

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces
d'agrumes.**

Lilia AKLI et Sarah RAMDANE

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Fairouz Khalida KIES

Maitre de Conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (10/09/2020)

Composition du Jury :

Président	Mr E-H BENYOUSSEF	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme. F.K. KIES	MCA	ENP
Examinatrices	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
	Mme S. TOUAZI	MCB	ENP

ENP (2020)



LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces
d'agrumes.**

Lilia AKLI et Sarah RAMDANE

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Fairouz Khalida KIES

Maitre de Conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (10/09/2020)

Composition du Jury :

Président	Mr E-H BENYOUSSEF	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme. F.K. KIES	MCA	ENP
Examinatrices	Mme S. HADDOUM	MCB	ENP
	Mme S. TOUAZI	MCB	ENP

ملخص: امتزاز ملوث صيدلاني على قشر الحمضيات.

الغرض من هذه الدراسة هو إعطاء قيمة للنفايات الزراعي-غذائية (قشور البرتقال واليوسفية)، وهذا عن طريق استعمالها كمتصص لمعالجة المياه المحملة بالمواد الدقيقة التي تحتوي على مادة صيدلانية، والتي تعرف بالأوكسيتتراسيكلين. تم إجراء اختبارات الامتزاز في وضع مغلق من أجل دراسة تأثير عوامل مختلفة: وقت التلامس، التركيز الأولي للملوث، كتلة المادة الماصة، درجة الحموضة الأولية للمحلول ودرجة الحرارة على قدرة الامتصاص لهذه المادة الحيوية الجديدة. أظهرت جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن الامتزاز سريع وأن الكمية الممتصة تعتمد على التركيز الأولي للملوث وكتلة المادة الماصة. يتم وصف حركية الامتزاز بشكل جيد من خلال نموذج الدرجة الأولى ويتم تمثيل إيزوثيرم الامتصاص بشكل جيد بواسطة نموذج دوبينين رادوسكفيتش. يفضل الامتزاز في وسط أساسي وعند درجة حرارة منخفضة. تكشف الدراسة الديناميكية الحرارية أن الظاهرة طاردة للحرارة وفيزيائية بطبيعتها.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، ملوث ناشئ، قشر الحمضيات، أوكسيتتراسيكلين، معالجة المياه.

Abstract : Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces d'agrumes.

The purpose of this study is to valorize a agro-food wastes (orange and mandarin peels) by their use as a biosorbent in the treatment of water loaded with a pharmaceutical micropollutant, oxytetracycline. The adsorption experiments were carried out in batch mode in order to study the influence of various parameters: the contact time, the pollutant initial concentration, the adsorbent mass, the initial pH of the solution and the temperature on the sorption capacity of this new biosorbent. The results showed that the adsorption is rapid and that the amount adsorbed depends on the pollutant initial concentration and the adsorbent mass. The adsorption kinetics are well described by the pseudo-first order model and the absorption isotherm is well represented by the Dubinin-Raduskevich model. Adsorption is favored in a basic environment and at low temperature. The thermodynamic study reveals that the phenomenon is physical in nature.

Keywords: Adsorption, citrus peel, emerging pollutant, oxytetracycline, water treatment.

Résumé : Adsorption of a pharmaceutical pollutant on charcoal of citrus peel.

Cette étude a pour but la valorisation de déchets agroalimentaires (écorces d'oranges et de mandarines) en tant que biosorbant dans le traitement des eaux chargées en micropolluant pharmaceutique, l'oxytétracycline. Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode batch afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres : le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant, le pH initial de la solution et la température sur la capacité sorptionnelle de ce nouveau biosorbant. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'adsorption est rapide et que la quantité adsorbée dépend de la concentration initiale du polluant et de la masse de l'adsorbant. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre et l'isotherme d'adsorption est bien représentée par le modèle de Dubinin-Raduskevich. L'adsorption est favorisée en milieu basique et à basse température. L'étude thermodynamique révèle que le phénomène est de nature physique.

Mots clés : Adsorption, Ecorces d'agrumes, Polluant émergent, Oxytétracycline, Traitement des eaux.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, le courage, la volonté et la patience pour achever ce modeste travail.

En guise de reconnaissance, nous tenons à témoigner nos plus chaleureux remerciements et notre entière gratitude à nos encadreurs Pr F. MOHELLEBI et Dr F.K. KIES pour l'encadrement efficace, leur aide précieuse, leurs critiques judicieuses, leur attention inlassable, leur disponibilité et leurs conseils avisés qu'elles nous ont toujours prodigués tout au long de ce travail et sans lesquels nous n'aurions pu le mener à bien. Merci de vous être investies pleinement dans ce projet. Nous avons énormément appris à vos côtés.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur E-H BENYOUSSEF pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Nous remercions vivement Dr S. HADDOUM et Dr S. TOUAZI pour avoir accepté d'examiner le mémoire et pour le temps qu'elles ont accordé à son évaluation. Nous les remercions vivement pour s'être intéressées à ce travail et pour leur participation au jury.

Nos profonds remerciements vont à Mme A. AMRI pour son aide et ses conseils concernant la modélisation.

Nos remerciements s'adressent aussi à notre Ingénieure du Département Génie Chimique Melle R. BENOUGHLIS pour sa disponibilité et pour avoir mis à notre disposition le matériel nécessaire pour mener à bien notre travail.

Nos remerciements vont également pour le chef de Département Génie Minier pour sa gentillesse et l'esprit d'entraide dont il a toujours fait preuve.

Nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la concrétisation de ce projet. Merci pour vos précieux conseils et votre soutien.

Sans oublier de remercier le corps enseignant de l'École Nationale Polytechnique du "Département Génie Chimique", qui a contribué à notre formation avec compétence et dévouement.

Dédicaces

A ma très chère mère,

Ton dévouement, ta patience et ta tendresse ont été les signes de ton indéfectible soutien tout au long de mes études mais aussi de ce projet. Je te dédie ce modeste achèvement qui ne pourra égaler la grandeur de ta bienveillance ainsi que les inestimables sacrifices que tu as consentis pour moi. Aujourd'hui, je te dois tout ce que je suis et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester la fierté de la famille. Puisse ALLAH, le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mon très cher père,

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Que ce travail soit mon premier cadeau pour toi. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur et quiétude de l'esprit.

A ma chère tante OUIZA,

Par tes mots apaisés, tes conseils inestimables et tes encouragements, tu as toujours su me pousser à croire et aller de l'avant. Tu as su m'inculquer de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Aujourd'hui, aucun mot ne peut exprimer ma reconnaissance.

A mon frère RABAH et à ma sœur MELISSA,

La fratrie n'est pas seulement héréditaire, vous m'avez toujours soutenue. Jamais un simple merci ne suffira à vous témoigner ma reconnaissance. Vous êtes l'étincelle qui s'allumait dans ma vie à chaque fois que je perdais mon chemin.

À ma sœur SOUAD, à son époux YANIS et à ses chers petits : ELYNE et AMAR,

Vous avez toujours été présents à mes côtés pour me consoler quand il le fallait. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser, à votre tour, vos vœux les plus chers.

A la mémoire de ma chère grand-mère Fatima et de mes grands-pères,

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu tout puissant vous accorde sa sainte miséricorde et vous accueille dans son vaste paradis.

A mon oncle SALEM et à sa famille,

Vous m'avez guidée avec votre sagesse et vos précieux conseils. Les mots ne suffisent guère pour exprimer ma gratitude et l'affection que je vous porte.

À mes ami(e)s de toujours : Wardia, Sarah et Kamal,

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver, dans ce travail, l'expression de mon respect le plus profond et de mon affection la plus sincère.

Je dédie aussi ce travail à mes enseignants depuis le primaire jusqu'à mon cursus universitaire, et à toutes les personnes qui me sont chères.

LILIA

Dédicaces

A mes très chers parents,

Aucune dédicace, aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon respect, mon estime, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et qui ne cessent de me combler. J'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne m'en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chères petits frères ABD-EL-NOUR et AYOUB,

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde admiration et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A mes grands-mères chéries,

Qui m'ont toujours accompagnée par leurs prières, leurs douceurs, puisse Dieu vous prêter longue vie et beaucoup de santé.

A la mémoire de mes grands-pères,

Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde et vous accueille dans son vaste Paradis.

A mes oncles, à mes tantes, à leurs époux et à leurs épouses,

A mes cousins et à mes cousines,

Veillez trouver, dans ce travail, l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère. Je vous souhaite à tous bonheur, santé et prospérité.

A la tante maternelle de ma mère Zineb et à son époux Lakehal ainsi qu'à leur petite famille,

Merci pour votre gentillesse et votre soutien. Je vous dédie ce travail en signe de reconnaissance pour votre grande hospitalité et pour tout ce que vous avez fait pour moi. Puisse Dieu vous donner une vie heureuse pleine de joie, de bonheur et de santé.

A mon binôme et chère amie Lilia,

On a surmonté beaucoup d'épreuves, tant sur le plan personnel qu'universitaire. Tu as toujours su m'écouter, être patiente, prendre de mes nouvelles et c'est grâce à notre amitié inégalable qu'on a sûrement pu atteindre nos objectifs.

A mes compagnons et amis d'aventures à Polytech et à toutes les personnes qui me sont chères.

A mes enseignants depuis le primaire jusqu'à mon cursus universitaire,

Pour qui j'atteste ma reconnaissance et mon profond respect.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale 18

Partie 1 : Revue bibliographique

Chapitre 1 : Les agrumes

1.1 Définition	22
1.2 Production, consommation et exportation des agrumes	23
1.3 L'orange	26
1.3.1 Historique	26
1.3.2 Structure du fruit de l'oranger	26
1.3.3 Valeur nutritionnelle de l'orange	28
1.4. La mandarine	30
1.4.1 Historique	30
1.4.2 Structure du fruit de mandarinier	30
a. Variété Satsuma	32
b. Variété Nadorcott	33
c. Variété Ponkan	34
d. Variété Clémentine	35
1.4.3 Valeur nutritionnelle de la mandarine	35
1.5 Ecorces d'oranges et de mandarines	37
1.5.1 Composition des écorces d'oranges et de mandarines	38
1.5.2 Utilisation des écorces d'agrumes	42
a. Les huiles essentielles	43
b. Les Pectines	44
c. Les aliments pour le bétail	44
d. Les pâtes d'oranges	45
e. Les flavonoïdes	45
f. L'épandage et le compostage	46
g. La biomasse et les agro- carburants	46

Table des matières

g.1 La biomasse	46
g.2 Les agro-carburants	46
h. Les biosorbants pour le traitement des eaux résiduelles	47
Chapitre 2 : L'oxytétracycline	
2.1 Contexte	51
2.2 Les antibiotiques	52
2.2.1 Sources d'antibiotiques dans le milieu aquatique	53
2.2.2 Présence des antibiotiques dans le milieu aquatique	55
2.2.3 Effets néfastes des résidus d'antibiotiques sur la santé humaine et le microbiome.....	57
2.2.4 Toxicité des antibiotiques sur les organismes aquatiques	58
2.3 Tétracyclines	61
2.4 L'oxytétracycline.....	62
2.4.1 Structure	62
2.4.2 propriétés physico-chimiques et antibactérienne	63
a. Propriétés physiques	63
b. Propriétés chimiques	64
b.1 Caractère acido-basique.....	64
b.2 Propriétés chélatrices	64
c. Activité antibactérienne	65
c.1 Spectres d'activité antimicrobienne.....	65
c.2 Relation entre structure et activité.....	66
c.3 Mécanisme d'action.....	66
2.4.3 Présence de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique	67
2.4.4 Persistance de l'oxytétracycline dans l'environnement.....	68
a. Persistance dans l'eau.....	68
b. Persistance dans les sédiments.....	69
c. Persistance dans la faune et la flore sauvage.....	69
2.4.5 Toxicité et écotoxicité de l'oxytétracycline	69
Chapitre 3 : L'adsorption	
3.1 Définition	74
3.2 Types d'adsorption.....	74
3.2.1 Adsorption physique ou physisorption	74

Table des matières

3.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption.....	75
3.3 Mécanisme d'adsorption	75
3.4 Paramètres affectant l'adsorption	76
3.4.1 Propriétés de l'adsorbant	76
a. Structure poreuse et surface spécifique.....	76
b. Fonctions de surface	77
b.1 Caractère acide	77
b.2 Caractère basique.....	78
3.4.2 Propriétés de l'adsorbant	78
3.4.3 Milieu réactionnel.....	78
a. pH du milieu	78
b. Température	79
3.5 Isothermes d'adsorption	79
3.5.1 Classification des isothermes selon Giles	79
3.5.2 Classification des isothermes selon l'IUPAC	80
3.5.3 Modélisation des isothermes.....	82
a. Isotherme de Langmuir	82
b. Isotherme de Freundlich	83
c. Isotherme de Temkin	83
d. Isotherme de Dubinin-Raduskevich.....	84
3.6 Cinétique d'adsorption	85
3.6.1 Modèles d'adsorption réactionnelle	85
a. Modèle de pseudo premier ordre	85
b. Modèle de pseudo second ordre.....	85
3.6.2 Modèles d'adsorption diffusionnelle	86
a. Modèle de diffusion externe	86
b. Modèle de diffusion interne.....	87
Partie 2 : Résultats expérimentaux	
Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines	
4.1 Préparation de l'adsorbant à base d'écorces d'oranges et de mandarines	90
4.1.1 Lavage	90
4.1.2 Séchage	90
4.1.3 Broyage et tamisage	91

Table des matières

4.1.4 Activation physique des écorces d'oranges et de mandarines	91
4.2 Caractérisation de l'adsorbant	92
4.2.1 Taux d'humidité	92
4.2.2 Teneur en cendres	92
4.2.3 Porosité.....	93
4.2.4 pH d'équilibre	94
4.2.5 pH au point de charge nulle (pH_{pzc})	94
4.2.6 Masse volumique apparente	96
4.2.7 Masse volumique réelle	96
Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées	
5.1 Introduction	99
5.2 Adsorption de l'oxytétracycline	99
5.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	99
5.2.2 Essais d'adsorption	100
a. Cinétique d'adsorption	100
b. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	102
c. Modélisation de la diffusion	104
d. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.....	107
e. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant.....	109
f. Effet de la température	110
g. Etude de l'influence du pH.....	113
5.3 Conclusion.....	115
Conclusion générale.....	116
Références bibliographiques	

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Principaux pays et zones producteurs d'agrumes en 2012 (FAO, 2014).	24
Tableau 1.2	Composition biochimique de l'orange pour 100g de fruit.	29
Tableau 1.3	Teneurs en vitamines et assimilés.	29
Tableau 1.4	Teneurs en minéraux et oligoéléments.	29
Tableau 1.5	Teneurs en sels minéraux et en oligo-éléments dans la variété ponkan.	37
Tableau 1.6	Composition chimique globale des écorces d'oranges et de mandarines.	38
Tableau 1.7	Teneurs ($\mu\text{g/gbs}$) en caroténoïdes des écorces d'oranges et de mandarines.	39
Tableau 1.8	Composition en huiles essentielles des écorces d'oranges et de mandarines.	39
Tableau 1.9	Composition en fibres des écorces d'oranges et de mandarines (Wang et al., 2008 ; Marin et al., 2007).	40
Tableau 1.10	Composition en minéraux des écorces d'agrumes (Kammoun-Bejar et al., 2011 ; Ghanem et al., 2012 ; Xu et al., 2008).	40
Tableau 1.11	Structure de base des flavonoïdes (Erdman et al., 2007).	41
Tableau 1.12	Teneurs en acides hydroxycinnamiques des écorces d'oranges et de mandarines (Wang et al., 2008).	42
Tableau 2.1	Mécanismes d'action des principales familles d'antibiotiques (Algos, 2005).	53
Tableau 2.2	Présence d'antibiotiques dans les divers compartiments du milieu aquatique.	56
Tableau 2.3	Données sur la toxicité aquatique des antibiotiques.	59
Tableau 2.4	Présence de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique.	68
Tableau 2.5	Données sur la toxicité de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique.	71
Tableau 3.1	Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979).	77
Tableau 4.1	Taux d'humidité des écorces d'agrumes.	92
Tableau 4.2	Teneur en cendres des écorces d'agrumes à l'état naturel.	93
Tableau 4.3	Porosité des écorces d'agrumes.	93
Tableau 4.4	pH des écorces d'agrumes.	94
Tableau 4.5	pH au point de charge nulle des écorces d'agrumes.	95
Tableau 4.6	Masse volumique apparente des écorces d'agrumes.	96
Tableau 4.7	Masse volumique réelle des écorces d'agrumes.	97
Tableau 5.1	Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.	101
Tableau 5.2	Quantités adsorbées et taux d'élimination à l'équilibre ($m=0,2\text{g}$ d'écorces d'agrumes calcinées).	102
Tableau 5.3	Paramètres cinétiques relatifs aux deux modèles appliqués.	104
Tableau 5.4	Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10\text{mg/L}$).	106
Tableau 5.5	Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30\text{mg/L}$).	107
Tableau 5.6	Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.	107
Tableau 5.7	Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin-Raduskevich.	109
Tableau 5.8	Conditions opératoires adoptées.	110
Tableau 5.9	Conditions opératoires appliquées.	111
Tableau 5.10	Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur le taux d'élimination.	111
Tableau 5.11	Paramètres thermodynamiques.	112

Liste des tableaux

Tableau 5.12	Conditions opératoires appliquées.	113
Tableau 5.13	Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.	114

Liste des figures

Figure 1.1	Diversité génétique dans la famille des agrumes.	23
Figure 1.2	Production mondiale des principaux groupes d'agrumes commercialisés pour l'année 2012 (FAO, 2014).	23
Figure 1.3	Production des agrumes dans le bassin méditerranéen (FAO, 2014).	24
Figure 1.4	Coupe transversale d'une orange.	28
Figure 1.5	La mandarine, un fruit d'automne.	31
Figure 1.6	Coupes transversale (A) et longitudinale (B) schématiques d'une mandarine.	31
Figure 1.7	Mandarine Satsuma.	33
Figure 1.8	Mandarine Nardocott.	34
Figure 1.9	Mandarine Ponkan.	34
Figure 1.10	La clémentine.	35
Figure 1.11	Structure de base des flavonoïdes (Erdman et al., 2007).	40
Figure 1.12	Représentation schématique des acides hydroxycinnamiques.	42
Figure 1.13	Structure chimique du d-limonène.	43
Figure 2.1	Voies directes et indirectes d'introduction d'antibiotiques dans les eaux souterraines et de surface (Muhammad et al., 2020).	55
Figure 2.2	Effets néfastes sur la santé humaine des traces d'antibiotiques présents dans les différentes matrices environnementales (Muhammad et al., 2020).	58
Figure 2.3	Structure de l'oxytétracycline.	63
Figure 2.4	Oxytétracycline en poudre.	63
Figure 2.5	Différents pK_a de l'oxytétracycline.	64
Figure 2.6	Conséquences pratiques de la réactivité chimique de l'oxytétracycline.	65
Figure 2.7	Action antibactérienne de l'oxytétracycline.	66
Figure 3.1	Différentes étapes de transfert d'un soluté dans un solide poreux.	75
Figure 3.2	Classification des isothermes selon Giles et al. (1960).	79
Figure 3.3	Classification des isothermes selon l'IUPAC (1985).	80
Figure 4.1	Les écorces d'oranges (a) et de mandarines (b) après lavage.	90
Figure 4.2	Séchage à l'air des écorces d'oranges (a) et de mandarines (b).	90
Figure 4.3	Ecorces d'oranges (a) et de mandarines (b) après broyage et tamisage.	91
Figure 4.4	Charbon d'écorces d'agrumes (oranges et mandarines).	91
Figure 4.5	Détermination du pH_{zpc} des écorces d'agrumes à l'état naturel.	95
Figure 4.6	Détermination du pH_{zpc} des écorces d'agrumes à l'état calciné.	95
Figure 5.1	Balayage spectral de la solution à 10mg/L d'oxytétracycline.	99
Figure 5.2	Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.	100
Figure 5.3	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ et 30mg/L ; $V=100\text{mL}$; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; $T=20\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	102
Figure 5.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; $V=100$ mL ; $T=20^\circ\pm 1\text{C}$; $w=500$ tr/min).	103
Figure 5.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; $V=100$ mL; $T=20^\circ\pm 1\text{C}$; $w=500$ tr/min).	103
Figure 5.6	Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L, $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$).	105
Figure 5.7	Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10\text{mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$).	105
Figure 5.8	Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L,	106

Liste des figures

	$m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$.	
Figure 5.9	Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30\text{ mg/L}$, $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$).	106
Figure 5.10	Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact= 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	108
Figure 5.11	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	108
Figure 5.12	Influence de la masse d'écorces d'agrumes calcinées sur le taux d'élimination ($C_0 = 30\text{ mg/L}$; temps de contact = 60 min ; $V=100\text{mL}$; $T=20\pm 1^\circ\text{C}$; $W=500\text{tr/min}$).	110
Figure 5.13	Variation de $\text{Ln } k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30\text{ mg/L}$; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact= 60 min ; $w=500\text{tr/min}$; $V=100\text{ mL}$).	112
Figure 5.14	Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline par les écorces d'agrumes calcinées ($C_0 = 30\text{mg/L}$; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $w = 500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$).	113
Figure 5.15	Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.	114

Symboles

Symbole	Signification	Unité
C_e	La concentration de l'adsorbant à l'équilibre.	mg/L
C_t	La concentration de la solution à l'instant t.	mg/L
Q_e	La quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre.	mg/g
Q_m	La quantité maximale adsorbée nécessaire pour former la monocouche.	mg/g
Q_t	La quantité de l'adsorbant adsorbée à l'instant t.	mg/g
k_L	La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.	L/mg
k_f et n	Les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un adsorbant donné.	$\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$.
B_1	La constante de Temkin liée à la chaleur de sorption.	J/mole
k_t	La constante d'équilibre de l'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.	L/g
R	Constante des gaz parfaits.	J/mole/K
T	Température.	K
Q_m	La capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide.	mg/g
β_{D-R}	La constante d'isotherme de Dubinin–Radushkevich.	mole^2/J^2
ε	Le potentiel de Polanyi.	J/mole
E	Energie moyenne d'adsorption.	kJ/mole
k_1	La constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.	l/min
r	Taux d'élimination.	%
t	Le temps de contact.	min
k_2	La constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption de pseudo second ordre.	g/mg/min
S	La surface spécifique de la particule.	m^2/m^3
A	La dose de l'adsorbant utilisée.	g/cm^3
d_p	Le diamètre de la particule de l'adsorbant.	m
C_0	La concentration initiale de la solution au temps t.	mg/L
D_i	Le coefficient de diffusion intra-particule.	m^2/min
CL_{50}	Concentration létale causant la mortalité de 50% des individus testés.	mg/L
CL_{100}	Concentration létale causant la mortalité de 100% des individus testés.	mg/L
CE_{50}	Concentration avec effet sur 50% des individus testés.	mg/L
CE_{10}	Concentration avec effet sur 10% des individus testés.	mg/L
C_{MEO}	Concentration minimale avec effet observé.	mg/Kg
C_{SEO}	Concentration sans effet observé.	mg/L
ΔH°	La variation de l'enthalpie standard d'adsorption.	J/mole
ΔS°	La variation de l'entropie standard d'adsorption.	J/mole/K
ΔG°	La variation de l'énergie libre.	J/mole
K_d	Le coefficient de distribution de l'adsorption.	sans unité
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale.	nm
H	Taux d'humidité.	%
m_i	La masse de l'adsorbant avant séchage.	g
m_f	La masse de l'adsorbant après séchage.	g
TC	La teneur en cendres.	%
m_{f500}	La masse de l'adsorbant après calcination à 500°C pendant 60 min.	g
ε	La porosité externe.	%
V_{pores}	Le volume vide de l'échantillon.	cm^3

Symboles

V_{total}	Le volume apparent de l'échantillon.	cm^3
ρ	La masse volumique apparente.	g/cm^3
m	La masse de charbon.	g
V	Le volume occupé par le charbon dans une éprouvette.	cm^3
$\rho_{\text{réelle}}$	La masse volumique réelle.	g/cm^3
ρ_M	La masse volumique du méthanol.	g/cm^3
m_0	La masse de charbon dans le pycnomètre.	g
m_M	La masse de méthanol ajouté dans le pycnomètre.	g
V_p	Le volume du pycnomètre.	cm^3
V_M	Le volume de méthanol ajouté dans le pycnomètre.	cm^3
A_{max}	Absorbance maximale.	sans unité
w	Vitesse d'agitation.	tr/min
$Q_{\text{e,exp}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale.	mg/g
$Q_{\text{e,cal}}$	Quantité adsorbée calculée à l'équilibre.	mg/g
K_e	Coefficient de transfert de matière externe.	m/s
K_i	Coefficient de transfert de matière interne.	m^2/s
R^2	Coefficient de corrélation.	sans unité
$Q_{\text{m,exp}}$	Quantité maximale adsorbée expérimentale.	mg/g
$Q_{\text{m,cal}}$	Quantité maximale adsorbée calculée.	mg/g
CS	Solubilité de l'oxytétracycline.	g/L

Abréviations

Abréviation	Signification
ADN	Acide désoxyribonucléique.
ARB	Bactéries Résistantes aux Antibiotiques.
ARG	Gènes de Résistance aux Antibiotiques.
ARN	Acid ribonucléique.
Cal	Calculé.
CMEO	Concentration minimale avec effet observé.
CSEO	Concentration sans effet observé.
D-R	Dubinini-Radushkevich.
Exp	Expérimental.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
OMPC	Outer Membrane Protein C
OMPF	Outer Membrane Protein F.
OMS	Organisation mondiale de la santé.
OTC	Oxytétracycline.
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle.
ROS	Espèces réactives de l'oxygène.
STEP	Station d'épuration.
UVA	Rayon ultra-violet.
Uv	Ultra-violet.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau, composante la plus importante et la plus essentielle de cet univers, joue un rôle vital dans le bon fonctionnement des écosystèmes de la Terre. La satisfaction de la demande de la société en eau douce demeure un défi croissant en raison de la croissance démographique, du développement socio-économique rapide et du changement climatique (Brown et al., 2015; Holland et al., 2015). Au cours des 100 dernières années, la demande humaine en eau a augmenté de près de 8 fois (Veldkamp et al., 2017). En 2019, environ 700 millions de personnes dans 43 pays souffrent de pénurie d'eau et ce nombre devrait atteindre 2,8 milliards de personnes dans 48 pays d'ici 2025 (Choi et al., 2016).

