifie que le processus d'adsorption est contrôlé chimiquement.

Les paramètres thermodynamiques établis ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) ont démontré que le processus d'adsorption de l'acide salicylique sur le charbons actifs (CA-40) est spontanée et exothermique.

En conclusion, Les résidus de feuilles de *Laurus nobilis L* ont été facilement et avec succès convertis en un adsorbant efficace et ont été utilisés pour réduire la concentration d'acide salicylique dans les eaux usées.