En réponse aux conflits intenses entre la demande et l'approvisionnement en eau, la communauté scientifique s'est penchée sur un large éventail d'options pour répondre aux besoins en cette ressource vitale, non seulement par sa conservation mais aussi, par le contrôle de sa pollution qui joue un rôle essentiel dans la réduction de la pénurie d'eau (Wan et al., 2016).

L'eau est le réceptacle final de bon nombre de nos déchets. Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de composés chimiques dits « polluants émergents » a été mise en évidence dans les différentes matrices de l'environnement. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments notamment les antibiotiques font, depuis tout récemment, l'objet d'une préoccupation environnementale croissante (Halling-Sørensen et al., 1998 ; Jørgensen et Halling-Sørensen, 2000 ; Zuccato et al., 2000 ; Jones et al., 2005). La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du traitement par les stations d'épuration où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés (Heberer, 2002 ; Cargouët et al., 2004 ; Jones et al. 2005). Les produits pharmaceutiques ont certes joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles d'où leur consommation de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire mais, en raison de leur usage inadapté et inconsidéré, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques, l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante. Cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie (Ashelford, 1997 ; Levy, 2002 ; Birkett et Lester, 2003 ; Farre et al., 2008) La prise de conscience des experts scientifiques quant aux risques autour des médicaments qui se manifestent par leurs effets secondaires, leurs toxicités, leurs interactions, etc... a incité

les chercheurs à développer de nouvelles approches pertinentes et innovantes pour l'élimination de ces polluants. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption (Degrémont, 1989). L'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption sur charbon actif. Bien que ce matériau présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique de ces matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels (Derbyshire et al., 2000 ; Reffas, 2010). C'est dans cette optique que nous présentons les résultats d'une étude préliminaire de complément de traitement permettant l'élimination des composés les plus problématiques en termes de présence, de persistance et de nocivité. En ce qui nous concerne, il s'agit de l'élimination de l'antibiotique oxytétracycline et ce, par adsorption sur charbon d'écorces d'agrumes (oranges et mandarines). Le choix de cette technique repose aussi sur l'idée de la valorisation de cet adsorbant naturel abondant dans notre pays et de surcroit beaucoup plus économique que le charbon actif.

Ce travail est structuré en deux parties essentielles :

- ❖ Une première partie qui consiste en une revue bibliographique donnant un aperçu sur :
 - ✓ les caractéristiques des agrumes, leurs valorisations et utilisations,
 - ✓ les médicaments notamment les antibiotiques de la famille des tétracyclines, leur devenir dans l'environnement, leur toxicité ainsi que les techniques appliquées pour la dépollution de ces polluants émergents,
 - ✓ les aspects théoriques de l'adsorption,
- ❖ Une deuxième partie expérimentale qui traite de :
 - ✓ l'activation des écorces d'oranges et de mandarines et leur caractérisation,
 - ✓ l'adsorption, proprement dite, de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges et de mandarines calcinées par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, pH et température).

PARTIE 1 :

Revue Bibliographique

Chapitre 1 :

Les agrumes

1. Les agrumes

1.1 Définition

Les agrumes appartiennent à trois genres botaniques : *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus* (De Rocca Serra et Ollitrault, 1992). Ceux-ci forment avec dix autres genres (*Atalantia*, *Burkillanthus*, *Citropsis*, *Clymenia*, *Eremocitrus*, *Hespertusa*, *Limnocitrus*, *Microcitrus*, *Pleiospermium* et *Severinia*) la sous-tribu des Citrinae (Spiegel-Roy et Goldschmidt, 1996). Cette sous-tribu appartient à la tribu des Citreae, sous-famille des Aurantioideae dans la famille des Rutacées. Le genre *Citrus* renferme la plupart des agrumes cultivés pour leurs fruits ou leurs huiles essentielles. Deux classifications du genre prévalent. Celle de Tanaka (1961) identifie 156 espèces tandis que celle de Swingle et Reece (1967) n'en distingue que 16 espèces. En référence à cette dernière classification, les huit espèces cultivées sont : *C. sinensis* (L) Osb., l'oranger ; *C. aurantium* L., le bigaradier ; *C. reticulata* Blanco, le mandarinier ; *C. paradisi* Macf., le pomelo ; *C. maxima* (Burn) Merr., le pamplemoussier ; *C. limon* (L) Burm., le citronnier ; *C. aurantifolia* (Christm) Swing., le limettier et *C. medica* L., le cédratier. Ces espèces renferment un grand nombre de variétés.

Huit espèces d'importance économique sont réparties dans trois grands groupes en fonction de leurs similarités génétiques. Il s'agit du groupe des orangers et mandariniers, du groupe des pomélos et pamplemoussiers et du groupe des limes et citronniers (Luro et al, 2001). D'autres travaux sur la diversité génétique et la structure des populations des agrumes (Barkley et al., 2006) penchent plutôt en faveur de l'existence de 3 espèces « ancestrales » d'agrumes. Il s'agit du bigaradier (*C. medica*), du pamplemoussier (*C. maxima*) et du mandarinier (*C. reticulata*). Ces espèces seraient à l'origine de nombreuses espèces comptabilisées de nos jours, qui en réalité sont des hybrides issus de croisement entre les premières espèces.

La diversité génétique au sein des agrumes se traduit par une variabilité des caractères morphologiques ou de couleur (figure 1.1), organoleptiques mais aussi des résistances aux facteurs biotiques et abiotiques. En plus de cette variabilité agro-morphologique, les agrumes se caractérisent par une variabilité biochimique et moléculaire souvent utilisée pour étudier les relations phylogéniques entre les différentes espèces (Ollitrault et al., 1994).



Figure 1.1 : Diversité génétique dans la famille des agrumes.

1.2 Production, consommation et exportation des agrumes

Cultivés à très grande échelle, les agrumes sont en tête des productions fruitières dans le monde. En 2012, la production mondiale a dépassé les 131 millions de tonnes (FAO, 2014). Les oranges représentent de loin la plus grosse production d'agrumes avec un pourcentage de 52%. Les petits agrumes occupent le deuxième rang avec une production de 20,6 millions de tonnes, représentant 21% de la production totale d'agrumes. Suivent ensuite les limes et les citrons, les autres agrumes et pour finir les pomelos. Ces derniers occupent la dernière place avec une production de 6,1 millions de tonnes (figure 1.2).

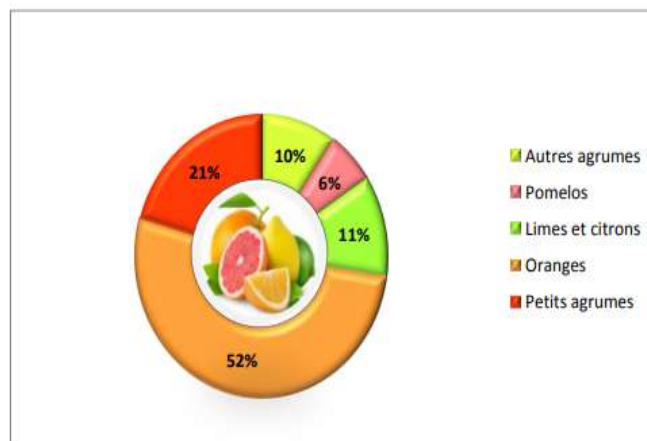


Figure 1.2 : Production mondiale des principaux groupes d'agrumes commercialisés pour l'année 2012 (FAO, 2014).

Bien que les agrumes soient produits dans plus de 140 pays, la Chine, le Brésil, les Etats-Unis et le bassin méditerranéen produisent plus de 64% de la production mondiale (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Principaux pays et zones producteurs d'agrumes en 2012 (FAO, 2014).

Régions de production	Production (Tonnes)	Part dans la production Mondiale (%)
Chine	31 700 000	24,1
Bassin méditerranéen	22 600 263	17,2
Brésil	20 258 500	15,4
Etats Unis	10 619 500	08,1

La figure 1.3 donne un aperçu de la production des agrumes dans le bassin méditerranéen.

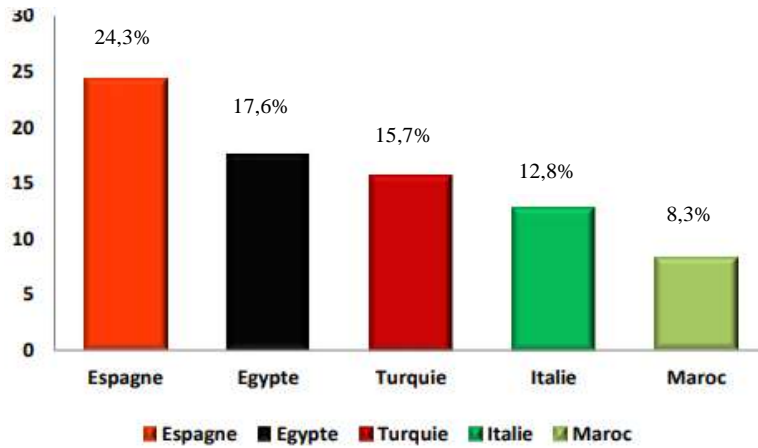


Figure 1.3 : Production des agrumes dans le bassin méditerranéen (FAO, 2014).

Le marché des agrumes frais concerne surtout les oranges. En 2012, la consommation mondiale des fruits frais était supérieure à 50 millions de tonnes. Toutefois, ce marché se caractérise par une forte diversification avec les petits agrumes, les citrons, les limes et les pomelos. La production d'oranges est surtout concentrée en Amérique du sud et en Californie alors que la production de mandarines et de petits fruits est localisée en Chine, au Japon et dans le bassin méditerranéen (National Research Council, 2010).

Les agrumes sont des fruits fortement demandés sur les marchés internationaux. Plus de 7% de la production mondiale, correspondent à des importations. La Russie représente la première destination des agrumes importés avec un pourcentage de 23%. Ce marché est très demandeur en petits fruits. Au second rang, on trouve l'Union Européenne avec un volume de 1 million de tonnes importées en 2012/2013. Pour cette destination les oranges représentent 71% des agrumes importés (MAPM, 2013). En 2011, plus de 60% des exportations d'agrumes frais provenaient de l'hémisphère nord (FAO, 2014). Les pays méditerranéens jouent traditionnellement un rôle prédominant en tant qu'exportateurs d'agrumes frais. La part du bassin méditerranéen dans les exportations représente environ 50% et constitue une ressource financière importante pour ces pays. Les oranges constituent la majeure partie des fruits frais

exportés. L'Afrique du sud est le plus gros exportateur d'oranges avec un total de 1 million de tonnes en 2012 ce qui représente 27% du total des oranges exportées. L'Afrique du Sud avec l'Egypte, l'Espagne, les Etats unis, la Turquie et l'Union Européenne exporte 85% des oranges (Potelwa et al., 2013).

En 2017, la production totale des agrumes en Algérie est estimée annuellement à 13417540 quintaux avec un rendement moyen de 224q/ha. Le verger agrumicole national, s'étend sur une superficie de 67190 ha, l'occupation des superficies est de 49201 ha d'orangers, soit 73,2%, avec la prédominance des variétés précoces (Washington et Thomson Navel) et des variétés tardives (Valencia Late), de 11082 ha de clémentiniers, soit 16,5%, dominée par la clémentine, de 492623 ha de mandariniers, soit 4,0%, constituée principalement de la mandarine commune, de 4193 ha de citronniers, soit 6,2%, constituée de la variété Eureka et de 91 ha de pomélos, soit 0,1% (L'EXPRESS DZ, 2017).

Selon leurs exigences pédoclimatiques, notamment les besoins en eau, les agrumes sont essentiellement localisés au niveau de la plaine de la Mitidja, périmètre de la Mina et Bas Chélif, du périmètre de Habra (Mascara), du périmètre de Bounamoussa (Annaba) et de la plaine Saf Saf (Skikda et Guelma). Pour la même période, la filière agrumiculture algérienne a exporté pour 20304 dollars, dont 52% sont des oranges, soit 10,5 tonnes et 41% de mandarines, soit 5 tonnes. Les pays du Golfe restent les principaux clients de l'Algérie, à leur tête le Qatar, avec 8943 dollars d'exportations, ce qui représente 44% des exportations globales. A titre comparatif, en 2016, le Maroc a exporté pour 361 millions de dollars d'agrumes, la Tunisie pour 11,5 millions de dollars alors que l'Algérie seulement pour 43000 dollars d'agrumes (ALGERIE ECO, 2017).

La consommation d'agrumes par habitant et par an est de 33,3 kg. Elle est dominée par les oranges avec 25,1 kg suivie par les petits fruits (mandarines, clémentines) avec 06 kg, le citron et le lime avec 2,2 kg et enfin, les pomélos et pamplemousse avec 0,06 kg.

Les agrumes constituent un secteur stratégique dans la plupart des pays producteurs jouant ainsi un rôle socio-économique du premier ordre. Sur le plan économique, les agrumes représentent une source importante de recettes pour tous les acteurs de la filière : agriculteurs, industriels, exportateurs... Sur le plan social, le secteur assure l'emploi d'une main d'œuvre importante. Il s'agit donc d'une filière d'importance économique majeure à l'échelle nationale ainsi qu'à l'échelle internationale (Ladanyia, 2008).

1.3 L'orange

1.3.1 Historique

Dans les régions chaudes, l'oranger est principalement cultivé en pleine terre. Il est rarement trouvé dans les forêts. Il est originaire du sud-est asiatique. Les premières traces de l'orange apparaissent en Chine, près de 2200 ans avant notre ère, puis chez les Sumériens et dans l'ancienne Égypte. Bien que des orangeries fleurissent en Afrique du Nord aux II^{ème} et III^{ème} siècles, les Arabes n'introduiront le fruit qu'aux alentours de l'an mille dans le sud de l'Europe. Les navigateurs portugais ont été crédités d'avoir amené des orangers dans la région méditerranéenne vers 1500 après JC. Après identification du fruit orange, il a été rapidement adopté comme fruit comestible. Les Espagnols ont introduit l'orange douce en Amérique du Sud et au Mexique au milieu des années 1500. En Amérique, la culture de l'orange a été répandue par les missionnaires au cours du XVIII^{ème} siècle, de la Floride à l'Arizona et à la Californie, qui sont les principales zones de culture de l'orange en Amérique du Nord (Reuter et al., 1967).

L'introduction de l'oranger en Algérie est ancienne sans qu'il soit possible de la dater avec précision mais le développement des plantations caractérise essentiellement l'époque coloniale. Au moment de l'arrivée des français, Blida était déjà célèbre pour ses «orangeries». Le recensement algérien de 1852 dénombrait 170 hectares d'orangers avec 22330 arbres (Mutin, 1969). Pendant toute la période coloniale, les échanges extérieurs de l'Algérie se caractérisaient par la très grande part prise par le marché français. Plus de 90 % des agrumes étaient écoulés vers la France. Les positions algériennes sur le marché français sont en très nette perte de vitesse. La part de l'Algérie dans les importations françaises ne cesse de se réduire. En 1961-1962, l'Algérie couvrait presque 50 % des besoins français, elle n'en assure que 12% en 1967-1968. Le prix moyen obtenu par les oranges algériennes est le plus bas de tous les concurrents. Au cours de la campagne 1966-1967, le prix moyen à la tonne est de 720 francs pour l'Algérie, 770 pour l'Espagne, 860 pour le Maroc, 1020 pour Israël et 1090 pour la Tunisie. Au cours de cette même campagne, l'Algérie, qui a assuré 16 % du tonnage importé en France, n'a recueilli que 14 % des recettes (Mutin, 1969).

1.3.2 Structure du fruit de l'oranger

Le terme orange est un emprunt au mot arabe *nārang(a)* lui-même emprunté au persan *narang*, de même sens. Ce mot persan est emprunté au mot sanscrit *naranga* qui apparaît vers l'an 100 dans le traité de médecine hindoue «Charaka Samhita», le mot *nar* y signifiant «parfum» (Albrigo et Carter, 1977).

L'oranger, appartenant au genre botanique dénommé *Citrus*, est un arbre au port harmonieux et de croissance rapide. Son aspect est plutôt arrondi ou parfois en colonne. Les branches portent des feuilles de 4 à 10 cm de long de couleur vert sombre. Elles sont ovales, coriaces et finement denticulées. Le pétiole est légèrement ailé. L'oranger peut atteindre une hauteur de 9 à 10 m (bien que les très vieux spécimens aient atteint 15 m). Les fleurs, à 5 pétales blancs recourbés vers l'arrière, sont très odorantes. Le fruit est une baie, appelée hespéride, généralement ronde. Sa coloration et sa grosseur varient sensiblement selon la variété. En effet, il est possible de distinguer l'orange bigarade et l'orange douce. Cette dernière comprend les oranges blondes navels, les oranges blondes, les oranges sanguines et les oranges douces. Le bigaradier possède une écorce verte et rugueuse. La pulpe de ces fruits est acidulée, ce qui lui confère un goût amer. Le bigaradier est utilisé comme porte greffe pour ses nombreuses qualités : résistance à la gommose, compatibilité satisfaisante avec les autres grande variétés, production abondante de fruits de bonne qualité (Haineault, 2011).

L'analyse génétique montre que l'orange douce est un hybride de 25% de pomelo (*Citrus maxima*) et de 75% de mandarine (*Citrus reticulata*) (Xu et al., 2012). Différentes parties composent le fruit (figure 1.4) :

- l'écorce, généralement peu développée, constitue la partie non comestible du fruit. Elle est formée de l'épicarpe et du mésocarpe externe et interne. À maturité du fruit, c'est l'épicarpe qui se colore en orangé,
- la pulpe formée par l'endocarpe est la partie comestible du fruit. Elle est constituée par un ensemble de poils ou vésicules renfermant le jus,
- les pépins proviennent de la fécondation. Chez le clémentinier, l'absence de pépins est fonction des conditions de la pollinisation. Cependant, l'autofécondation est impossible (Barboni, 2006).

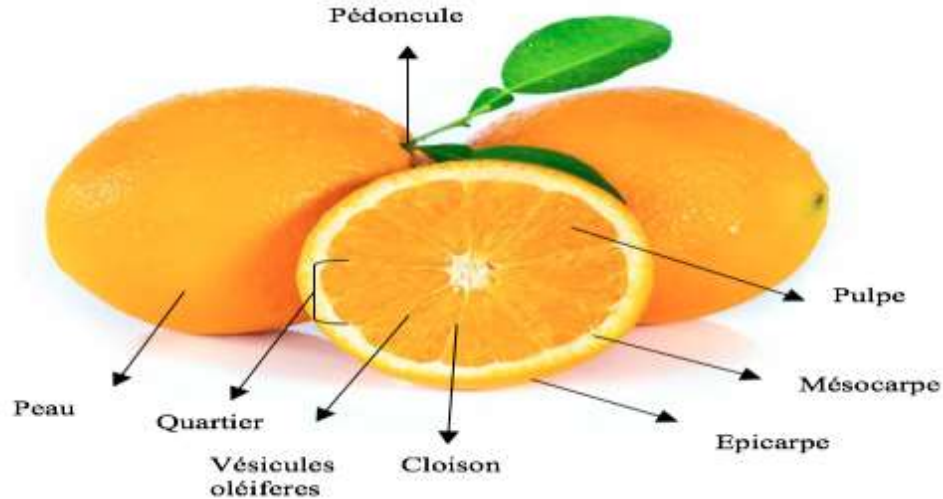


Figure 1.4 : Coupe transversale d'une orange.

1.3.3 Valeur nutritionnelle de l'orange

L'orange a un apport énergétique modéré (49 kcal/100g). Elle est riche en flavonoïdes, composés de la famille des polyphénols. Ces antioxydants puissants agissent en synergie avec la vitamine C et les acides organiques. Un fruit moyen (150 à 180 g net) couvre pratiquement la totalité de l'apport quotidien recommandé en vitamine C (80 mg pour l'adulte). Les flavonoïdes et les composés aromatiques des écorces d'agrumes possèdent en outre une action protectrice vis-à-vis des veines et des capillaires. Ils sont utilisés à cet effet pour fabriquer des médicaments protecteurs des vaisseaux sanguins. Ils ont en outre la capacité d'inhiber le développement des cellules cancéreuses et de réduire le taux de triglycérides dans le sang (Kurowska, 2000). L'orange contient très peu de protides et de lipides. Elle constitue une source de calcium, de cuivre et de vitamines (B1, B5, B9), etc. Les différents caroténoïdes, le bêta-carotène, la lutéine et la zéaxanthine, sont présents en quantité intéressante. Ces substances ont une activité antioxydante avérée (Zaidi et al., 2012). Les tableaux 1.2, 1.3 et 1.4 donnent respectivement un aperçu sur la composition biochimique, sur la teneur en vitamines et en oligoéléments de l'orange.

Tableau 1.2 : Composition biochimique de l'orange pour 100g de fruit.

Énergie (kcal)	49,00
Protéines (g)	0,91
Lipides (g)	0,15
Glucides (g)	12,54
Fibres (g)	2,20
Eau (g)	85,97

Tableau 1.3 : Teneurs en vitamines et assimilés.

Composé	Teneur (µg)
Vitamine A et provitamine A	12,000
Bêta-carotène	87,000
Alpha-carotène	7,000
Bêta-cryptoxanthine	116,000
Folates totaux	34,000
Lutéine et zéaxanthine	129,000
Composé	Teneur (mg)
Thiamine (Vitamine B1)	0,068
Riboflavine (Vitamine B2)	0,051
Niacine (Vitamine B3 ou PP) en équivalent en niacine totale	0,575
Niacine (acide nicotinique)	0,575
Acide pantothénique (Vitamine B5)	0,261
Vitamine B6	0,079
Vitamine C	59,100
Vitamine E (tocophérols)	0,150

Tableau 1.4 : Teneurs en minéraux et oligoéléments.

Composé	Teneur (mg)
Potassium	166,000
Phosphore	23,000
Calcium	43,000
Sodium	1,000
Magnésium	11,000
Fer	0,130
Zinc	0,080
Cuivre	0,039
Manganèse	0,029
Composé	Teneur (µg)
Sélénium	1,000

1.4. La mandarine

1.4.1 Historique

Native du Moyen Orient, la mandarine sera particulièrement cultivée, des siècles durant, au Vietnam, au Japon et surtout en Chine. Son nom serait lié à sa couleur qui rappelle la robe de soie des mandarins. Aujourd'hui encore, elle reste très populaire lors du Nouvel An chinois. Ce petit agrume est arrivé en Europe au XIX^{ème} siècle. En 1805, deux variétés ont été acheminées en Angleterre en provenance de la région chinoise de Canton. De là, la mandarine fut introduite en région méditerranéenne. En 1850, le fruit fut solidement implanté en Italie (Nicolosi, 2007).

Entre 1990 et 2013, la culture de la mandarine, dans le monde, a augmenté d'environ 70%. Pour la saison 2019/2020, au niveau mondial, la production de mandarines est de 31,7 millions de tonnes. Un recul de 1%, par rapport à la saison 2018/2019, a été enregistré, recul dû à la baisse de la production de l'Union Européenne, du Maroc, de la Turquie et des Etats Unis (USDA, 2019).

1.4.2 Structure du fruit de mandarinier

La mandarine a plusieurs appellations dont *Citrus reticulata* Blanco qui a la priorité par rapport à l'appellation *citrus deliciosa* tenor qui est une plante cultivée dans le jardin botanique de Naples (Chevalier, 1947). La mandarine est le fruit du mandarinier, arbre au port érigé et à la cime arrondie. Son feuillage est persistant mais se renouvelle au fur et à mesure de l'apparition de nouvelles pousses. D'une croissance lente, il peut mesurer de 3,5 à 6 mètres de haut s'il est planté en pleine terre. La mandarine est un agrume frais le plus commercialisé, en raison de ses apparences attrayantes et de son goût agréable (Ladaniya, 2008).

La mandarine ressemble à une petite orange légèrement aplatie. Sa taille peut varier de 6,5 à 7,5 cm de diamètre. Sa chair, composée de 9 à 12 quartiers juteux et contenant de nombreux pépins, se cache sous une peau relativement lisse facile à peler, d'une épaisseur moyenne, non adhérente et dans laquelle se trouvent les glandes oléifères remplies d'huiles essentielles. Lors de la récolte, cette peau est de couleur verte et développe la couleur orange pendant la phase de maturation. Ses feuilles, d'un vert soutenu, sont lancéolées, brillantes et persistantes (figure 1.5). Son goût est considéré comme moins acide, plus doux et plus fort que l'orange.



Figure 1.5 : La mandarine, un fruit d'automne.

Tous les fruits des agrumes ont la même structure. Seules la dimension et la forme changent d'une espèce à une autre. Il s'agit d'un point de vue biologique d'une baie charnue (figure 1.6). Le fruit est composé de deux parties : la peau également appelée péricarpe et la pulpe appelée aussi endocarpe. Le péricarpe est composé d'un épicarpe qui correspond au flavédo et d'un mésocarpe qui correspond à l'albédo (Ladanyia, 2008). Le flavédo représente la partie externe colorée (vert, jaune, orange...) contenant les glandes à huiles essentielles. L'albédo quant-à-lui représente la partie interne de la peau composée de tissus spongieux de couleur blanchâtre. Au milieu de l'endocarpe se trouve l'axe central du fruit (columelle) qui est entouré par les segments. Ces derniers sont composés de vésicules à jus nommés aussi sacs à jus (Salunkhe et Kadam, 1995 ; Spiegel-Roy et Goldschmidt, 1996 ; Ladanyia, 2008).

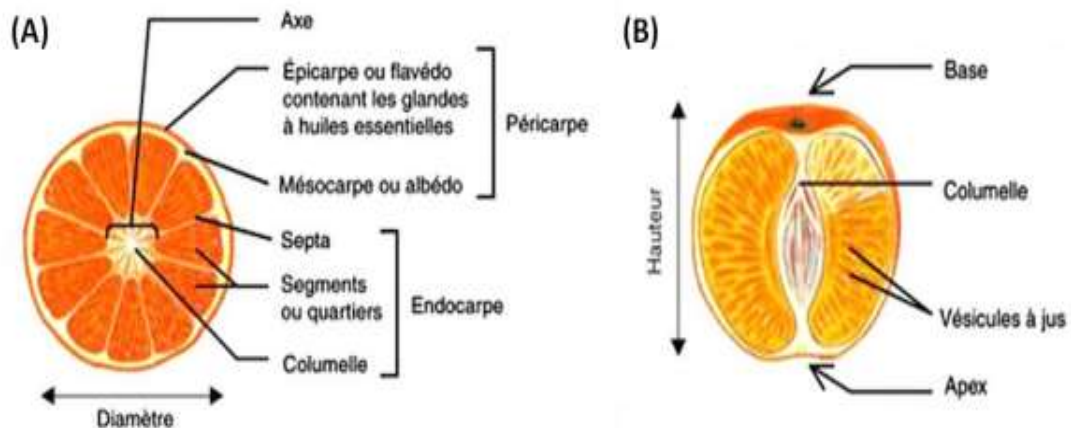


Figure 1.6 : Coupes transversale (A) et longitudinale (B) schématiques d'une mandarine.

La plupart des variétés de mandarines couramment cultivées sont des hybrides. Les premiers exemples de programmes d'amélioration variétale d'agrumes apparaissent en Italie à la fin du XIX^{ème} siècle, lorsque de très graves infections de *Phytophthora* Spp ont détruit tous les mandariniers (*C. deliciosa* Ten.), les orangers (*Citrus sinensis* L. Osbeck) et les citronniers (*C. limon* L. Burm. f.), qui à cette époque, étaient répandus par semis et en Floride lorsqu'un gel causa d'immenses dégâts au secteur des agrumes. Les méthodes habituelles d'amélioration variétale des agrumes, et ainsi d'amélioration variétale des mandarines, sont celles de l'isolement et de la sélection de mutations naturelles ou provoquées, la sélection nucellaire et l'hybridation. Il existe une grande diversité de mandarines communes avec différentes colorations, épaisseurs de pelage, graines, teneurs en jus, caractéristiques organoleptiques et qualité (Goldenberg et al., 2014).

La plupart des mandarines précoces sont de la variété japonaise «satsuma» qui comprend environ 200 cultivars. Les mandarines de pleine saison sont principalement les méditerranéennes, dont la réputée «Nadorcott» et les hybrides tropicaux asiatique «ponkan» appréciés en Inde, au Brésil. La clémentine, quant à elle, est un hybride entre une mandarine et une orange douce, recherchée pour son absence de pépins et au goût plus acidulé. C'est la variété la plus vendue en Europe.

a. Variété Satsuma

La mandarine Satsuma est une mandarine précoce particulière qui nous vient du pays du soleil levant, où elle serait née il y a plus de cinq cents ans. Son nom vient d'une province du Japon. Elle serait née d'un mandarinier particulier qui produit ces fruits-là presque sans pépin, comme les clémentines. Elle est considérée comme précoce parce qu'elle est récoltée, généralement, dès le mois de septembre, deux mois avant les mandarines méditerranéennes. En effet, le mandarinier s'épanouit tellement bien dans les climats chauds où les températures nocturnes baissent peu, que les fruits en question s'obtiennent plus rapidement. La particularité de cette mandarine est de conserver une peau verte même à maturité. C'est d'ailleurs à cela qu'on les reconnaît. Parfois, elles possèdent une base orange. Mais elle ne sera jamais orange comme les oranges habituelles. Et c'est là toute sa singularité. Lorsque l'on coupe en deux la Satsuma, les couleurs sont éclatantes et le contraste saisissant entre le vert de la peau et la chair orange de sa pulpe (figure 1.7), Fauvel (1946).



Figure 1.7 : Mandarine Satsuma.

b. Variété Nadorcott

La variété de mandarinier Nadorcott a été découverte au Maroc et annoncée pour la première fois, en 1990, à l'exposition mondiale des fruits et légumes (MOFEL) qui s'est tenue à Nice en France. La variété Nadorcott est une hybridation naturelle de la variété Murcott (mandarinier x Oranger). C'est une mandarine qui se démarque par sa saveur originale et surprenante grâce à un parfait équilibre entre sucres et acidité. Sa pulpe juteuse et aromatisée, sucrée avec une pointe d'acidité, fond dans la bouche offrant une expérience gustative exceptionnelle. Cette variété séduit par sa belle forme, joliment aplatie, sa peau lisse et sa couleur orange intense (figure 1.8). Son excellente tenue en rayon ainsi que sa disponibilité tardive de mi-janvier à mi-mai en font la star mondiale des easy-peelers (Rachdi et al., 2017). La mandarine Morocco Nadorcott est produite dans des vergers 100% isolés et régulièrement contrôlés. Cet isolement assure l'autostérilité naturelle du fruit en empêchant la pollinisation croisée par d'autres variétés d'agrumes et donc éviter d'avoir des pépins dans les fruits, sans manipulations génétiques. Le Maroc est le seul pays au monde à préserver cette variété 100% naturelle.



Figure 1.8 : Mandarine Nardocott.

c. Variété Ponkan

La variété Ponkan est probablement la mandarine la plus répandue au monde car très cultivée en Chine, en Inde et au Brésil. Le mandarinier est, à maturité, un arbre de taille moyenne et très productif. Ses fruits sont généralement de forme aplatie, avec une peau épaisse et peu adhérente (figure 1.9). Tanaka (1927) a supposé que cette mandarine est originaire d'Inde et qu'en raison de son goût très riche et bien sucré, elle s'est très tôt répandue dans tout l'Orient. En fait, pendant des siècles, elle a été cultivée sous la forme de bosquets de jeunes plants dans des régions très éloignées de l'Inde, notamment dans le district de Coorg au sud, en Assam ainsi qu'au Sikkim voisins dans la partie nord-est de ce pays mais aussi au Népal.

La variété ponkan est l'une des mandarines les plus tropicales. Dans les conditions climatiques tropicales, le fruit atteint une taille et une qualité maximales et ne subit que peu de concurrence de la part des autres mandarines. Dans les régions subtropicales chaudes et arides, cette mandarine s'est toutefois révélée généralement décevante et d'autres variétés sont mieux adaptées et plus populaires.



Figure 1.9 : Mandarine Ponkan.

d. Variété Clémentine

La clémentine est aujourd'hui l'agrumes phare de la zone méditerranéenne où elle naquit vers la fin du XIX^{ème} siècle du côté d'Oran en Algérie. Son histoire commença précisément dans les vergers de l'orphelinat de Misserghin, quand le père Clément (Vincent Rodier) fit, entre 1829-1904, des semis de graines de mandariniers. Quelques années plus tard, parmi les arbres issus de ces semis, son attention fut attirée par les fruits de l'un d'entre eux remarquables par la qualité acidulée et la précocité de maturité. Plus tard, au début du XX^{ème} siècle, en hommage à son découvreur, cet arbre fut nommé Clémentinier et ses fruits clémentines (figure 1.10). Si l'origine maternelle du clémentinier était certifiée en revanche l'identité du pollinisateur fut longtemps méconnue. Grâce aux outils de la biologie moléculaire de la fin du XX^e siècle, l'intrus fut découvert : l'oranger est le parent mâle du clémentinier. Bien que ses parents soient tous deux doués de reproduction non sexuée (polyembryonie), le clémentinier ne produit des graines qu'avec un seul embryon, celui résultant de la fécondation. Comme par ailleurs ses parents sont génétiquement diversifiés, le clémentinier est une combinaison unique des deux géniteurs qu'il est peu probable de reproduire. Par conséquent, la seule manière de préserver le clémentinier et de le multiplier est la pratique du greffage ou une autre technique horticole, le bouturage et le marcottage (Luro, 2015).



Figure 1.10 : La clémentine.

1.4.3 Valeur nutritionnelle de la mandarine

L'apport calorique de la mandarine (clémentine) s'élève à 46 kcal (192 kJ) pour 100 g de fruit frais, ce qui situe ce fruit au niveau de l'abricot, du melon ou de l'orange (fruits moyennement énergétiques). A noter que pour une clémentine (d'un poids net moyen de 45 à 55 g), l'apport énergétique ne dépasse pas 20 à 25 kcal.

Les mandarines, comme les autres agrumes, présentent une teneur en eau élevée (86,9 %), ce qui confère à ce fruit un grand pouvoir désaltérant.

La saveur sucrée de la mandarine est due aux glucides, présents à raison d'environ 10%. Il s'agit essentiellement de saccharose (70% des glucides totaux), le reste étant constitué en parties égales par du fructose et du glucose. D'autres substances de nature glucidique ont été identifiées. Il s'agit des composés aromatiques très typés et caractéristiques des agrumes (hespérosides, naringosides).

Les acides organiques (en très grande majorité de l'acide citrique, avec de petites quantités d'acide malique) sont plus ou moins abondants selon les variétés, mais leur teneur est généralement comprise entre 0,6% et 1%. Ils sont moins abondants que dans les autres agrumes (orange : 1,2% ; pomelo : 1,9% ; citron : 5%). De ce fait, l'équilibre sucres/acides organiques est relativement élevé, ce qui confère à la mandarine une saveur plus douce que celle des autres agrumes. Les autres substances, comme les protéides (0,7%) et les lipides (0,2%) jouent un rôle essentiel pour la vie de ce fruit (constitution des noyaux cellulaires, participation aux structures membranaires), mais n'ont pas de réelle importance sur le plan nutritionnel (Dhuique-Mayer et al., 2005).

La richesse en vitamine C constitue une des caractéristiques les plus intéressantes de la mandarine, qui fait partie des fruits qui en renferment le plus : le taux moyen de vitamine C atteint 41 mg pour 100 g de fruit (il peut varier entre 20 et 62 mg). Dans cet agrume, la vitamine C est accompagnée de différents pigments (dérivés flavonoïques, anthocyaniques et xanthophylles) possédant une activité "vitamine P". Ces pigments renforcent et potentialisent l'action de la vitamine C, en particulier en ce qui concerne la protection vasculaire. En effet, ils sont capables d'augmenter la résistance des capillaires sanguins (Dhuique-Mayer et al., 2005 ; Kato, 2012 ; Rodrigo et al., 2013).

Les autres vitamines sont nombreuses et présentes à des taux non négligeables pour des fruits frais :

- 0,30 mg pour la provitamine A,
- 0,55 mg pour la vitamine E,
- et pour les vitamines du groupe B, des teneurs variant entre 1 µg pour la vitamine B8 (biotine) ou 26 µg pour la vitamine B9 (acide folique), et 0,3 mg pour la vitamine B3 (ou nicotinamide).

Des substances minérales et des oligo-éléments ont aussi été identifiés dans la mandarine. Le tableau 1.5 donne les teneurs des principaux sels minéraux et oligo-éléments présents dans la pulpe de *C. reticulata* Blanco ponkan (Goldenberg et al., 2014 ; Barros et al., 2012).

Tableau 1.5 : Teneurs en sels minéraux et en oligo-éléments dans la variété ponkan.

Elément	Teneur dans la pulpe (mg/100 g de poids frais)
Ca	16,0 ± 0,6
K	140,5 ± 6,9
Na	2,9 ± 0,1
Mg	9,4 ± 0,40
Elément	Teneur dans la pulpe (µg/100 g de poids frais)
Fe	156,5 ± 4,1
Cu	48,9 ± 2,5
Mn	46,3 ± 1,5
Zn	69,5 ± 3,4

Les fibres sont moyennement abondantes (1,4 g pour 100 g). Pour l'essentiel, ce sont des celluloses et hémi-celluloses assez tendres, constitutives des parois cellulaires du fruit.

Le parfum si caractéristique de la mandarine est dû notamment à des essences et huiles essentielles que renferment de petites "poches" (appareils sécréteurs) présentes dans l'écorce du fruit. Il suffit de presser légèrement cette écorce pour projeter dans l'atmosphère ces substances fortement odorantes.

Les composés aromatiques nombreux de la mandarine, de nature chimique différente, sont constitués de mélanges complexes, comprenant des terpènes très abondants (tels les limonènes (C₁₀H₁₆)), des aldéhydes (comme le citral : C₁₀H₁₆O), des esters, des bétérosides (naringosides, citroflavonoïdes, hespérosides...). Ils contribuent à donner à cet agrume son parfum et sa saveur caractéristiques.

1.5 Ecorces d'oranges et de mandarines

L'industrie de transformation et la consommation des agrumes génèrent de gigantesques masses de sous-produits tels que les écorces, les pulpes et les pépins qui représentent 45 à 60% du fruit entier. Ces sous-produits non traités sont souvent rejetés tels quels dans la nature et constituent, de ce fait, une source de pollution environnementale. Les écorces d'oranges et de mandarines constituent pourtant un gisement riche en ingrédients nutritionnels (eau, protéines, sucres et minéraux) et en ingrédients fonctionnels (huiles essentielles, fibres, caroténoïdes, vitamine C, composés phénoliques notamment les flavonoïdes) ce qui en fait des produits à haute valeur ajoutée (Goulas et al., 2012). Ressources abondantes et localement disponibles à faible coût, elles sont utilisées comme mélasse pour l'alimentation des animaux, pour la production de carburants (Kumar et al., 2011; Ledesma-Escobar et Luque De Castro,

2014) mais aussi pour diverses applications ayant trait à la décontamination d'eaux polluées par les métaux, les colorants et les polluants de type émergent (cas de notre étude).

1.5.1 Composition des écorces d'oranges et de mandarines

La composition chimique des écorces d'agrumes est sujette à des variations sous l'influence de divers facteurs et notamment la variété. De plus, dans une même variété, la teneur en divers composés dépend des facteurs climatiques et environnementaux. Le tableau 1.6 présente la composition chimique globale des écorces d'oranges et de mandarines, exprimée en g pour 100g de base sèche (bs).

Tableau 1.6 : Composition chimique globale des écorces d'oranges et de mandarines.

Composé	Oranges Concentration (g/100g bs)	Références	Mandarines Concentration (g/100g bs)	Références
Eau	2,97	Kammoun-Bejar et al. (2011)	3,79	Ghanem et al. (2012)
	3,14	Ghanem et al. (2012)		
Lipides	0,95	Kammoun-Bejar et al. (2011)	1,57	Marin et al. (2007)
	4,00	Marin et al. (2007)	2,97	Ghanem et al. (2012)
Protéines	1,79	Ghanem et al. (2012)	2,16	Magda et al. (2016)
	7,90	Grigelmo-Miguel et Martin-Belloso. (1999)	8,55	Ghanem et al. (2012)
Glucides	15,01	Ghanem et al. (2012)	8,50	Marin et al. (2007)
	46,60	Kammoun-Bejar et al. (2011)	18,27	Ghanem et al. (2012)
Minéraux	2,56	Marin et al. (2007)	3,96	Ghanem et al. (2012)
	3,31	Kammoun-Bejar et al. (2011)	4,06	Marin et al. (2007)
Fibres	13,90	Gorinstein et al. (2001)	7,14	Magda et al. (2016)
	42,13	Kammoun-Bejar et al. (2011)	27,89	Ghanem et al. (2012)
Caroténoïdes totaux	0,04	Wang et al. (2008)	0,20	Wang et al. (2008)
Phénols totaux	0,96	Kammoun-Bejar et al. (2011)	2,91	Ghanem et al. (2012)
	0,67	Magda et al. (2016)	0,78	Magda et al. (2016)
Huiles essentielles	0,60	Espiard. (2002)	-	-
Vitamine C	0,15	Barros et al. (2012)	0,28	Barros et al. (2012)
	1,15	Goulas et al. (2012)		

La couleur verte des oranges et mandarines immatures est due aux chlorophylles. Au cours de la maturité, la couleur de l'épiderme ou flavédo vire du vert au jaune orangé. Ainsi, la couleur des écorces et de la pulpe de la plupart de ces agrumes matures est due aux pigments caroténoïdes. Une alimentation riche en caroténoïdes peut diminuer le risque du cancer, la dégénérescence musculaire, les dommages de la peau induits par les brûlures du soleil et les maladies cardiovasculaires (Aust et al., 2001 ; Wang et al., 2008). Le tableau 1.7 présente les teneurs en caroténoïdes des écorces d'oranges et de mandarines.

Tableau 1.7 : Teneurs ($\mu\text{g/gbs}$) en caroténoïdes des écorces d'oranges et de mandarines.

Composé	Teneur	
	Orange	Mandarine
Lutéine	29,30	7,75
Zéaxanthine	27,70	6,46
β -cryptoxanthine	0,76	30,50
β -carotène	50,30	69,20

Les écorces de ces agrumes sont riches en huiles essentielles. Ces dernières, localisées dans des glandes situées dans le flavédo, peuvent être extraites à froid, par distillation à la vapeur, par hydrodistillation ou encore par l'emploi de solvants organiques. Le tableau 1.8 donne la composition en huiles essentielles des écorces d'oranges et de mandarines (Huet, 1991 ; Hosni et al., 2010).

Tableau 1.8 : Composition en huiles essentielles des écorces d'oranges et de mandarines.

Substances aromatiques	% en Huiles Essentielles	
	Orange	Mandarine
Monoterpènes		
α -pinène	0,21 - 0,45	0,61
β -pinène	0,04 - 1,82	1,55
Sabinène	0,10 - 0,60	0,34
Myrcène	0,03 - 2,00	0,03
Limonène	94,88 - 97,30	92,60
Terpinène	0,02 - 0,22	3,39
Terpinolène	< 0,10	0,15
Sesquiterpènes		
Valencène	0,09 - 0,20	-
α -copaène	0,01 - 0,05	0,03
β -elemène	0,01 - 0,06	-
Composés carbonylés		
β -sinensal	< 0,10	-
Nootkatone	0,18 - 0,60	-
Décanal	0,10 - 0,20	-
Nonanal		
Alcools		
Linalol	0,04 - 1,00	0,31
α -terpinéol	0,02 - 0,50	-
Terpinène-1-ol-4	0,01 - 0,20	-
Esters		
Acétate de néryle	< 0,10	-
Acétate de géranyle	< 0,10	-

Il ressort du tableau 1.8 que le limonène est le composé majoritaire.

Les écorces d'oranges et de mandarines sont riches en fibres surtout en fibres hydrosolubles (pectines) mais aussi en minéraux. Les tableaux 1.9 et 1.10 mettent respectivement en évidence les teneurs en fibres et en minéraux de ces sous-produits issus de ces agrumes.

Tableau 1.9 : Composition en fibres des écorces d'oranges et de mandarines (Wang et al., 2008 ; Marin et al., 2007).

Classes des fibres	Teneur (% bs)	
	Orange	Mandarine
Pectine	0,22 - 23,02	2,58 - 3,73
Lignine	7,52	13,54
Cellulose	37,08	30,53
Hémicellulose	11,04	11,04

Tableau 1.10 : Composition en minéraux des écorces d'agrumes (Kammoun-Bejar et al., 2011 ; Ghanem et al., 2012 ; Xu et al., 2008).

Minéraux	Teneur (mg/100g bs)	
	Orange Thompson	Mandarine
Potassium	816,24	641,00 – 831,00
Sodium	148,28	-
Calcium	485,73	363,00 - 584,00
Magnésium	111,09	63,00 - 104,00
Zinc	1,43	0,42 - 2,82
Cuivre	1,58	0,31 - 2,26
Fer	7,96	2,67 - 9,38

Les écorces d'oranges et de mandarines sont riches en composés phénoliques, essentiellement des flavonoïdes qui sont caractérisés par leurs activités antioxydante, thérapeutique, antivirale, antifongique et antibactérienne (Huang et al., 2010 ; Ma et al., 2009). Ces antioxydants naturels ont ainsi été utilisés comme conservateurs d'aliments mais aussi comme conservateurs dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques (Ramful et al., 2010). Il existe principalement deux classes de composés phénoliques dans les écorces de ces fruits : les flavonoïdes et les acides phénoliques. C'est la couche externe des écorces d'oranges et de mandarines, le flavédo, qui a prêté son nom aux flavonoïdes.

- Flavonoïdes

Ce sont des composés phénoliques de faible poids moléculaire possédant un squelette carboné en C₆-C₃-C₆. Ils sont constitués d'un squelette à 15 atomes de carbone formant 2 noyaux aromatiques (A et B) et un hétérocycle (C) à oxygène (figure 1.11) dont la nature définit l'appartenance du flavonoïde à un groupe déterminé (Erdman et al., 2007 ; Ignat et al., 2011).

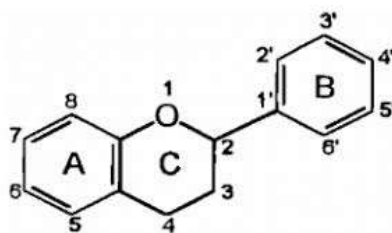


Figure 1.11 : Structure de base des flavonoïdes (Erdman et al., 2007).

Les principaux groupes de flavonoïdes présents dans les écorces d'oranges et de mandarines sont les flavanones, les flavones et les flavonols. Chaque groupe comprend lui-même de nombreux composés qui diffèrent selon le degré d'hydroxylation et de glycosylation.

✓ Les flavanones

Ils sont rarement présents dans les fruits exceptés dans les agrumes où on les retrouve en grande quantité, concentrées dans les écorces (Tomas-Barberan et Clifford, 2000). Les flavanones les plus abondantes sont la naringine (pour l'orange), la nobiletine et la narirutine (pour la mandarine) et l'hésperidine (pour l'orange et la mandarine), tableau 1.11.

Tableau 1.11 : Teneurs en flavonoïdes des écorces d'oranges et de mandarines.

Composé	Teneur (mg/g bs)	
	Orange	Mandarine
Néoériocitrine	0,38	-
Hésperidine	29,50	58,40
Néohésperidine	0,66	0,11
Narirutine	0,03	13,20
Naringine	1,10	0,65
Nobiletine	-	14,05
Tangéretine	-	7,99
Sinensétine	0,22	0,29

✓ Les flavones

Les écorces d'agrumes en général contiennent des flavones polyméthoxylées rares dans d'autres espèces telles que la sinensétine (0,08 à 0,29 mg/g bs), la nobiletine (0,2 à 14,05 mg/g bs), la tangéretine (0,16 à 7,99 mg/g bs) et l'hepta méthoxyflavone (Toledo-Guillén et al., 2010 ; Li et al., 2012). Les flavones glycosylées telles que la diosmine, la rhoifoline, l'isorhoifoline, la lutéoline sont présentes mais en faibles quantités dans les écorces d'oranges.

✓ Les flavonols

Les flavonols (quercétine, rutine, myricétine, kaempférol) et les anthocyanes sont présents en très faibles quantités dans les écorces d'agrumes. La quercétine et le kaempférol sont les flavonols les plus fréquemment trouvés dans les écorces d'agrumes. Les anthocyanes sont d'une importance mineure dans les agrumes et sont connus seulement en tant que constituants des oranges sanguines (Cheynier et al., 2006 ; Zhang, 2007).

- Acides phénoliques

Dans les écorces d'agrumes, les acides phénoliques sont principalement représentés par les acides hydroxycinnamiques et les acides hydroxybenzoïques, ces derniers étant peu répandus.

Les acides hydroxycinnamiques sont des dérivés phytochimiques de l'acide cinnamique. Ils sont constitués d'un noyau phénolique de type C₆-C₃ (figure 1.12). Le tableau 1.12 présente les teneurs en acides hydroxycinnamiques des écorces d'oranges et de mandarines.

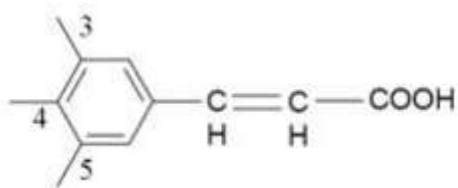


Figure 1.12 : Représentation schématique des acides hydroxycinnamiques.

Tableau 1.12 : Teneurs en acides hydroxycinnamiques des écorces d'oranges et de mandarines (Wang et al., 2008).

Composé	Acide caféique (µg/g bs)	Acide p-coumarique (µg/g bs)	Acide férulique (µg/g bs)	Acide sinapique (µg/g bs)
Orange	12,60 ± 1,21	229,10 ± 1,21	45,30 ± 0,40	44,90 ± 1,62
Mandarine	3,06 ± 0,03	346,00 ± 2,45	150 ± 4,89	94,20 ± 1,22

1.5.2 Utilisation des écorces d'agrumes

Il faut remarquer au préalable que deux raisons principales militent en faveur de l'utilisation industrielle des déchets d'agrumes :

- la matière première est abondante et en rapport direct avec l'importance de l'usine qui traite les agrumes pour en retirer le jus ou la pulpe. Contrairement à ce que l'on observe dans beaucoup d'industries alimentaires, les déchets constitués par les fruits rejetés au triage et surtout les écorces forment une masse considérable puisqu'elle représente, en gros, les deux tiers du tonnage des fruits à l'arrivée ; c'est donc par milliers de tonnes que ces déchets sortent des ateliers d'extraction de jus ou de pulpe.

- l'accumulation de produits putrescibles constitue un danger pour l'environnement, souvent sanctionné par des interdictions et des amendes, ou l'obligation onéreuse de les faire disparaître. En effet, on peut constater que chaque année, en Afrique du Nord, plusieurs milliers de tonnes de déchets d'agrumes sont déversés à la mer, dans les cours d'eau ou laissés à pourrir au soleil (Dupaigne et Capo-Canellas, 1962).

Ces deux constatations impliquent que le problème de l'utilisation des déchets, si possible par une valorisation, donne lieu à beaucoup d'essais et parfois à des réalisations rentables.

Que peut-on faire avec les écorces d'agrumes débarrassées de leur pulpe ?

Il est vrai que l'utilisation des écorces d'agrumes n'est pas un fait nouveau. Elles entrent dans la composition de vieilles recettes culinaires et l'on prépare toujours des écorces confites, en saumure, ou conservées par l'anhydride sulfureux, pour l'industrie alimentaire.

Il n'est guère possible de décrire ici toutes ces préparations et l'on se bornera à l'étude de celles qui présentent un intérêt certain : huiles essentielles, pectines, aliment pour le bétail, pâtes d'oranges, flavonoïdes, biomasse, biocarburants, biosorbants.

a. Les huiles essentielles

Les agrumes contiennent des huiles essentielles, qui sont largement utilisées dans l'industrie alimentaire comme arômes. Les huiles essentielles de zeste d'agrumes sont contenues dans les cellules ou glandes de la partie colorée de l'épiderme du fruit appelée flavedo ; l'essence sous pression jaillit dès que la fine couche de l'épiderme qui recouvre les glandes est lésée. Les organes contiennent de 3 à 7 pour mille d'essence suivant leur degré de maturité. Les zestes d'oranges contiennent généralement plus de 5 kg d'huile pour 1000 kg d'oranges et environ 90% de celle-ci est du d-limonène (Braddock et al., 1986), un hydrocarbure, classé comme un terpène cyclique (figure 1.13). C'est un liquide incolore à température ambiante avec une odeur d'orange extrêmement forte. En tant que principal constituant odorant des agrumes (famille des plantes Rutaceae), le d-limonène est utilisé dans la fabrication d'aliments et de médicaments comme agent aromatisant. Il a également de nombreuses applications dans l'industrie chimique, les cosmétiques et les produits ménagers (Smyth et Lambert, 1998). Le processus d'extraction du d-limonène de la peau d'orange est relativement simple et bien établi. Il peut être retiré de la peau par pression à froid, distillation à la vapeur ou extraction au solvant, généralement avec de l'hexane ou du dioxyde de carbone (Hull et al., 1953).

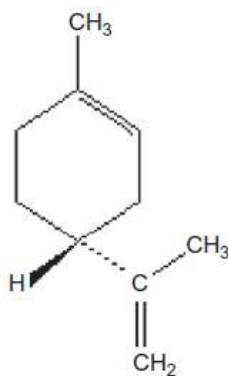


Figure 1.13 : Structure chimique du d-limonène.

b. Les Pectines

La pectine, hétéro-polysaccharide structurel, est exploitée dans l'industrie alimentaire comme agent gélifiant. Il est également utilisé dans les garnitures, les bonbons, comme stabilisant dans les jus de fruits et les boissons lactées. Les écorces d'oranges et de mandarines contiennent des quantités appréciables de pectine et c'est donc une source importante de ce produit de grande valeur. Il existe des procédures d'extraction bien établies pour extraire et récupérer la pectine de la peau d'orange ou de mandarines. L'extraction des pectines comportent plusieurs stades (Ma et al., 1993). En premier lieu, les écorces finement découpées sont lavées à l'eau froide pour les débarrasser des matières colorantes, des glucosides amers, des sucres et des acides résiduels. Le traitement à l'eau froide, qui comporte en réalité plusieurs lavages, peut être remplacé par un traitement à l'alcool qui, plus efficace, coûte plus cher. Les écorces sont ensuite plongées dans un bain d'eau bouillante dont le pH est abaissé à 2 par adjonction d'acide chlorhydrique ou sulfurique. A cette température élevée, les enzymes pectiques sont inactivées et les protopectines transformées en pectines solubles. L'opération doit être menée soigneusement car il faut éviter la dégradation des pectines. Aussi opère-t-on souvent en plusieurs extractions dans des conditions d'acidité et de température plus douces. Dans les conditions optimales, un rendement en pectine de 13,24% peut être atteint. De plus, la matière solide laissée après hydrolyse acide peut être exploitée ultérieurement pour fabriquer du charbon actif.

c. Les aliments pour le bétail

La transformation des écorces d'agrumes en aliments pour le bétail, couramment pratiquée dans les pays producteurs, présente des perspectives séduisantes. Elle utilise la totalité des calottes qui représentent environ 55 % du tonnage des fruits traités. Cette voie d'utilisation des écorces d'agrumes permet l'élimination des foyers d'infection constitués par les déchets et fournit ainsi un aliment appréciable pour les bovins dont elle permet l'élevage. La façon la plus répandue de conserver les écorces consiste à les sécher. Elles peuvent ainsi être distribuées selon les besoins et transportées loin du lieu de fabrication.

Les écorces fraîches contiennent 80 à 85% d'humidité. Leur séchage exigerait une quantité considérable de calories si l'on ne procédait pas à un traitement préalable qui a pour résultat de les débarrasser de la moitié de leur eau. Ainsi, le mélange écorces, pulpe et graines est fragmenté et arrosé d'un lait de chaux à raison de 0,3 à 0,6 % de chaux (USDA, 1956). Le mélange prend une teinte jaune d'or et sa texture physique se modifie. Les pectines transformées en pectate de calcium perdent leurs propriétés de rétention vis-à-vis de l'eau. Par

phénomène de synérèse, la masse perd son eau de constitution et il devient facile de s'en débarrasser, soit par simple écoulement, soit, ce qui est plus rapide, par pressurage. Le gâteau de presse contient encore 70 à 75 % d'eau qui doivent être éliminés par séchage. A cet effet, on utilise souvent des fours cylindriques, horizontaux, rotatifs, à air pulsé, chauffés directement par un brûleur à mazout. La température de l'air peut atteindre 100 à 110°C. Avec 8 à 12 tonnes d'écorces fraîches, on obtient 1 tonne d'écorces séchées. Les eaux de presse se prêtent à des usages divers. Elles peuvent être concentrées en mélasses, servir de substrat à la culture de levures *Torula* riches en vitamines et en protéines, être transformées en alcool industriel ou en acide lactique. Cependant, ces transformations ne sont rentables que dans certaines conditions et en général, les usines traitant moins de 30000 tonnes/an d'agrumes ne conservent pas les eaux de presse.

d. Les pâtes d'oranges

La pâte d'orange est une excellente base naturelle pour parfumer et colorer les produits alimentaires. Sa richesse en pectines assure une turbidité stable dans les boissons rafraîchissantes et les sirops à l'orange. Elle contient en proportion non négligeable des substances bénéfiques pour l'organisme comme l'acide ascorbique et les flavonoïdes. Le marché des pâtes d'oranges est limité mais régulier et en progression (López et al., 2010).

e. Les flavonoïdes

Les propriétés pharmacodynamiques des flavonoïdes des agrumes sont connues depuis les travaux de Gyorgyi en 1936, travaux qui avaient mis en évidence l'action de la «citrine» (mélange d'héspéridine et d'ériodictine) sur la perméabilité des capillaires. En effet, une action vitaminique P (ou perméabilité capillaire) a été attribuée à la citrine. Les industriels connaissent bien l'héspéridine, car fréquemment elle cristallise dans les concentrateurs de jus d'agrumes, dans les canalisations et peut être une source de perturbations dans la circulation des jus. La plupart des procédés font appel à une extraction alcaline des écorces d'agrumes finement broyées. On peut aussi traiter les peaux d'agrumes broyées par du méthanol à chaud, filtrer et laisser précipiter l'héspéridine. Le glucoside ayant cristallisé peut ensuite être purifié par du méthanol dans un extracteur Soxhlet ou encore par recristallisation dans une solution aqueuse de formamide.

f. L'épandage et le compostage

Les résidus de fruits peuvent être utilisés directement comme fertilisants par épandage mais il est nécessaire de remarquer que si cette pratique n'est pas suffisamment contrôlée elle peut entraîner certains risques liés à un excès d'éléments minéraux qui peut provoquer :

- de fortes perturbations de la flore présente,
- un déséquilibre des minéraux présents dans le sol,
- une accumulation des minéraux et des métaux lourds dans le sol,
- des fuites de ces minéraux vers les milieux aqueux.

Le matériel végétal utilisé pour compostage doit être soumis à une étape préliminaire de réduction du contenu d'eau (de 80-90% jusqu'à 50-60%) par pressage ou par séchage naturel. La neutralisation du pH qui est, en général, acide est également nécessaire (Schaub et Leonard, 1996). Le compostage permet la réduction du volume de sous-produits organiques à hauteur de 40%. De plus, les températures atteintes (40-70°C) tuent la plupart des éléments pathogènes. Guerrero et al. (1995) ont montré que l'incorporation de compost dans un sol, à un taux de 2,4 et 8 kg/m², a amélioré la croissance des agrumes jusqu'à 25% et ce, par rapport aux groupes témoins d'arbres plantés dans un sol non modifié.

g. La biomasse et les agro- carburants

g.1 La biomasse

Certains types de microorganismes, en particulier, les levures, peuvent utiliser les sucres solubles et les acides organiques pour produire de la biomasse ayant un contenu élevé en protéines. Les levures sont des microorganismes communs qui se développent facilement sur des résidus végétaux. Par exemple, les résidus issus de la valorisation des agrumes sont souvent colonisés par des levures mésophiles dont la température optimale de développement est située autour de 25-40°C (Koller, 2009). Srilatha et al. (1995) ont proposé l'inoculation des levures ou des champignons pour la réduction du contenu en acides organiques de résidus d'oranges avant le traitement aérobie. Les levures *Candida* utilisées ont été sélectionnées pour être cultivées dans les effluents concentrés de l'industrie de valorisation de fruits après traitements acidogènes anaérobies (Elmaleh et al., 1999).

g.2 Les agro-carburants

De nos jours 80% des combustibles utilisés sont d'origine fossile et plus de 50% ont comme destination le transport. Les combustibles fossiles sont épuisables et contribuent à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre ce qui entraîne des effets négatifs

incluant les changements climatiques, le recul des glaciers, l'élévation du niveau de la mer, la perte en biodiversité, etc. Ces facteurs conduisent à rechercher de nouvelles sources d'énergie alternative dont les agro combustibles. Ceux-ci peuvent être classés selon différents critères. Une des classifications existantes les divise en primaires et secondaires. Ceux primaires sont utilisés pour chauffage, pour la production d'électricité alors que ceux secondaires (obtenus par la valorisation de la biomasse par exemple l'éthanol, le biodiesel etc.) peuvent être utilisés dans différents processus industriels et selon les matières premières et la technologie d'obtention se classent en agro combustibles de première, deuxième et troisième génération (Grigoraş, 2012).

- L'éthanol

Ce composé a de nombreuses applications en tant que solvant, parfum, arôme et médicament et a une longue histoire d'applications en tant que carburant pour le chauffage. Une deuxième génération de bioéthanol se concentre sur la conversion de la cellulose, en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût et de sa production respectueuse de l'environnement. De nombreux cycles de production et d'utilisation d'énergie basés sur la biomasse cellulosique ont des émissions de gaz à effet de serre quasi nulles sur la base du cycle de vie (Lynd et al., 2005). La peau d'orange s'est avérée être une bonne source pour la production d'éthanol, un processus qui se produit via une étape d'hydrolyse enzymatique et fermentation ultérieure par *Saccharomyces cerevisiae* (Wilkins et al., 2007).

- Le biogaz

Plusieurs études ont été réalisées sur la génération du méthane utilisant la fermentation anaérobie des résidus végétaux. L'effet de la température sur la digestion de ces résidus a été exploré dans des conditions psychrophiles (20°C), mésophiles (35°C) et thermophiles (55°C) en réacteurs tubulaires conduisant à un rendement élevé en biogaz. La fermentation d'un mélange de résidus d'oranges, de mandarines, d'ananas et de mangues a conduit à 0,6 m³ biogaz/kg charge de solide volatil après une rétention hydraulique de 20 jours. Par digestion anaérobie de résidus végétaux en utilisant des réacteurs thermophiles avec liquéfaction en deux étapes et filtre anaérobie mésophile, 420L de méthane/kg solide volatil ont été obtenus. Les résultats ont montré, qu'à pH=6,5, la liquéfaction, l'acidogène thermophile et mésophile ont été maximales dans la production du méthane (Vijayaraghavan et al., 2007).

h. Les biosorbants pour le traitement des eaux résiduelles

Les méthodes conventionnelles utilisées pour le traitement des eaux résiduelles contenant colorants, composés aromatiques, métaux lourds, produits pharmaceutiques, etc. sont

principalement la coagulation, la floculation, l'osmose inverse (Paul et Ohlrogge, 1998), la précipitation chimique, les réactions d'oxydoréduction, le traitement électrochimique, la filtration par membranes ou par résines échangeuses d'ions. Ces méthodes sont généralement chères et parfois inefficaces surtout pour des volumes importants d'eaux résiduelles ayant des concentrations relativement réduites en composés polluants (Schiewer et Patil, 2008). Par conséquent les méthodes d'obtention de bio-adsorbants ayant une fonctionnalité améliorée sont toujours en cours de développement. Elles impliquent soit l'utilisation du contenu en composés adsorbants de diverses matières premières soit l'augmentation de la capacité d'adsorption (Laufenberg et al., 2003). En effet, ces bio-adsorbants peuvent être utilisés non traités, mais dans certains cas, des procédés de prétraitement physique et chimique, tels que le chauffage ou le traitement avec des produits chimiques hydrolysants, sont nécessaires.

Les études sur les propriétés d'adsorption des bio-adsorbants alternatifs à faible coût visent principalement à éliminer les polluants problématiques des eaux usées industrielles, en particulier les colorants des eaux usées textiles, les métaux lourds provenant de la galvanoplastie des eaux usées mais, il faut le dire très peu d'études font cas de l'élimination de polluants émergents de type pharmaceutique ce qui dénote de l'originalité de ce travail de recherche.

Munagapati et Kim (2016) ont valorisé les écorces d'oranges par leur mise en contact avec un colorant anionique, le rouge Congo. L'étude a montré, qu'à un pH de 3, la capacité maximale d'adsorption en monocouche de ce colorant était de 163 mg/g.

Ces agrumes ont aussi été testés sur une large gamme de polluants notamment le plomb, le cadmium, le cuivre et le nickel. Pour ce faire, les écorces ont été greffées avec de l'acide polyacrylique et les résultats obtenus ont montré que les capacités d'adsorption pour Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} sont respectivement 4,2 ; 4,6 ; 6,5 et 16,55 fois plus élevées que les écorces d'agrumes non traitées (Feng et al., 2011).

Djilani et al. (2012) ont démontré que les résidus de peaux d'oranges peuvent être employés comme matières premières pour produire des charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs : o-nitrophénol et p-nitrotoluène. Les taux d'élimination de ces composés avoisinent les 70 à 90%, respectivement.

Ait Amer Meziane (2015) a mis en évidence un taux d'élimination maximal d'un polluant pharmaceutique, l'oxytétracycline de concentration initiale de 30 mg/L, de 71% pour un rapport solide/liquide de 10g/L en écorces d'oranges. Ce taux d'élimination est quasi total pour des concentrations de 5 et 10 mg/L de polluant avec un rapport solide/liquide de 8g/L.

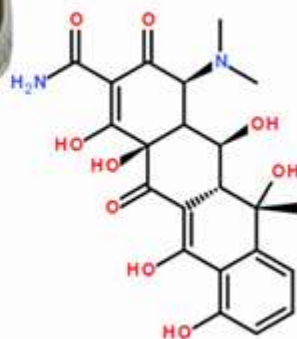
Rezzik el Marhoun et Yahiat (2019) ont quant à eux montré que la calcination des écorces d'oranges contribue à l'augmentation de la vitesse d'adsorption et à l'amélioration du taux d'élimination de l'oxytétracycline. En effet, la calcination a permis d'atteindre un taux d'élimination de 88%.

Chapitre 2 :

L'oxytétracycline



Oxytétracycline



2. L'oxytétracycline

2.1 Contexte

Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles (Mellah et Harik, 2014). La consommation des médicaments augmente l'espérance de vie mais, les résidus de ces derniers sont transférés de diverses manières dans l'environnement aquatique (les rivières, les effluents d'eaux usées, les ruisseaux,...). Certains de ces médicaments ont été même détectés dans l'eau potable suscitant de grandes inquiétudes tant au public qu'aux autorités sanitaires (Alighardashi et al., 2008).

La présence des médicaments dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs ou des spécialités pharmaceutiques, leur utilisation en milieu hospitalier ou ambulatoire, leurs utilisations vétérinaires ou nutritionnelles à des fins d'élevage animal, y compris la pisciculture, jusqu'à la gestion des médicaments de l'armoire à pharmacie des particuliers, à la collecte et à la destruction des médicaments non utilisés (Jançon et al., 2008).

Ces substances ont été détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80 (Académie Nationale de Pharmacie, 2019), mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux (Herbrer, 2002). Ceci a eu pour conséquence un intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et sur la santé (Chritensen, 1998 ; Mellah et al., 2014). Un des groupes de médicaments les plus utilisés est celui des antibiotiques (ou antimicrobiens ou agents antibactériens). Les travaux qui concernent la détection de ces derniers dans l'environnement sont de plus en plus nombreux en raison de leur grande consommation et de leurs éco et bio-toxicités (Alighardashi et al., 2008). Bien que le problème environnemental majeur soit associé au développement de mécanismes de résistance chez les populations bactériennes, les gènes de résistance aux antibiotiques sont maintenant considérés comme des contaminants aquatiques à part entière. La toxicité potentielle des antibiotiques pour les organismes aquatiques et pour les êtres humains soulève également de sérieuses préoccupations (Alighardashi et al., 2008 ; Siedlewicz et al., 2020).

2.2 Les antibiotiques

Les antibiotiques, du Grec anti «contre», et bio «la vie » (Labrousse-El Alaoui, 2011), sont des substances chimiques d'origine naturelle, produites à partir des bactéries du sol ou de certains champignons microscopiques, soit des molécules obtenues par semi synthèse c'est-à-dire en modifiant une partie d'une molécule naturelle pour améliorer l'activité et/ou modifier des paramètres pharmacocinétiques essentiels ou bien obtenues par synthèse chimique complète et conçues sur le principe de base des antibiotiques naturels (Ait-Mouhoub, 2006 ; Dicko, 2010 ; Veysiere, 2019). Ces médicaments ont le pouvoir de s'opposer à la multiplication des germes microbiens en inhibant leur multiplication (action bactériostatique) ou en les détruisant (action bactéricide) (Algros, 2005; Ndong EKorezock, 2006; Labrousse-El Alaoui, 2011; Mangin,2016; Peralta, 2016; Muhammad et al., 2020).

Les antibiotiques sont utilisés pour le traitement des infections bactériennes chez les humains et les animaux ainsi qu'en prophylaxie. Ils sont indiqués en médecine vétérinaire en tant que promoteurs de croissance notamment dans les élevages de bétail, de volailles et de poissons. Et enfin, ils peuvent être également utilisés pour la protection des cultures (Algros, 2005).

Le tout premier antibiotique fut la pénicilline, découverte en 1928, par Alexander Fleming, médecin, biologiste et pharmacologue britannique. Fleming a constaté, par hasard, qu'une substance produite par un champignon, *Penicillium notatum*, avait la faculté d'inhiber la croissance bactérienne (Veysiere, 2019).

À l'heure actuelle, il existe plus de 250 antibiotiques différents homologués (Mangin, 2016 ; Siedlewicz et al., 2020). Ils peuvent être divisés en différents groupes de molécules soit par leur :

- modalité d'action à savoir bactéricide (entraînant la mort des bactéries) ou bactériostatique (inhibant la croissance bactérienne),
- structure chimique telle que les β -lactamines, les quinolones, les tétracyclines, les macrolides, les sulfamides et autres,
- spectre antibactérien, ils peuvent être à spectre large ou à spectre étroit,
- action spécifique comme l'inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne, l'inhibition de la synthèse protéique, l'action sur la synthèse des acides nucléiques ou bien l'action sur les membranes.

Le tableau 2.1 résume les mécanismes d'action des différentes familles d'antibiotiques.

Tableau 2.1 : Mécanismes d'action des principales familles d'antibiotiques (Algros, 2005).

Niveau d'action	Famille d'antibiotique	Mécanisme d'action	Type d'activité
Paroi bactérienne	Bêta lactamines (pénicillines, céphalosporines, carbapénèmes, monobactams)	Inhibition de la dernière étape de synthèse du peptidoglycane de la paroi bactérienne	Bactéricides
Paroi bactérienne/ membrane cellulaire	Polypeptides (7 groupes)	Inhibition de la synthèse du peptidoglycane (groupe III et IV) Action au niveau de la membrane bactérienne provoquant l'éclatement de la bactérie (groupe V)	Bactéricides
ARN des ribosomes	Aminosides ou aminoglycosides	Perturbation de la synthèse protéique au niveau de la fraction 30s du ribosome	Bactéricides
	Tétracyclines	Inhibition de la synthèse protéique au niveau de la fraction 30s du ribosome	Bactériostatiques
	Macrolides, Lincosanides, Synergistines	Inhibition de la synthèse protéique au niveau de la fraction 50s du ribosome	Bactériostatiques
	Chloramphénicol et thiamphénicol	Inhibition de la synthèse protéique au niveau de la fraction 50s du ribosome	Bactériostatiques
ADN bactérien	Quinolones	Inhibition de la synthèse d'ADN de la bactérie par fixation au complexe "ADN-ADN gyrase"	Bactéricides
	Sulfamides	Inhibition de la synthèse d'ADN par inhibition de la synthèse de l'acide folique (compétition avec le ligand naturel : l'acide para-amino benzoïque)	Bactériostatiques

2.2.1 Sources d'antibiotiques dans le milieu aquatique

L'identification des sources et des voies d'entrée des antibiotiques dans les divers compartiments environnementaux est la première étape pour obtenir une vision correcte du problème d'écotoxicité dû à ces produits (Roy et Kar, 2016).

D'après Jançon et al. (2008), il existe deux catégories de sources d'émission pouvant être identifiées :

- **les sources d'émissions diffuses** consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés par excrétion (urines et matières fécales) de la population humaine, des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers. De manière générale, les antibiotiques consommés sont continuellement rejetés dans les écosystèmes naturels par excrétion après une courte période de résidence dans l'organisme. Selon Muhammed et al. (2020), environ 50 à 80% des résidus d'antibiotiques sont excrétés par les matières fécales et l'urine. En conséquence, ces effluents sont acheminés vers les stations d'épuration (STEP) où les procédés conventionnels de traitement des eaux usées sont incapables de les éliminer efficacement (Besse, 2010 ; González et al., 2016). Les antibiotiques, périmés ou inutilisés, éliminés avec les ordures ménagères sont acheminés vers les sites d'enfouissement et les décharges. Ces contaminants peuvent se retrouver alors dans les lixiviats et échapper aux procédés classiques de traitement de ces effluents liquides (Fatta-Kassinos et al., 2011).
- **les sources d'émissions ponctuelles** liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels d'animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Contrairement aux rejets industriels et hospitaliers, les résidus vétérinaires rejoignent l'environnement sans stade d'épuration par le biais des excréments animaliers (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles. Une fois dans le sol, les antibiotiques peuvent pénétrer indirectement dans le milieu aquatique par ruissellement de surface vers les eaux de surface et/ou par lessivage vers les eaux souterraines et l'eau potable (Muhammad et al., 2020; Roy et Kar, 2016). Quant aux antibiotiques utilisés pour l'aquaculture, ils constituent une source de contamination directe du milieu aquatique (Carvalho et Santos, 2016).

Les principales voies de contamination de l'environnement aquatique par les antibiotiques sont illustrées par la figure 2.1.

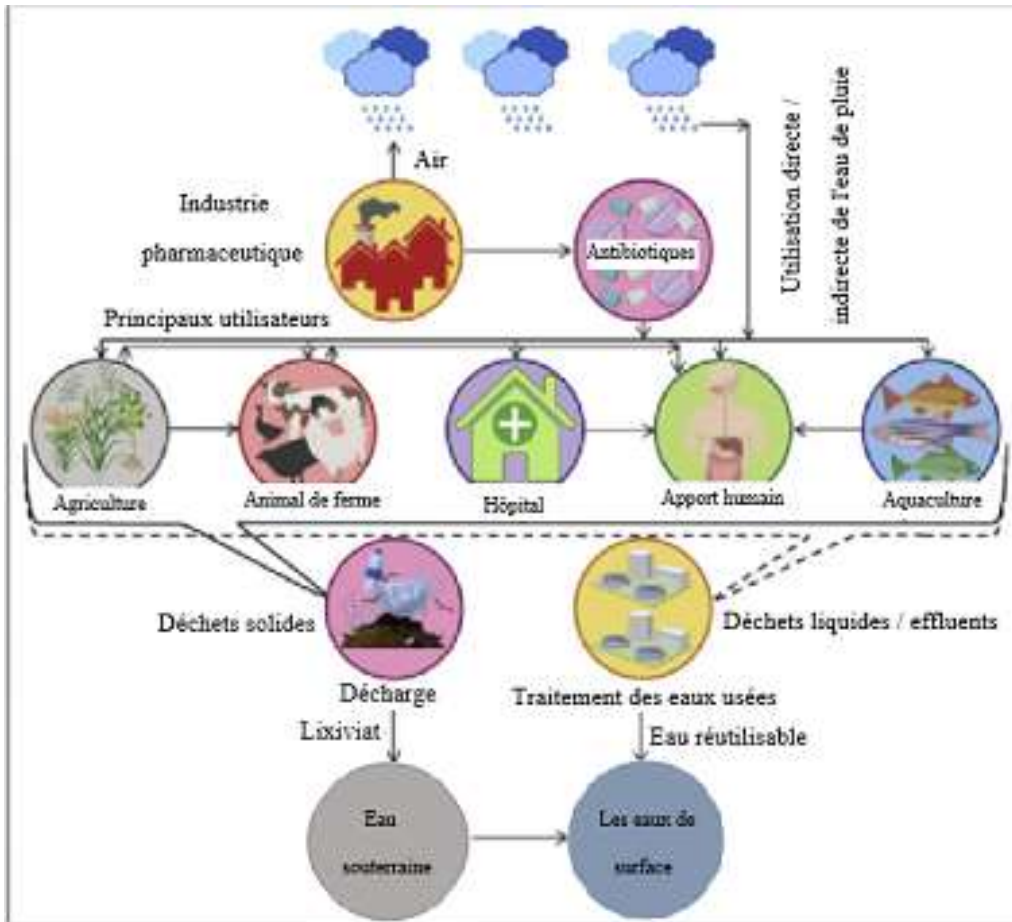


Figure 2.1 : Voies directes et indirectes d'introduction d'antibiotiques dans les eaux souterraines et de surface (Muhammad et al., 2020).

2.2.2 Présence des antibiotiques dans le milieu aquatique

La consommation mondiale des antibactériens se reflète directement dans leur présence dans divers compartiments de l'environnement dont principalement, le milieu aquatique. Quelques milliers des tonnes de ces composés et de leurs produits de transformation sont introduits annuellement dans l'environnement (Ji et al. 2012 ; Harnisz et al., 2015). Il convient de noter que dans l'environnement, les antibactériens peuvent se produire naturellement mais la source anthropique de pollution reste prédominante (Felis et al., 2020).

Le tableau 2.2 présente des informations relatives à la présence d'antibiotiques de différentes classes dans les eaux de surface et les eaux souterraines en tant que compartiments du milieu aquatique, dans les eaux usées brutes et traitées et dans l'eau potable.

Tableau 2.2 : Présence d'antibiotiques dans les divers compartiments du milieu aquatique.

Famille composé	Concentration (ng/L)					Références
	Eaux usées Brutes	Eaux usées Traitées	Eaux de surface	Eaux souterraines	Eau Potable	
Aminoglycosides						
Streptomycine	nd - 2700	nd - 1200	nd - 3400 (eau de mer)	Non disponible	Non disponible	Tahrani et al. (2016) Felis et al. (2020)
Gentamicine	nd - 1600	nd - 500	nd - 1400 (eau de mer)	nd - 21	Non disponible	Szekeres et al. (2018)
Amikacin	nd - 2300	nd - 1000	nd - 1200 (eau de mer)	Non disponible	Non disponible	
β-lactamines						
Amoxicilline	nd - 33800	nd - 116400	nd - 2,7 (rivières)	Non disponible.	Non disponible	Azanu et al. (2018) Felis et al. (2020)
Pénicilline G	nd - 29	nd	nd	Non disponible.	Non disponible.	Gros et al. (2013) Ribeiro et al. (2018)
Céfuroxime	49 - 24380	nd	nd (aquaculture)	Non disponible.	Non disponible.	Thai et al. (2018)
Glycopeptides						
Vancomycine	nd - 61	nd - 40	0,44 –11,69 (rivière)	nd - 153	Non disponible	Zuccato et al. (2010) Szekeres et al. (2018) Felis et al. (2020)
Macrolides						
Clarithromycine	nd - 122	8-460	75-91	nd – 154	Non disponible	McArdell et al. (2003) Cabeza et al. (2012)
Érythromycine	9 – 249	nd – 886	24 - 145	nd - 568	31 -57	Lara-Martínet al. (2014) Zuccato et al. (2010)
Tylosin	55-180	nd – 3400	2-280	Non disponible	Non disponible	Kleywegt et al. (2011) Tylová et al. (2013) Gibs et al. (2013) Szekeres et al. (2018) Wang et al. (2011)
Tétracyclines						
Doxycycline	2 – 264	14 - 49	2 – 68 (rivière) 9 – 25 (canal d'irrigation)	Non disponible	nd	Azanu et al. (2018) Ding et al. (2017) Hanna et al. (2018) Proia et al. (2018) Li et al. (2014)
Tétracycline	58-1960	220-1290	nd – 39,7 14,05 (rivière)	Non disponible	nd	Gbylik-Sikorska et al. (2015)

D'après le tableau 2.2, les concentrations en antibiotiques sont importantes dans les eaux usées. Le traitement de ces eaux usées permet de réduire ces concentrations mais les technologies actuelles ne parviennent pas à les éliminer complètement et une grande partie de résidus de ces antibiotiques se retrouvent dans les eaux de surface comme les tétracyclines. Certains de ces médicaments comme la clarithromycine, la gentamicine, l'érythromycine et la vancomycine s'infiltrent dans le sous-sol et contaminent les eaux souterraines. Plus inquiétant encore, l'érythromycine a été détectée dans l'eau potable.

2.2.3 Effets néfastes des résidus d'antibiotiques sur la santé humaine et le microbiome

Lorsque les antibiotiques pénètrent dans le corps humain, les résidus peuvent interagir avec le microbiote humain qui englobe une grande variété de micro-organismes. Une grande quantité de résidus d'antibiotiques, ingérés quotidiennement dans l'environnement, pénètre dans le microbiote où, près de 800 à 1000 espèces bactériennes et plus de 7000 diverses autres souches sont colonisées (Jernberg et al., 2010). Les rapports épidémiologiques, observationnels et cliniques ont fourni de nombreuses preuves que l'exposition à ces résidus est étroitement liée aux altérations de la composition de la communauté microbienne intestinale en raison de leur large impact sur le microbiome associé à l'hôte (Blaser, 2016). La survenue d'un déséquilibre du microbiote dans l'intestin peut entraîner la propagation de bactéries nuisibles et de pathogènes opportunistes ce qui entraîne à son tour divers troubles tels que la colite pseudo-membraneuse, le cancer colorectal et les affections intestinales. Pire encore, si les bactéries intestinales acquièrent une résistance aux antibiotiques, elles se multiplient à un rythme sans précédent et émergent en super-insectes. Les syndromes causés par ces souches résistantes entraînent la mort par incurabilité (Ben et al., 2019). Les taxons peu nombreux et vulnérables aux antibiotiques pourraient disparaître, tandis que les souches bactériennes résistantes aux antibiotiques survivent et se rassemblent. En raison des fonctions métaboliques spéciales des taxons résistants aux antibiotiques, les dommages collatéraux peuvent en outre provoquer une altération immunologique et des perturbations métaboliques chez l'hôte humain et perturber gravement l'adiposité et le développement osseux (Blaser, 2016). La figure 2.2 montre le cadre mécaniste des effets néfastes liés à la santé humaine des traces d'antibiotiques disponibles dans différentes matrices environnementales (Muhammad et al., 2020).

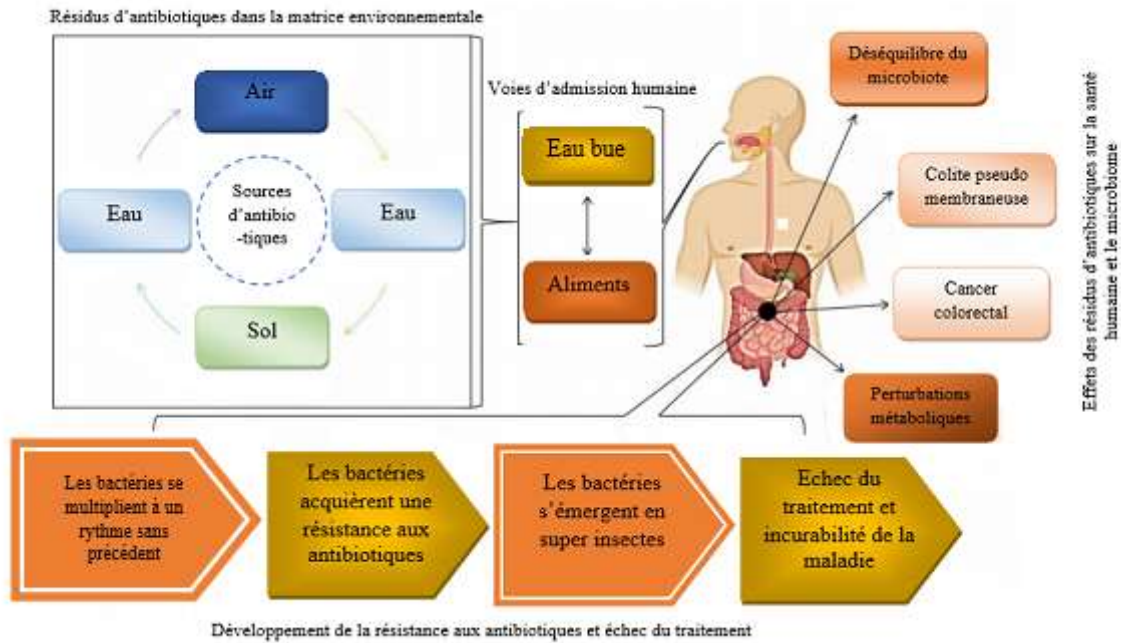


Figure 2.2 : Effets néfastes sur la santé humaine des traces d'antibiotiques présents dans les différentes matrices environnementales (Muhammad et al., 2020).

2.2.4 Toxicité des antibiotiques sur les organismes aquatiques

Les antibiotiques rejetés en continu dans le milieu aquatique sont détectés à des niveaux de concentrations allant du ng/L au $\mu\text{g/L}$. À ces concentrations, il est peu probable que ces antibiotiques puissent provoquer une toxicité aiguë (Felis et al., 2020). Cependant, comme les organismes aquatiques sont exposés à ces contaminants pendant tout leur cycle de vie, les antibiotiques peuvent induire des effets chroniques, tels que des changements de comportement, de reproduction et de croissance (Janecko et al., 2016 ; Kovalakova et al., 2020). Il existe, actuellement, peu de données sur les effets non thérapeutiques (faibles concentrations) des antibiotiques et, la plupart des données rapportées proviennent de l'évaluation écotoxicologique de la toxicité aiguë des doses élevées (Kovalakova et al., 2020). Les concentrations varient en fonction de la méthode d'essai et de l'organisme, ce qui suggère que la toxicité des antibiotiques devrait être évaluée avec plusieurs essais biologiques pour une analyse plus complète (Valitalo et al., 2017).

Plusieurs études concernant les effets toxiques des antibiotiques sur les organismes aquatiques sont résumées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Données sur la toxicité aquatique des antibiotiques.

Antibiotiques Groupe taxonomique	Espèce d'essai	Type de test	Durée du test	Toxicité (mg/L)	Références
Sulfaméthoxazole					
Bactérie	V. fischeri	CL ₅₀	30min	23,3	Isidori et al. (2005)
Algue	P. subcapitata	CE ₅₀	96h	0,146	Ferrari et al. (2003)
Algue	L. gibba	CE ₅₀	7j	0,682	Brain et al. (2004)
Algue	S. capricornutum	CE ₅₀	72h	1,53	Eguchi et al. (2004)
Invertébré	C. dubia	CE ₅₀	48h	15,51	Nunes et al. (2005)
Invertébré	D. magna	CE ₅₀	96h	177,6	Jung et al. (2008)
Poisson	D. rerio	CSEO	10j	>8	Ferrari et al. (2003)
Sulfathiazole					
Algue	L. gibba	CE ₅₀	7j	3,552	Brain et al. (2004)
Invertébré	D. magna	CE ₅₀	96h	78,9	Jung et al. (2008)
Poisson	L. macrochirus	CL ₅₀	48h	>100	Wilford (1966)
Sulfaméthazine					
Algue	L. gibba	CE ₅₀	7j	1,277	Brain et al. (2004)
Invertébré	D. magna	CE ₅₀	96h	147,5	Jung et al. (2008)
Sulfadiméthoxine					
Algue	S. capricornutum	CE ₅₀	72h	2,30	Eguchi et al. (2004)
Algue	L. gibba	CE ₅₀	7j	0,248	Brain et al. (2004)
Invertébré	A. salina	CL ₅₀	96h	19,5	Migliore et al. (1993)
Triméthoprime					
Algue	M. aeruginosa	CE ₅₀	7j	112	Halling-Sørensen et al. (1998)
Algue	S. capricornutum	CE ₅₀	72h	80,3	Eguchi et al. (2004)
Algue	L. gibba	CE ₅₀	7j	>0,1	Brain et al. (2004)
Invertébré	D. magna	CE ₅₀	48h	167,4	Park et Choi (2008)
Poisson	B. rerio	CSEO	72h	100	Choi et al. (2008) Halling-Sørensen et al. (1998)
Chlortétracycline					
Algue	R. salina	CE ₅₀	7j	16	Lützhøft et al. (1999)
Algue	L. gibba	CE ₁₀	7j	0,65	Brain et al. (2004)
Algue	M. aeruginosa	CE ₅₀	7j	0,05	Halling-Sørensen et al. (1998)
Enrofloxacin					
Algue	P. subcapitata	CE ₅₀	72h	3,100	Robinson et al. (2005)
Plante	L. minor	CE ₅₀	7j	0,114	Robinson et al. (2005)
Invertébré	D. magna	CE ₅₀	24h	>10	Bayer (1997)
Poisson	L. macrochirus	CL ₅₀	96h	>10	Bayer (1997)
Neomycine					
Plante	L. gibba	CE ₁₀	7j	>1,0	Brain et al. (2004)
Ampicilline					
Bactérie	V. fischeri	CE ₅₀	24h	163	Backhaus et Grimme (1999)
Plante	L. gibba	CE ₁₀	7j	>1,0	Brain et al. (2004)
Amoxicilline					
Algue	M. aeruginosa	CE ₅₀	7j	0,0037	Lützhøft et al. (1999)
Algue	S. capricornutum	CE ₅₀	72h	>1000	Eguchi et al. (2004)
Algue	L. gibba	CE ₁₀	7j	>1	Brain et al. (2004)

Avec

CL₅₀ : la concentration létale causant la mortalité de 50% des individus testés,

CL₁₀₀ : la concentration létale causant la mortalité de 100% des individus testés,

CE₅₀ : la concentration avec effet sur 50% des individus testés,

CE₁₀ : la concentration avec effet sur 10% des individus testés,

CMEO : la concentration minimale avec effet observé,

CSEO : la concentration sans effet observé.

Tous les antibiotiques étudiés présentent des effets indésirables potentiels sur le développement et la croissance des algues. Le mécanisme explicite d'inhibition de la croissance des antibiotiques est lié à la sécrétion inductible d'acide abscissique. En outre, l'inhibition de la biosynthèse des protéines et l'endommagement de la formation de chloroplastes sont un autre mécanisme qui suggère que les antibiotiques affectent les algues. La réduction de la teneur en chlorophylle détériore le métabolisme et la capacité de photosynthèse conduisant à la suppression et à l'inhibition de la croissance et de la prolifération cellulaire. De plus, les molécules de chlorophylle contaminées peuvent induire la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et provoquer un stress oxydatif. Bien que le mode d'action des antibiotiques soit bien connu chez les bactéries, les informations sur l'induction du stress oxydatif chez les algues sont limitées (Felis et al., 2020).

D'après Chen et al. (2014), l'exposition à la rapamycine à un niveau très faible affecte le comportement du poisson zèbre. Il induit également une vessie natatoire non gonflée, un œdème du sac vitellin et affecte les mouvements des embryons et des larves. La toxicité de la tétracycline entraîne des malformations telles qu'un œdème péricardique, une longueur corporelle raccourcie et des proctodaeums agrandis dans l'embryon de crapauds de la famille des *Xenopus tropicalis* (Muhammad et al., 2020). Elle provoque des altérations histologiques liées à l'élargissement des sinusoides et à la vacuolisation hépatocellulaire chez le poisson-moustique *Gambusia holbrooki* (Nunes et al., 2015). Outre la tératogénèse et les effets toxiques sur le développement, l'exposition à la tétracycline peut également induire une génotoxicité (Joyeux, 2006).

Les antibiotiques peuvent avoir un effet bactéricide et bactériostatique avec pour conséquence la disparition de certaines populations microbiennes et de leur fonctionnement écologique (Kovalakova et al., 2020). Les antibiotiques peuvent également agir comme une force sélective sur certaines populations microbiennes, qui peuvent développer une résistance, engendrant une variabilité génétique et phénotypique influençant diverses activités

physiologiques. Dans certains cas, les bactéries peuvent développer la capacité de les dégrader (effet indirect) en tant que réponse homéostatique à un stress (Kovalakova et al., 2020).

La biodiversité microbienne est importante pour maintenir les processus biologiques dans l'eau et notamment, les cycles biogéochimiques. Les effets des antibiotiques sur les fonctions écologiques peuvent entraîner des changements dans la transformation de l'azote, la méthanogenèse, la réduction des sulfates, le cycle des nutriments et la dégradation de la matière organique. De plus, les résidus d'antibiotiques pourraient accélérer l'évolution des bactéries résistantes aux antibiotiques (ARB) et des gènes de résistance aux antibiotiques (ARG) dans l'environnement (Kovalakova et al., 2020). Par conséquent, les antibiotiques présentent un problème de santé publique en tant qu'exposition persistante aux antibiotiques entraînant une résistance aux antibiotiques. Les risques associés à l'antibiorésistome environnemental se réfèrent à la transmission d'ARB et d'ARG environnementaux à l'homme. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a reconnu la présence d'ARB et d'ARG comme l'un des problèmes de santé publique les plus importants de ce siècle. Les ARG sont maintenant reconnus comme un polluant environnemental émergent (Kovalakova et al., 2020).

2.3 Tétracyclines

Les tétracyclines ou cyclines sont des antibiotiques initialement isolés en 1945 par Benjamin Duggar (Dicko, 2010 ; Boultif, 2015). La première tétracycline fut l'aureomycine élaborée par des champignons Actinomycètes (*Streptomycesauréofaciens*) et doit son nom au fait qu'à un certain stade de son développement, le champignon donne naissance à un pigment jaune d'or (Ndong Ekorezock, 2006). Ces antibiotiques doivent leur nom à leur structure tétracyclique : ils possèdent une structure chimique commune composée de quatre cycles hexacarbonés fusionnés en ligne appelé noyau naphtacène-carboxamide (Ndong Ekorezock, 2006 ; Dicko, 2010 ; Boultif, 2015).

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques à large spectre couvrant des bactéries à Gram positive et d'autres à Gram négative telles que les chlamydiae, les mycoplasmes et les rickettsies (Boultif, 2015). Ces antibiotiques présentent de nombreuses autres propriétés pharmacologiques, par exemple : anti-inflammatoires, immunomodulateurs, neuroprotecteurs, anti-cancéreux et anti-métastatique. Néanmoins, leur usage est aujourd'hui limité par l'émergence de résistances (Rok et al., 2018). Cette famille d'antibiotiques regroupe (Ndong Ekorezock, 2006) :

- **les cyclines de première génération** qui sont obtenues par des procédés fermentaires comme la chlortétracycline, l'oxytétracycline, la tétracycline et la déméclocycline.
- **les cyclines de deuxième génération** qui sont obtenues par hémi-synthèse à partir des cyclines de première génération à savoir la doxycycline et la minocycline.

2.4 L'oxytétracycline

L'oxytétracycline est un antibactérien, naturel de la famille des tétracyclines de première génération, isolé par Alexander Finlay et ses collègues en 1950 à partir d'échantillons de terre d'où l'une de ses dénominations commerciales, la terramycine r. Produit par un champignon inférieur de l'ordre des Actinomycetales (*Streptomycesrimosus*), il possède une activité bactériostatique à spectre large sur les bactéries à Gram positif et négatif (Rok et al., 2018).

Après son introduction en 1950, cet antibiotique a été rapidement reconnu comme un agent important et très efficace contre un large éventail de maladies infectieuses. Cet antibiotique est désormais incontestablement classé parmi les agents antimicrobiens les plus importants en médecine humaine et vétérinaire (Finland et al., 1954 ; Ndong Ekorezock, 2006 ; Dicko, 2010).

L'oxytétracycline est un antibiotique, de formule brute $C_{22}H_{24}N_2O_9$, dont la nomenclature selon l'IUPAC s'écrit (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide.

L'oxytétracycline est commercialisé sous deux formes (Ndong Ekorezock, 2006 ; Dicko, 2010) :

- Sous forme de chlorhydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9$, HCl.
- Sous forme de dihydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9$, H_2O .

2.4.1 Structure

L'oxytétracycline (figure 2.3), composé organique macromoléculaire complexe, se caractérise par (Delépée, 2003) :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
 - un noyau phénol,

- un enchainement β dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
- un hydroxyle énolique,
- une fonction amine tertiaire basique (groupe diméthylamine),
- une fonction carboxamide.

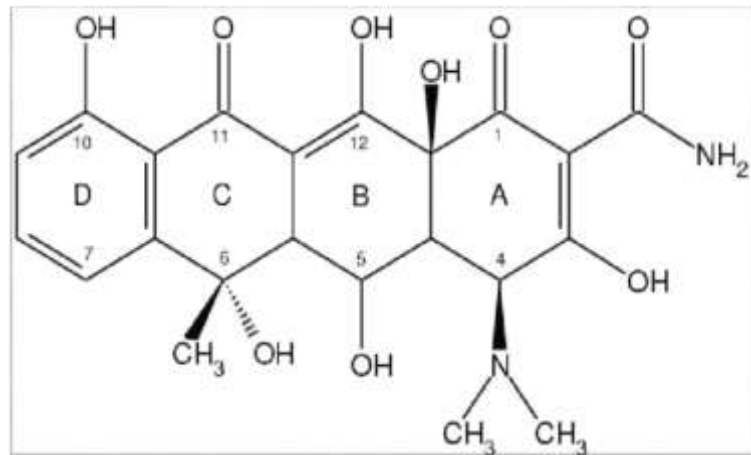


Figure 2.3 : Structure de l'oxytétracycline.

2.4.2 propriétés physico-chimiques et antibactérienne

a. Propriétés physiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune (figure 2.4) de masse molaire 460,4 g/mole et de point de fusion 182°C. Sa forme de base (non ionisée) est peu soluble dans l'eau. En revanche, elle est soluble dans les solvants organiques. Sa forme ionisée est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques (Delépée, 2003 ; Dicko, 2010).



Figure 2.4 : Oxytétracycline en poudre.

La présence de plusieurs carbones asymétriques confère à l'oxytétracycline une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une

solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/L. La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum dans la soude (0,1 mole/L) aux alentours de 355 nm et dans l'acide chlorhydrique (0,1 mole/L) aux alentours de 400nm. Ces doubles liaisons confèrent à l'oxytétracycline une fluorescence (Delépée, 2003).

b. Propriétés chimiques

b.1 Caractère acido-basique

La présence d'un groupement diméthylamine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible (Delépée, 2003 ; Dicko, 2010). L'oxytétracycline possède trois pKa (figure 2.5). Le pKa₁ à 3,3 (fonction énolique, carboxamide et cétone du cycle A), pKa₂ à 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et pKa₃ à 9,1 (groupement diméthylamine), Delépée (2003).

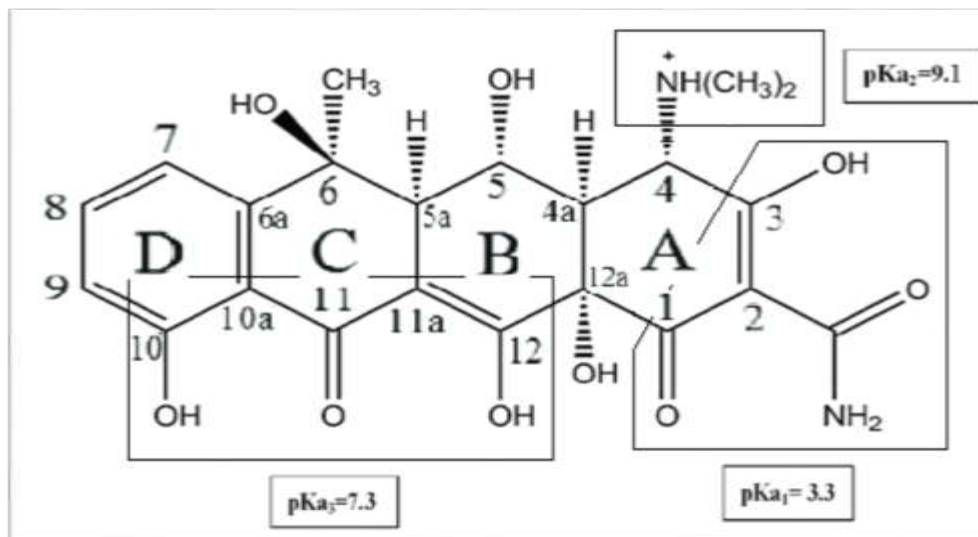


Figure 2.5 : Différents pKa de l'oxytétracycline.

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère (Delépée, 2003 ; Dicko, 2010). Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0 (Delépée, 2003).

La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorures. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables (Delépée, 2003 ; Dicko, 2010).

b.2 Propriétés chélatrices

L'enchaînement β -dicétophénolique en positions 10, 11 et 12 ainsi que le groupe énolcarboxamide en positions 1, 2 et 3 du cycle A expliquent les propriétés chélatrices de

l'oxytétracycline. La molécule d'oxytétracycline est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent (calcium, magnésium, fer, aluminium, cuivre, cobalt ou zinc), Dicko (2010). Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines (Kohn, 1961). Ses propriétés chélatrices expliquent son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les mammifères, Delépée (2003).

La figure 2.6 résume les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques (Delépée, 2003).

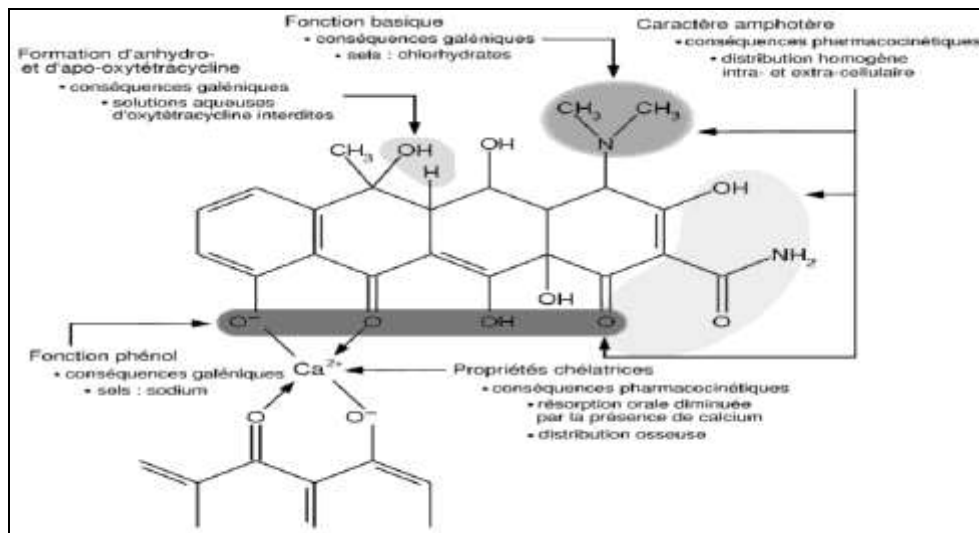


Figure 2.6 : Conséquences pratiques de la réactivité chimique de l'oxytétracycline.

c. Activité antibactérienne

c.1 Spectres d'activité antimicrobienne

L'oxytétracycline possède un spectre d'activité large, étendu des bactéries à Gram positif à celles à Gram négatif. Cette molécule antibactérienne est active sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les rickettsies, les chlamydiae, les leptospires, les amibes, les coccidies ainsi que sur les histomonas (Delépée, 2003 ; Dicko, 2010). L'activité antibactérienne de l'oxytétracycline contre l'aeromonassalmonicida, la vibriosalmonicida, la vibrioanguillarum et la yersinia ruckeri, in vitro, dépend de la température. En effet, elle est deux à huit fois plus faible à 4 °C qu'à 15 °C (Delépée, 2003).

Chez les animaux aquacoles, l'oxytétracycline est utilisé contre les bactéries pathogènes à Gram négatif des genres Aeromonas, Edwardsiella, Yersinia, Vibrio, Pseudomonas, Flexibacter, Cytophaga, Flavobacterium, Haemophilus. L'oxytétracycline est également actif contre quelques bactéries pathogènes à Gram positif des genres Renibacterium, Streptococcus et Clostridium (Delépée, 2003).

Ce large spectre d'action associé à sa très bonne diffusion tissulaire fait de l'oxytétracycline un anti-infectieux de choix dans de nombreuses infections rencontrées en médecine vétérinaire telles les grandes affections des appareils pulmonaire, digestif et uro-génital comme la pasteurellose, la péripneumonie bovine contagieuse, la brucellose et beaucoup d'autres encore (Dicko, 2010).

c.2 Relation entre structure et activité antimicrobienne

Le pharmacophore des tétracyclines est composé de l'enchaînement à plat des quatre cycles à six chaînons, de la configuration stéréochimique α des carbones 4a et 12a (jonction des cycles A et B), de la fonction diméthylamine en position 4 et de la conservation de l'enchaînement dicéto-énolique (carbones 11, 12 et 12a) à proximité du cycle phénolique D (figure 2.5). Les cycles A et D sont inchangés pour toutes les tétracyclines à l'exception de l'introduction d'un atome de chlore sur le cycle D. Des modifications des cycles B, C et D sont possibles pour améliorer les propriétés pharmacocinétiques tant que l'enchaînement cétoénolique est conservé (Delépée, 2003). Des études ont montré que la fonction carboxamide est responsable de l'accumulation de l'oxytétracycline dans les cellules bactériennes (Chopra et Roberts, 2001).

c.3 Mécanisme d'action

L'efficacité de l'oxytétracycline dépend comme tous les antibiotiques à la fois de son affinité pour sa structure cible et de son aptitude à franchir les barrières biologiques. Il est aujourd'hui largement reconnu que les tétracyclines inhibent la synthèse protéique bactérienne en empêchant l'association de l'aminoacyl-ARNt avec le ribosome bactérien, figure 2.7 (Chopra et al., 1992).

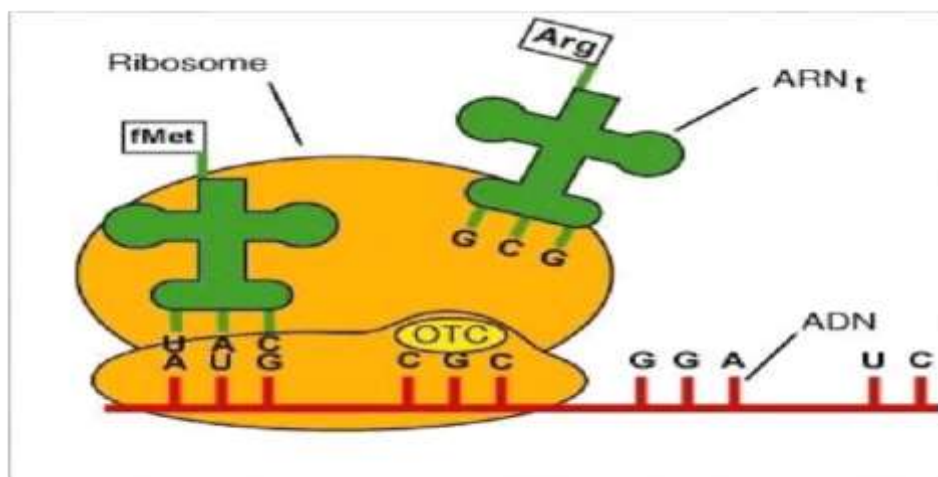


Figure 2.7 : Action antibactérienne de l'oxytétracycline.

Pour interagir avec sa cible, l'oxytétracycline doit préalablement traverser un ou plusieurs systèmes membranaires dépendant du caractère Gram de la bactérie. L'oxytétracycline, sous la forme de complexes cationiques (probablement de calcium ou de magnésium), traverse passivement la membrane externe des bactéries à Gram négatif par les canaux porines OmpF et OmpC. Le complexe cation métallique-oxytétracycline est attiré à travers la membrane externe par le potentiel de Donnan. Il s'accumule ensuite dans le périplasme où il est probablement dissocié pour libérer de l'oxytétracycline non ionisée, molécule faiblement lipophile capable de diffuser à travers la bicouche lipidique de la membrane cytoplasmique. De la même façon, la forme non ionisée lipophile est probablement l'espèce transférée à travers la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram positif. Le passage des tétracyclines à travers la membrane cytoplasmique est actif et dépendant de la différence de pH entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Pour que l'oxytétracycline se chélate, il faut que le pH et la concentration en ions métalliques soient plus élevés à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cellule. En fait, il est probable que l'espèce active de l'antibactérien qui se fixe au ribosome soit le complexe métallique d'oxytétracycline. La liaison de l'oxytétracycline avec le ribosome est réversible, ce qui explique l'effet bactériostatique de cet antibiotique.

Plusieurs études (Chopra et al., 1992; Schnappinger et Hillen, 1996) ont montré un unique site de fixation de haute affinité avec la sous unité 30S du ribosome aboutissant à une rigidification de l'ensemble et empêchant la fixation des aminoacyl-t-ARN sur le ribosome (Speer et al., 1992). Il en résulte un blocage de la synthèse protéique par inhibition de sa phase d'élongation. La chélation de l'oxytétracycline par les ions magnésium fixés sur les ribosomes ou l'ADN paraît être un phénomène secondaire.

2.4.3 Présence de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique

L'oxytétracycline est consommée en quantités importantes à échelle mondiale et rejetée dans l'environnement notamment, aquatique via diverses voies de transfert. Le tableau 2.4 résume les données sur la présence de cet antibiotique dans les eaux usées brutes et traitées des STEP ainsi que dans les eaux de surface et les eaux souterraines en tant que compartiments du milieu aquatique et dans l'eau potable.

Tableau 2.4 : Présence de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique.

Localisation	Sources	Concentration (ng/L)	Références
Eaux usées brutes	Effluents urbains	4,3 – 233,0	Azanu et al. (2018)
	Effluents hospitaliers	75,0 - 1487,0	Azanu et al. (2018) Wang et al. (2018)
Eaux usées traitées	STEP	2,4 – 24,0	Azanu et al. (2018)
Eaux de surface	Rivières	3,0 – 26,0	Azanu et al. (2018) Li et al. (2014)
	Canaux d'irrigation	2,2 – 9,2	Azanu et al. (2018)
Eaux souterraines	—	Non disponible	Felis et al. (2020)
Eau potable	Ferme de production alimentaire	Non détecté	Gbylik-Sikorska et al. (2015)

Les concentrations les plus élevées en oxytétracycline ont été détectées dans les effluents hospitaliers car la plupart des hôpitaux ne disposent pas de stations d'épuration sur place et sont directement mélangés aux eaux usées urbaines (Kummerer, 2009). Azanu et al. (2001) ont rapporté la présence de cet antibiotique (jusqu'à 26 ng/L) dans les rivières et (jusqu'à 9,2 ng/L) dans les canaux d'irrigation. Selon ces mêmes auteurs, l'oxytétracycline est également présent à des faibles concentrations dans les échantillons d'eaux usées traitées ce qui signifie que les stations d'épuration (STEP) ne sont pas en mesure d'éliminer complètement ce type d'antibiotiques qui peut ainsi atteindre les eaux de surface et les eaux souterraines. Néanmoins, l'oxytétracycline n'est pas présent dans les eaux potables (Gbylik-Sikorska et al., 2015).

2.4.4 Persistance de l'oxytétracycline dans l'environnement

a. Persistance dans l'eau

La molécule d'oxytétracycline, en solution aqueuse, peut subir une dégradation rapide au bout de 3 heures (Oka et al., 1989). Elle peut se transformer en 4-épi-oxytétracycline par épimérisation à un pH compris entre 2 et 6 (McCormick et al., 1957). Elle peut également subir une déshydratation en milieu acide. L'anhydro-oxytétracycline ainsi formé est instable et facilement transformé en α et β -apo-oxytétracycline (Khan et al., 1987 ; Khan et al., 1992). La dégradation de cet antibiotique est d'autant plus rapide que la lumière naturelle ou artificielle est intense, et que la température est élevée (Delépée, 2003).

L'oxytétracycline est dégradée très rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle (en moins de 9 j). Une étude récente montre que l'oxytétracycline est détectée dans l'eau d'une pisciculture uniquement pendant la période d'administration de l'antibiotique (Delépée, 2003).

b. Persistance dans les sédiments

Le sédiment est aujourd'hui considéré comme le compartiment dans lequel se concentrent les antibiotiques présents dans l'environnement aquatique. La capacité d'un sédiment à adsorber les antibiotiques dépend de la composition de ce sédiment en terme de granulométrie et de sa teneur en matière organique (Delépée, 2003). L'oxytétracycline se dégrade dans le premier centimètre d'un sédiment marin avec un temps de demi-vie de 151 j. Ces temps de demi-vie passent à plus de 300 j dans les couches plus profondes du sédiment (5 à 7 cm), Delépée (2003).

Une étude récente rapporte une concentration minimale, dans les sédiments dulçaquicoles, à 20mg/kg pour l'oxytétracycline (O'Reilly et Smith, 2001) bien que son activité antibactérienne y soit réduite de 15% (Vaughan et al., 1996).

c. Persistance dans la faune et la flore sauvage

Actuellement, aucune donnée n'est disponible concernant la contamination de la faune sauvage dulçaquicole par les antibiotiques (Delépée, 2003). Des données sont cependant disponibles en milieu marin. Des études expérimentales avaient montré l'absence de contamination d'huitres placées dans une eau de mer contenant de l'oxytétracycline ou de la tétracycline (Tibbs et al., 1989 ; Peterson et al., 1993). D'autres études ont montré que les huitres et les moules sont capables d'accumuler des résidus d'antibiotiques (Capone et al., 1996 ; Pouliquen et al., 1996). Des études conduites à proximité d'élevages piscicoles, utilisant de l'oxytétracycline, ont également mis en évidence des concentrations résiduelles d'antibiotiques dans la chair de poissons sauvages, de crabes ou de moules pendant plusieurs jours après l'arrêt du traitement piscicole (Hansen et al., 1992; Samuelsen et al., 1992; Ervik et al., 1994; Le Bris et al., 1995; Coyne et al., 1997).

2.4.5 Toxicité et écotoxicité de l'oxytétracycline

Selon une évaluation clinique de l'oxytétracycline à Boston City Hospital (Finland, 1954), une proportion impressionnante de patients recevant cet antibiotique a souffert de diarrhée accompagnée ou non de nausées ou de vomissements importants, avec ou sans symptômes gastro-intestinaux supérieurs. Chez plusieurs de ces patients, des souches hémolytiques

coagulases positives de *Staphylococcus aureus* ont été trouvées. Certaines des diarrhées staphylococciques étaient assez graves et peuvent avoir causé ou contribué au décès de quelques-uns des patients. Les manifestations gastro-intestinales indésirables, en particulier les diarrhées aqueuses sévères, peuvent être considérablement réduites en abaissant la posologie. Elles peuvent également être évitées, en partie, en évitant la catharsis, et leur gravité et leur durée réduites en arrêtant l'administration orale des antibiotiques et en instaurant rapidement les mesures de soutien appropriées dès le début de la diarrhée aqueuse (Finland, 1954). Des effets indésirables autres que ceux impliquant le tractus gastro-intestinal comme les maux de gorge ou de langue, les éruptions maculaires accompagnées de fièvre et de dégagement lors de l'arrêt de l'antibiotique sont peu fréquents avec un traitement à l'oxytétracycline (Finland et al., 1954).

D'après Rok et al. (2018) l'oxytétracycline induit des altérations de l'activité des enzymes antioxydantes. L'exposition simultanée des cellules à ce médicament et au rayonnement UVA provoque des altérations du statut antioxydant des mélanocytes et stimule la mélanogenèse. Les changements dans la viabilité cellulaire, la synthèse de mélanine et l'activité des enzymes antioxydantes sont principalement causés par l'action toxique de l'oxytétracycline qui dépend à la fois du temps d'exposition aux UVA et de la concentration du médicament. Les effets phototoxiques de cet antibiotique se manifestent généralement par des symptômes de pseudoporphyrie, y compris la fragilité cutanée, des bulles traumatiques, des cicatrices et formation de milia sur les zones exposées au soleil.

L'oxytétracycline, introduit en continu dans l'environnement aquatique, peut affecter les organismes aquatiques et terrestres. Le tableau 2.5 présente quelques données sur la létalité de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique.

Tableau 2.5 : Données sur la toxicité de l'oxytétracycline dans le milieu aquatique.

Groupe taxonomique	Espèce d'essai	Type de test	Durée Du test	Toxicité (mg/L)	Références	
Invertébré	D. magna	CL ₁₀	48h	100,00	Wollenberger et al. (2000)	
		CE ₁₀	21j	7,40		
		CE ₅₀	21j	46,20		
		CL ₅₀	24h	22,64	Isidori et al. (2005)	
	C. dubia	CL ₅₀	48h	18.65		
		CL ₅₀	7j	0.18		
Algue	P. subcapitata	CL ₅₀	72h	0,70	Nunes et al. (2005)	
		S. capricornutum	CE ₅₀	72h		0,34
			CSEO	72h		0,18
	S. capricornutum	CE ₅₀	72h	4,50	Halling-Sørensen et al. (2000)	
		M. aeruginosa	CE ₅₀	7j		0,21
	R. salina	CE ₅₀	7j	1,60	Lützhøft et al. (1999)	
	L.gibba	CME0	7j	1,00		
		CE ₅₀	7j	1,15		
	C. vulgaris	CE ₅₀	48h	6,40	Pro et al. (2003)	
		CE ₅₀	72h	7,05	Eguchi et al. (2004)	
		CSEO	72h	<3,58		
	Poisson	M. saxatilis	CL ₅₀	72h	100,00	Webb (2001)
		S. namaycush	CL ₅₀	24 h	<200,00	
Plante	L. minor	CE ₅₀	7j	4,92	Pro et al. (2003)	
Crustacé	Daphnie	CE ₅₀ ,	—	2432,00	Sanderson et al. (2003)	
Bactérie	V. fischeri	CL ₅₀	—	64,50	Isidori et al. (2005)	

Les microalgues et les cyanobactéries sont largement recommandées comme organismes d'essai en raison de leur pertinence écologique, de leur sensibilité et du fait qu'elles soient facilement cultivables au laboratoire (Seoane et al., 2014). Deux espèces de microalgues omniprésentes dans les écosystèmes saumâtres et estuariens, y compris dans les eaux de la mer, la *Chlorellavulgaris* et la *Microcystisaeruginosa* sont souvent retenues pour évaluer les effets écotoxiques de des médicaments.

Eguchi et al. (2004) ont observé une inhibition de la croissance la *Chlorellavulgaris* en présence d'oxytétracycline (CE_{50} , 7,05 mg/L). L'étude conduite par Siedlewicz et al. (2020) aussi démontré les effets néfastes de l'oxytétracycline sur ces organismes en termes de croissance, de concentration de chlorophylle et des paramètres de photosynthèse.

Les résidus d'oxytétracycline dans l'environnement inhibent non seulement l'activité du chloroplaste synthétase et la croissance des plantes, mais également le taux de germination et la croissance des racines des plantes. Il a été rapporté que l'oxytétracycline inhibe la croissance des algues qui jouent un rôle important dans le maintien des chaînes alimentaires aquatiques et influence la croissance cellulaire de certaines bactéries comme la *Microcystisaeruginosa* (Li et al., 2019).

L'oxytétracycline présente une faible toxicité chez certains poissons et crustacées. A titre d'exemple, chez la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchusmykiss*) la dose létale 50, après administration orale unique, est supérieure à 4000 mg/kg (Bjorklund et Bylund, 1991). D'après Webb (2001), la crevette ligubam du Nord (*Panaeussetiferus*) est l'espèce aquatique la plus sensible aux tétracyclines. La CL_{50} est supérieure à 5 mg/L après 24 heures d'exposition à l'oxytétracycline. Une CL_{50} inférieure à 200 mg/L a été déterminée pour l'omble de lac (*Salvelinusnamaycush*) et une CL_{50} de 100 mg/L a été observée chez le poisson bourrugues (*Menticirrhussaxatilis*) toujours après 24 heures d'exposition à l'oxytétracycline. Selon une étude plus récente d'Oliveira et al. (2013), l'oxytétracycline retarde l'éclosion des embryons et inhibe la catalase chez le poisson zèbre. De plus, il est responsable de perturbations biochimiques et de retard de développement.

Une utilisation minimale et contrôlée dans les limites autorisées est un moyen plus sûr de protéger l'environnement contre la pollution par les antibiotiques. Un deuxième moyen plus efficace est la sensibilisation et l'éducation du public pour atténuer sa contamination. Une meilleure connaissance du cycle de vie de ces substances dans l'environnement est indispensable aussi pour mieux suivre les conséquences de leurs utilisations et de leurs rejets. Les enjeux de ces connaissances concernent non seulement la protection de l'environnement et en particulier le bon état des milieux aquatiques et des ressources en eau, mais aussi la santé publique. Un autre enjeu est celui de l'amélioration, mais aussi du coût des technologies de traitement des eaux résiduaires industrielles ou urbaines et des eaux destinées à la consommation humaine. Il faut donc combler les lacunes dans les connaissances et élaborer une méthodologie et une législation pour l'évaluation des risques avec des stratégies adéquates de gestion de ces risques.

Chapitre 3 : L'adsorption

3. Adsorption

3.1 Définition

L'adsorption est une opération physique de séparation au cours de laquelle, des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, d'une manière plus ou moins réversible par des interactions spécifiques, privilégiée et sélective (Wuithier, 1972 ; Desjardins, 1990 ; Chitour, 1992, El Azzouzi, 1999). Selon la nature du fluide, gaz ou liquide, mis en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption gaz-solide et l'adsorption liquide-solide (cas de notre étude).

La technologie de séparation par adsorption constitue, aujourd'hui, l'une des technologies de séparation les plus employées en génie des procédés (Sun et Meunier, 2003 ; Febrianto et al., 2009 ; Costa et al., 2009).

Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales puisqu'il s'agit d'un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques pouvant nuire à la santé de l'homme et à son environnement (Sun et Meunier, 2003).

3.2 Types d'adsorption

Au cours de l'adsorption, la nature des forces ainsi que la quantité d'énergie mises en jeu lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Wuithier, 1972 ; Chitour, 1992 ; El Azzouzi, 1999).

3.2.1 Adsorption physique ou physisorption

Ce type d'adsorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (Wuithier, 1972). Ces interactions permettent une possible adsorption en mono et multicouches (Chitour, 1992).

L'adsorption physique est un phénomène spontané, toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures (Chitour, 1992). La force des interactions mises en jeu, qui correspond à une énergie d'adsorption comprise entre 5 et 40 kJ/mole, est considérée comme faible : la désorption peut donc être totale (Rouquerol et al., 1999).

Dans le cas d'une telle adsorption, le processus très rapide et généralement limité par les phénomènes de diffusion, est parfaitement réversible. Les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température (Wuithier, 1972 ; Chitour 1992).

3.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La fixation des molécules à la surface se fait par liaisons de valence ou liaisons ioniques. Ce qui fait que cette adsorption est essentiellement irréversible et lente (Creanga, 2007). Elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mole : la désorption est difficile. L'adsorption chimique est donc un phénomène exothermique qui est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (Weber et Van Vliet, 1981 ; Creanga, 2007).

3.3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle se déroule en plusieurs étapes comme le montre la figure 3.1 (Weber et Smith, 1987 ; Creanga, 2007).

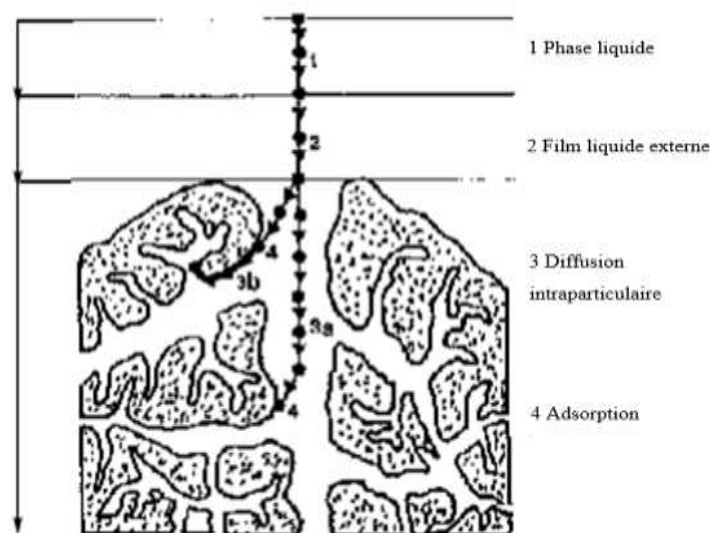


Figure 3.1 : Différentes étapes de transfert d'un soluté dans un solide poreux.

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

3.4 Paramètres affectant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant (Miraoui, 2016). Cette adsorption dépend de nombreux facteurs relatifs à l'adsorbant, l'adsorbât et le milieu d'adsorption

3.4.1 Propriétés de l'adsorbant

a. Structure poreuse et surface spécifique

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les adsorbants à base de polymères. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques (Creanga, 2007).

La classification des pores, proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les **micropores** dont le rayon est inférieur à 2 nm,
- les **mésopores** dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm,
- les **macropores** dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau 3.1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 3.1 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979).

Type de pores	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	<2	0,20 -0,60	400,0 – 900,0
Mésopores	2–50	0,02-0,10	20,0 – 70,0
Macropores	>50	0,20 – 0,80	0,5 – 2,0

La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. En règle générale, un adsorbant microporeux sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules plus volumineuses (McKay, 1982 ; Wang, 1997).

b. Fonctions de surface

La présence de certains groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants affecte la capacité d'adsorption. En fait, tout dépend de la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat.

L'activation en présence d'air ou d'agent oxydant conduit à la formation de groupements cycliques ou fonctions de surface. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés. D'autres groupements peuvent aussi se former comme les groupements azotés, soufrés ou halogénés. L'adsorbant développe alors en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface mais aussi des molécules présentes dans la solution. Le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des adsorbants devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse contenant le polluant (Dabrowski et al., 2005).

Les adsorbants polaires dits hydrophiles (alumine, silicate, ...) adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les adsorbants non polaires dits hydrophobes (charbon, adsorbants polymériques,...) adsorbent de préférence des substances non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau (Carbonell, 1985 ; Suzuki, 1990).

b.1 Caractère acide

Une charge négative en surface d'un adsorbant résulte de la présence de groupements carboxyliques (-COOH), phénoliques (-OH), carbonyles (-C=O). Ces fonctions donnent à l'adsorbant un caractère acide et des propriétés hydrophiles (Léon et al., 1992 ; Bansal et al., 1988). En effet, ces groupements ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de

composés organiques non polaires en solution aqueuse (Franz et al., 2000; Li et al., 2002; Daifullah et al., 2003; Salame, 2003; Nevskaia et al., 2004; Alvarez et al., 2005; Villacanas et al., 2006).

b.2 Caractère basique

Pour certains adsorbants, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs attribuent ce phénomène à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène) à la surface de l'adsorbant. Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004). D'après d'autres auteurs, il semblerait que ce caractère basique serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde. Ce phénomène réduit la capacité de rétention de composés organiques non polaires à la surface de l'adsorbant (Nimali, 1996).

3.4.2 Propriétés de l'adsorbant

La nature chimique de l'adsorbant (polarité, polarisabilité, liaisons π ...) influe sur la quantité adsorbée. Plus la molécule est polaire plus elle est adsorbée sur une surface polaire et vice-versa (Baudu et al., 2001). Les propriétés physiques de l'adsorbant telle que la taille des molécules peut aussi influencer la sélectivité (Giraudet, 2019). En règle générale, les molécules présentant une taille plus petite que celle des pores de l'adsorbant sont adsorbées de manière préférentielle (Masson, 2015).

Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé (Chitour, 2004).

3.4.3 Milieu d'adsorption

a. pH du milieu

Pour un adsorbant donné, la nature des interactions et la capacité d'adsorption vont dépendre de la valeur du pH du milieu. Il s'agit d'un facteur important dans toutes les études d'adsorption car il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et celle de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. La variation du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels en tant que sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

Ceci conduit ensuite à un déplacement de la cinétique de réaction et à un changement des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption (Bhaumik et al, 2012).

b. Température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Elle définit la nature de l'adsorption (endothermique ou exothermique) et peut influencer notablement la capacité d'adsorption. Effectivement, une adsorption endothermique serait meilleure à températures élevées et une adsorption exothermique serait favorisée à basses températures (Slejko, 1985).

3.5 Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité du substrat adsorbée (gaz ou liquide) en fonction de la concentration du soluté (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) en équilibre à une température donnée (Slejko, 1985). L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu, adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non,...etc (Wuithier, 1972).

3.5.1 Classification des isothermes selon Giles

Giles et al. (1960) proposent une classification qui regroupe quatre types d'isothermes comme le montre la figure 3.2.

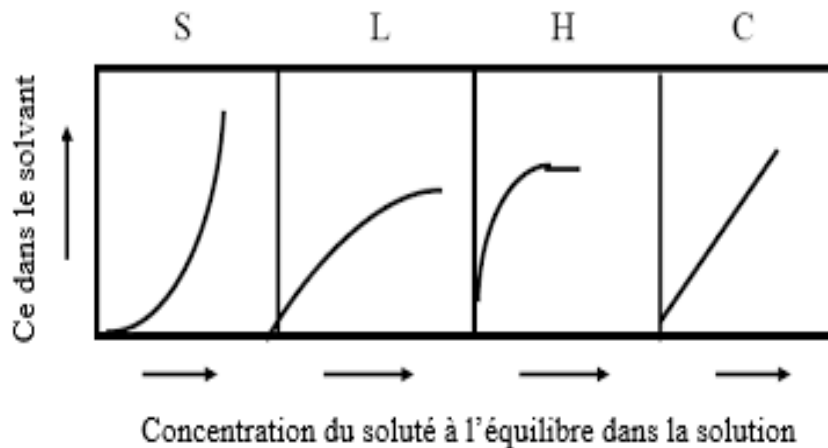


Figure 3.2 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1960).

- **Type H**, dit de 'haute affinité', correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.
- **Type L**, dit de 'Langmuir', correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.
- **Type C**, dit de 'partition constante', est caractérisé par une constante de partition du substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, la présence d'un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et d'un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux est nécessaire.
- **Type S**, dit 'sigmoïdale', correspond à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.

3.5.2 Classification des isothermes selon l'IUPAC

Cette classification permet de distinguer six types d'isothermes d'adsorption comme l'illustre la figure 3.3 (IUPAC, 1985).

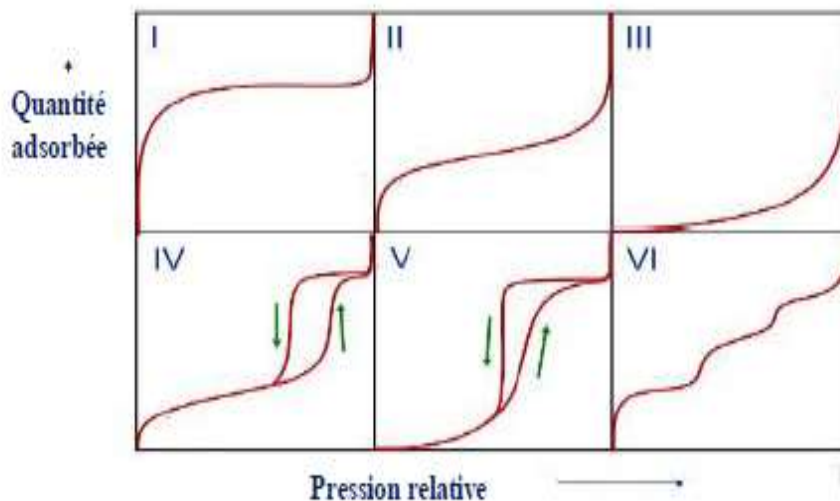


Figure 3.3 : Classification des isothermes selon l'IUPAC (1985).

- **Type I** : Cette forme décrit un phénomène d'adsorption réversible en monocouche qui se caractérise visuellement par la formation d'un plateau sur un large domaine de pression (concentration). Cette isotherme est caractéristique d'une forte interaction entre l'adsorbant et la première couche d'adsorbat. Cette forte interaction s'explique souvent, dans le cas de la physisorption, par la structure microporeuse de l'adsorbant. Aux très faibles pressions, la

courbure de l'isotherme dépend alors de cette structure. Dans le cas où les pores de l'adsorbant ont une dimension proche de la taille de la molécule de sorbat, il est question d'un remplissage primaire de micropores, l'isotherme devient très raide. Dans le cas où les micropores sont plus larges que la taille des molécules, le mécanisme de remplissage aux faibles pressions s'écarte d'un remplissage idéal monocouche. Ainsi, la courbure de l'isotherme devient moins raide.

- **Type II** : Ce type d'isotherme décrit la formation d'une première couche d'adsorbant à la surface de l'adsorbant aux faibles pressions puis, la formation d'une multicouche qui est caractéristique d'un adsorbant possédant une importante surface externe. L'adsorbant peut être non poreux, macroporeux ou encore mésoporeux. Ce phénomène n'exclut pas non plus l'existence d'une microporosité mais celle-ci ne permet pas à elle seule d'expliquer le développement du film adsorbé en multicouche aux pressions intermédiaires. Elle conditionne cependant la taille et la raideur de l'isotherme aux très faibles pressions comme pour une isotherme de type I. L'isotherme de type II concerne généralement les adsorbants possédant une structure hétérogène comme les agrégats de poudres de ciment ou d'argile. Une autre particularité de cette isotherme est l'absence de plateau aux fortes pressions.
- **Type III** : Ce type décrit une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant et une forte interaction adsorbant-adsorbant. Par conséquent, l'adsorption en multicouche commence avant la formation complète de la monocouche à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène implique une adsorption sélective sur des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant autour desquels les molécules de sorbat s'accumulent ce qui mène à la formation de clusters. C'est cette particularité qui explique la forme convexe de l'isotherme. Ce type d'équilibre est rencontré lorsqu'il est question d'étudier l'adsorption de l'eau sur une surface de graphite ou sur du charbon actif mésoporeux ou macroporeux.
- **Type IV** : Ce type ressemble en tous points à un type II aux faibles pressions. Il est cependant important de constater la formation d'un palier, aux plus fortes pressions, qui s'apparente à un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Si ces mésopores sont dotés d'une structure cylindrique uniforme, ce qui est rarement le cas, il est possible de parler d'un phénomène d'adsorption complètement réversible. Dans cette situation, la montée en quantité adsorbée pour atteindre le palier est verticale. Ce type d'isothermes est doté d'une boucle d'hystérèse.

- **Type V** : Ce type est caractéristique d'un équilibre d'adsorption de faible interaction aux faibles pressions. Aux plus fortes pressions, la formation d'un palier est constatée ce qui traduit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.
- **Type VI** : Ce type suggère que les molécules d'adsorbat s'adsorbent couche après couche sur la surface de l'adsorbant qui est parfaitement uniforme. Ce mécanisme de recouvrement se traduit par la formation de paliers successifs. Ce comportement est observé lors de l'adsorption d'une molécule sonde (Krypton à 110K ou Xénon à 77,3K) sur des nanotubes de carbone ou du méthane sur du graphite.
- **Boucles d'hystérésis** : La thermodynamique atteste que la quantité adsorbée à l'équilibre est réversible et contrôlée par le potentiel chimique. Cette hypothèse est valable dans le cas de l'adsorption monocouche. Cependant, pour l'adsorption multicouche en milieu confiné, le chemin emprunté par la branche d'adsorption diffère souvent du chemin emprunté par la branche de désorption. Cette différence met en évidence un phénomène irréversible : la condensation capillaire dans les mésopores. Ainsi, les boucles d'hystérésis apparaissent souvent dans le cas de l'adsorption multicouches (Chauveau, 2014).

3.5.3 Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire les isothermes d'adsorption. Chaque modèle s'appuie sur des hypothèses et est donné sous forme d'une équation pouvant comporter plusieurs paramètres.

a. Modèle de Langmuir

Initialement développé pour l'adsorption à l'interface gaz-solide, le modèle de Langmuir (1918) permet de décrire correctement l'adsorption à l'interface liquide-solide. Ce modèle est relatif à une adsorption en monocouche et repose sur les trois conditions suivantes :

- des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- une seule molécule par site,
- aucune interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation proposée par Langmuir est donnée par la relation (3.1).

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad (3.1)$$

Avec

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

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

Q_m : la quantité maximale adsorbée nécessaire pour former la monocouche (mg/g),

k_L : la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (L/mg). Cette constante est relative à l'énergie d'adsorption.

b. Modèle de Freundlich

Ce modèle s'applique dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience (Chitour, 1979). Ce modèle tient compte des possibles interactions entre les molécules adsorbées et de l'hétérogénéité de la surface. La relation empirique proposée par Freundlich (1906) est donnée par l'équation (3.2).

$$Q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

Avec

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

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

k_f et n : les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un adsorbat donné. L'unité de k_f est $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$.

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1,0$) ou faible ($n > 1$). La constante n est très souvent remplacée par $(1/n)$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers l'unité, l'isotherme devient linéaire donc de type C (Freundlich, 1906).

c. Modèle de Temkin

Ce modèle tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'équation proposée par Temkin et Pyzhev (1940) est donnée par la relation (3.3).

$$Q_e = B_1 \ln(k_t C_e) \quad (3.3)$$

Avec

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

B_1 : la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mole),

k_t : la constante d'équilibre de l'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g),

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K),

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

T : la température (K).

d. Modèle de Dubinin-Raduskevich

Ce modèle tient compte de l'hétérogénéité de la surface d'adsorption et fait intervenir la porosité apparente et l'énergie libre d'adsorption (Ozcan et al., 2005 ; Ozcan et al., 2006 ; Kavitha et Namasivayam, 2007). La relation proposée par Dubinin et Radushkevich (1947) est donnée par la relation (3.4).

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta_{D-R} \varepsilon^2) \quad (3.4)$$

Avec

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

Q_m : la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide (mg/g),

β_{D-R} : la constante d'isotherme de Dubinin – Radushkevich (mole²/J²),

ε : le potentiel de Polanyi, donné par la relation (3.5).

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (3.5)$$

Avec

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

C_s : la solubilité de l'oxytétracycline (mg/L),

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K),

T : la température (K).

L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mole) peut être déterminée à partir des valeurs de β_{D-R} selon l'équation (3.6), Ozcan et al. (2006).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta_{D-R}}} \quad (3.6)$$

Cette énergie moyenne d'adsorption (E) fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés. En effet, Si E est comprise entre 8 et 16 kJ/mole, le processus suit une adsorption par échange d'ions. Pour des valeurs de $E < 8$ kJ/mole, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16$ kJ/mole, le processus est dominé par la diffusion intraparticule (Ozcan et al., 2005 ; Ozcan et al., 2006 ; Gherbi, 2008).

3.6 Cinétique d'adsorption

L'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène où la cinétique est souvent complexe. Plusieurs modèles ont été établis pour décrire cette cinétique. Ces modèles sont de deux types : les modèles d'adsorption réactionnelle et les modèles d'adsorption diffusionnelle (Masson, 2015).

3.6.1 Modèles d'adsorption réactionnelle

a. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de Lagergreen (1898) suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t (équation 3.7).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.7)$$

L'intégration de l'équation (3.7) aboutit à l'équation (3.8)

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.8)$$

Avec

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (l/min),

Q_t : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

t : le temps de contact (min).

b. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de Ho et Mc Kay (1999) suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel au carré de la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, équation (3.9).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.9)$$

L'intégration de l'équation (3.9) conduit à la relation (3.10).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3.10)$$

Avec

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption de pseudo second ordre (g/mg/min),

Q_t : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'instant t (mg/g),

Q_e : la quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg/g),

t : le temps de contact (min).

3.6.2 Modèles d'adsorption diffusionnelle

a. Modèle de diffusion externe

Ce modèle considère que la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion externe à cause de la résistance du film liquide autour de l'adsorbant, la diffusion interne étant négligeable (Mckay et Poots, 1980). L'évolution de la concentration du soluté dans la solution est exprimée par la relation (3.11).

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta_L S(C_t - C_s) \quad (3.11)$$

Avec

β_L : le Coefficient de diffusion externe (m/min),

C_t : la concentration de la solution au temps t (mg/L),

C_s : la concentration du soluté à l'interface liquide/solide (mg/L),

S : la surface spécifique de la particule (m^2/m^3) donnée par l'équation (3.12).

$$S = \frac{6 A}{d_p \rho_{app}} \quad (3.12)$$

Avec

A : la dose de l'adsorbant utilisée (g/cm^3),

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

ρ_{app} : la masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm^3).

Pour simplifier l'équation (3.11), les hypothèses suivantes ont été adoptées : à $t=0$, C_s est négligeable et $C_t = C_0$, ce qui conduit à l'équation (3.13).

$$\left(\frac{dC_t}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S C_0 \quad (3.13)$$

Avec

C_0 : la concentration initiale de la solution au temps t (mg/L),

t : le temps de contact (min),

L'équation (3.13) peut s'écrire sous la forme de la relation (3.14).

$$\left(\frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (3.14)$$

L'intégration de l'équation (3.14) entre 0 et t aboutit à l'équation (3.15).

$$\frac{C_t}{C_0} = -\beta_L S t + 1 \quad (3.15)$$

La pente de la droite C_t/C_0 en fonction du temps permet d'estimer le coefficient de diffusion externe.

b. Modèle de diffusion interne

Proposé par Urano et Tachikawa (1991), ce modèle suppose que la diffusion externe est négligeable. Le coefficient de diffusion intra-particule peut être déterminé de la relation (3.16).

$$\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = -\frac{4 \pi^2 D_i}{d_p^2} t \quad (3.16)$$

Avec

Q_t : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

D_i : le coefficient de diffusion intra-particule (m^2/min),

t : le temps de contact (min).

La pente de la courbe donnant $\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right)$ en fonction du temps permet de calculer le coefficient de diffusion interne D_i .

Partie 2 :

Résultats expérimentaux

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

4. Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

4.1 Préparation de l'adsorbant à base d'écorces d'oranges et de mandarines

Les écorces d'oranges et de mandarines utilisées dans le cadre de cette étude ont été obtenues à partir de plusieurs sources notamment, les déchets ménagers, les déchets des restaurants universitaires et les déchets des cafétérias qui préparent les jus naturels à base d'agrumes.

La préparation du charbon à partir des écorces d'oranges et de mandarines passe une succession d'opérations physiques.

4.1.1 Lavage

Dans un premier temps, les écorces ont été lavées avec du détergent puis rincées plusieurs fois à l'eau du robinet jusqu'à ce que l'eau en contact avec ces écorces devienne claire. Les écorces récupérées ont été, ensuite, lavées plusieurs fois à l'eau distillée (figure 4.1). Cette opération a permis d'éliminer les moisissures et une grande partie des impuretés.



Figure 4.1 : Les écorces d'oranges (a) et de mandarines (b) après lavage.

4.1.2 Séchage

Les écorces ainsi lavées ont été, par la suite, séchées à l'air libre pendant quelques jours puis mises à l'étuve Thermocenter de marque Savislab sous une température de 45°C (figure 4.2).

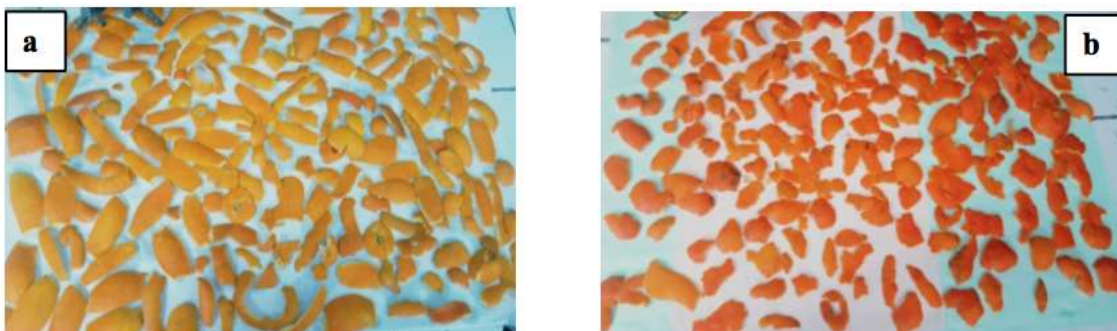


Figure 4.2 : Séchage à l'air des écorces d'oranges (a) et de mandarines (b).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

4.1.3 Broyage et tamisage

Le broyage répétitif des écorces séchées a été effectué avec un moulin à café électrique de marque Bosch. Après broyage, les poudres d'écorces d'oranges et de mandarines ont été tamisées manuellement de manière à obtenir une granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (figure 4.3).



Figure 4.3 : Ecorces d'oranges (a) et de mandarines (b) après broyage et tamisage.

4.1.4 Calcination des écorces d'oranges et de mandarines

Les écorces d'oranges et de mandarines broyées ($100\mu\text{m}$) ont été mélangées dans un rapport massique de 50%. Le mélange ainsi obtenu a été calciné dans un four à moufle de Marque Naberthem réglé sous une température de 500°C pendant 60 minutes. Le charbon issu de la calcination des écorces a été tamisé manuellement afin de récupérer la fraction dont les particules ont une taille inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (figure 4.4). Cette calcination devrait permettre d'augmenter la surface spécifique afin d'améliorer le pouvoir adsorbant des écorces d'agrumes.



Figure 4.4 : Charbon d'écorces d'agrumes (oranges et mandarines).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

4.2 Caractérisation de l'adsorbant

Plusieurs techniques d'investigation ont été employées pour caractériser le biosorbant à base d'écorces d'oranges et de mandarine à l'état naturel et à l'état activé.

4.2.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à l'adsorbant et renseigne sur la masse réelle du matériau mise en contact avec l'adsorbat. Ce paramètre a été déterminé par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau, séchée à 105°C jusqu'à poids constant.

$$H(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} 100 \quad (4.1)$$

Avec

H : le taux d'humidité (%),

m_i : la masse de l'adsorbant avant séchage (g),

m_f : la masse de l'adsorbant après séchage (g).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Taux d'humidité des écorces d'agrumes.

Taux d'humidité (%)	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
5,13	4,62

D'après le tableau 4.1, les écorces d'agrumes calcinées présentent un taux d'humidité inférieur à celui des écorces d'agrumes naturelles.

4.2.2 Teneur en cendres

Ce paramètre a été déterminé à partir de la perte de masse, lors de la calcination. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie après calcination. Le taux de cendre est calculé par le biais de la formule (4.2).

$$TC(\%) = \frac{(m_i - m_{f500})}{m_i} 100 \quad (4.2)$$

Avec

TC : la teneur en cendres (%),

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

m_i : la masse de l'adsorbant avant calcination (g),

m_{f500} : la masse de l'adsorbant après calcination à 500°C pendant 60 min (g).

Le résultat obtenu est présenté dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Teneur en cendres des écorces d'agrumes à l'état naturel.

Teneur en cendres (%)
89,70

Le tableau 4.2 indique que la teneur en cendres est très élevée. Elle correspond à une grande perte de masse ce qui est un inconvénient de la calcination à une température de 500°C.

4.2.3 Porosité

La porosité d'un matériau poreux correspond au rapport entre le volume des vides (des pores) et le volume total du matériau. Ce paramètre traduit l'existence de pores plus ou moins tortueux parcourant le volume brut du solide. Ces pores ont généralement des diamètres pouvant aller de 5Å° à plusieurs centaines d'Angströms (Ettlili, 2008). La distribution de ces pores au sein du charbon dépend de la température de l'activation et de la matière première utilisée (Bergna et al., 2018). La porosité constitue un paramètre important qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat.

Pour déterminer la porosité du mélange d'écorces d'oranges et de mandarines, une éprouvette graduée de 5mL a été remplie avec une masse de matériau équivalente à un volume V_{total} . Puis, un volume V_{pores} de méthanol a été versé avec une burette graduée jusqu'à saturation du vide et recouvrement total des écorces. La porosité est alors déterminée par la relation (4.3).

$$\varepsilon(100) = \frac{V_{pores}}{V_{total}} 100 \quad (4.3)$$

Avec

ε : la porosité externe (%),

V_{pores} : le volume vide de l'échantillon (cm³),

V_{total} : le volume apparent de l'échantillon (cm³).

Les résultats obtenus pour les écorces à l'état naturel et à l'état calciné sont regroupés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Porosité des écorces d'agrumes.

Porosité (%)	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
75	77

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

D'après le tableau 4.3, l'activation physique des écorces d'agrumes conduit à une légère augmentation de la porosité externe.

4.2.4 pH d'équilibre

La procédure adoptée pour la mesurer du pH selon la norme NSX 31-103 consiste à mettre en solution 5g d'adsorbant avec 50mL d'eau distillée. L'ensemble a été mis sous agitation pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre entre les deux phases. Après une décantation de 3 heures, le pH a été mesuré en utilisant un pH-mètre (Hanna Instruments, pH 210) muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : pH des écorces d'agrumes.

pH	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
4,10	11,28

Les écorces d'agrumes ont un caractère acide alors que les écorces d'agrumes calcinées présentent un caractère basique.

4.2.5 pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH du point de charge nulle (pH_{pzc}) est une propriété fondamentalement importante utilisée dans la modélisation de l'interaction des surfaces solides avec des solutions aqueuses et des solutés (Eggleston, 1998). Il correspond à la valeur du pH pour laquelle la densité de charge électrique totale à la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Etant déterminé par des mesures électrocinétiques, il est aussi appelé point isoélectrique (Gherbi, 2008).

D'après Rivera-Utrilla et al. (2001), la méthode de détermination de ce point consiste à mettre en contact des masses de 0,8g de charbon avec 50mL de solutions électrolytiques (NaCl) à 0,01mole/L dont le pH est compris entre 2 et 14,5. L'ajustement du pH se fait par ajout de NaOH ou de HCl. Les différents mélanges sont mis sous agitation continue pendant 48 heures à température ambiante. Après décantation, le pH a été remesuré.

Les figures 4.1 et 4.2 présentent l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour les écorces d'oranges et de mandarines à l'état naturel et à l'état calciné, respectivement.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

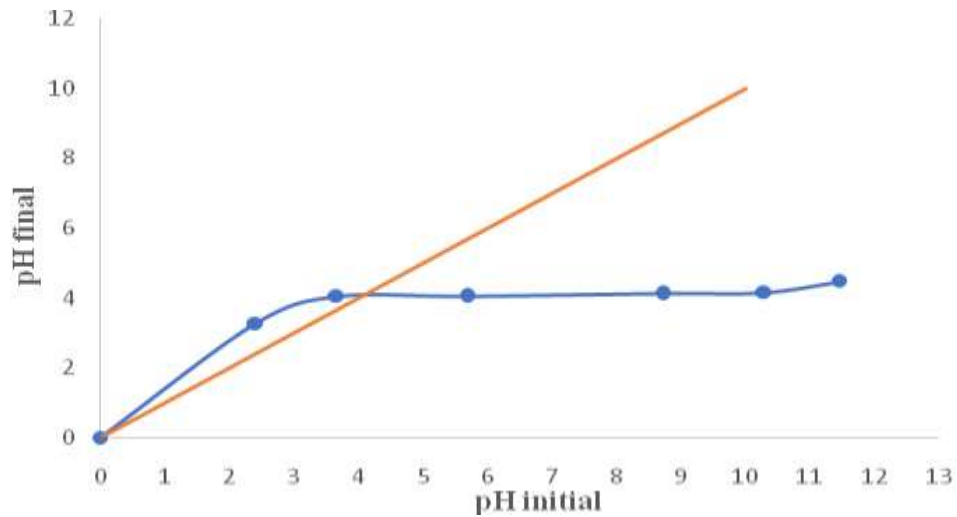


Figure 4.1 : pH_{zpc} des écorces d'agrumes à l'état naturel.

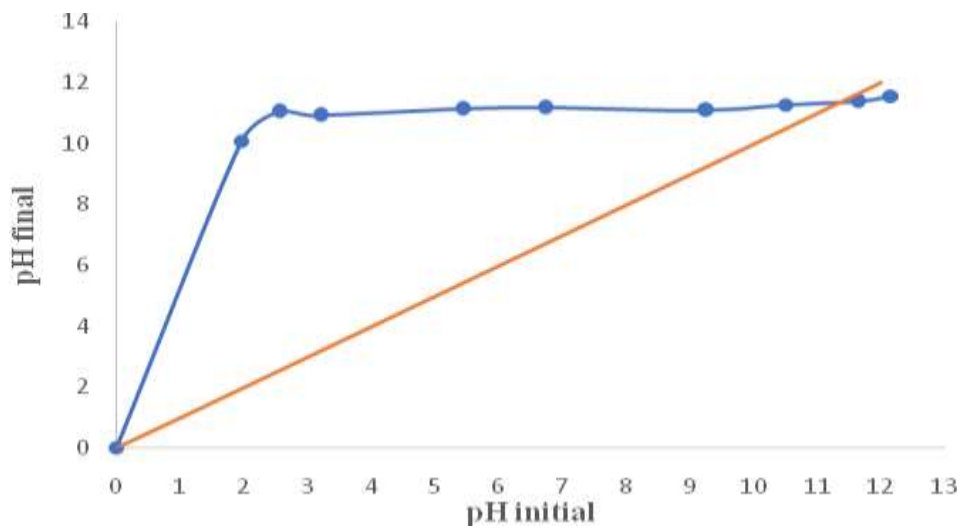


Figure 4.2 : pH_{zpc} des écorces d'agrumes à l'état calciné.

Les valeurs de pH au point de charge nulle sont présentées dans le tableau 4.5.

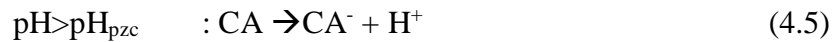
Tableau 4.5 : pH au point de charge nulle des écorces d'agrumes.

pH _{pzc}	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
3,73	11,42

Les valeurs du pH au point de charge nulle sont proches de celles du pH d'équilibre des écorces d'agrumes en solution aqueuse. Lorsque le pH initial de la solution est inférieur au pH_{pzc} du charbon, ce dernier va (se charger positivement) consommer des protons de la

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

solution qui deviendra moins acide (équation 4.4). Dans le cas inverse, l'adsorbant va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide (équation 4.5), Chabani (2013).



4.2.6 Masse volumique apparente

Ce paramètre a été déterminé en introduisant, dans une éprouvette graduée de 5mL, une masse m de charbon. Le volume V occupé par cette masse de charbon est relevé et la masse volumique est alors calculée à l'aide de la relation (4.6).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.6)$$

Avec

ρ : la masse volumique apparente (g/cm^3),

m : la masse de charbon (g),

V : le volume occupé par le charbon dans éprouvette (cm^3).

Les masses volumiques apparentes des écorces d'agrumes à l'état naturel et à l'état calciné sont présentés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Masse volumique apparente des écorces d'agrumes.

Masse volumique apparente (g/cm^3)	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
0,3020	0,2610

La calcination à 500°C réduit la masse volumique apparente des écorces d'agrumes.

4.2.7 Masse volumique réelle

La masse volumique réelle $\rho_{\text{réelle}}$ a été déterminée en introduisant une masse connue m_0 de charbon dans un pycnomètre de volume V_p de 5 cm^3 . Le volume vide dans le pycnomètre a été rempli avec du méthanol de masse volumique ρ_M égale à $0,792 \text{ g}/\text{cm}^3$. Le méthanol a été choisi pour sa faculté à occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol m_M ajoutée a été quantifiée par pesée différentielle du pycnomètre avant et après remplissage. La masse volumique réelle est calculée en utilisant la relation (4.7).

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m_0}{V_p - V_M} = \frac{m_0}{V_p - \frac{m_M}{\rho_M}} \quad (4.7)$$

Avec

$\rho_{\text{réelle}}$: la masse volumique réelle (g/cm^3),

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges et de mandarines

ρ_M : la masse volumique du méthanol (g/cm^3),

m_0 : la masse de charbon dans le pycnomètre (g),

m_M : la masse de méthanol ajouté dans le pycnomètre (g),

V_p : le volume du pycnomètre (cm^3),

V_M : le volume de méthanol ajouté dans le pycnomètre (cm^3).

Les valeurs des masses volumiques réelles sont regroupées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Masse volumique réelle des écorces d'agrumes.

Masse volumique réelle (g/cm^3)	
Ecorces d'agrumes naturelles	Ecorces d'agrumes calcinées
1,2160	1,1290

Comme pour la masse volumique apparente, la calcination réduit la masse volumique réelle des écorces d'agrumes calcinées.

Chapitre 5 :
Adsorption de
l'oxytétracycline sur les
écorces d'agrumes calcinées

5. Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

5.1 Introduction

Cette étude a pour but d'évaluer l'efficacité d'un biosorbant, synthétisé à partir de déchets de l'industrie agroalimentaire en l'occurrence les écorces d'oranges et de mandarines, vis à vis d'un polluant émergent de type pharmaceutique qu'est l'antibiotique, oxytétracycline. Ce travail porte sur deux axes majeurs ayant trait à l'environnement à savoir la valorisation des déchets mais aussi la préservation de cette ressource vitale et fragile qu'est l'eau.

5.2 Adsorption de l'oxytétracycline

5.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour la mesure des différentes concentrations en oxytétracycline avant et après adsorption sur charbon d'écorces d'agrumes, nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption UV/visible comme technique d'analyse. C'est l'une des méthodes qualitatives et quantitatives la plus usitée dans l'industrie pharmaceutique. Le spectrophotomètre à balayage UV/Visible utilisé est de marque JENWAY 6705. Cependant, une courbe d'étalonnage est nécessaire.

L'établissement de cette dernière est assujettie à la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'oxytétracycline en spectrophotométrie UV/Visible. Pour ce faire, nous avons procédé à un balayage entre 300 nm et 400 nm d'une solution à 10mg/L en oxytétracycline. Le spectre de balayage est mis en évidence par la figure 5.1 où nous observons une absorbance maximale $A_{\max}=0,177$ pour une longueur d'onde $\lambda_{\max}= 356$ nm.

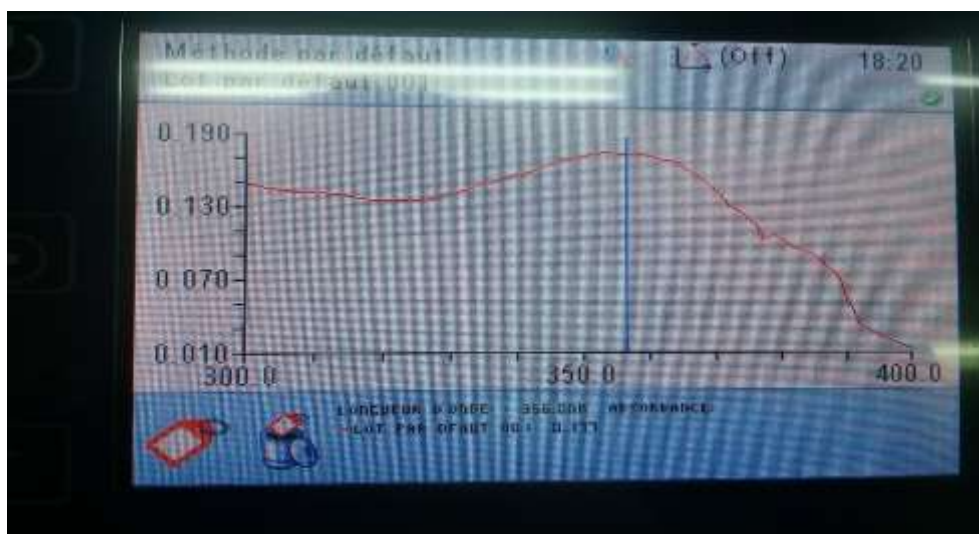


Figure 5.1 : Balayage spectral de la solution à 10mg/L d'oxytétracycline.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

La courbe d'étalonnage, représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en antibiotique, a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par spectrophotométrie UV-visible d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution d'une solution mère ($C_0=50\text{mg/L}$) en oxytétracycline. Les résultats obtenus sont schématisés par la figure 5.2.

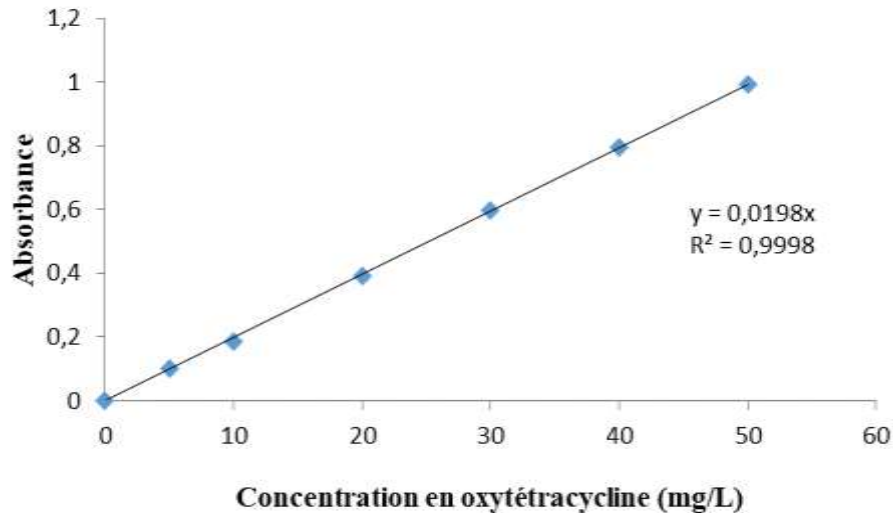


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

5.2.2 Essais d'adsorption

a. Cinétique d'adsorption

Tous les essais ayant trait à la détermination du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat ont été réalisés en mode batch. Le principe consiste à la mise en contact de masses bien connues de charbon d'écorces de mandarines et d'oranges, préalablement séchées à 45°C , avec des volumes de 100 mL de solutions d'oxytétracycline à 10mg/L et à 30mg/L. Afin d'éviter la photo dégradation de la molécule pharmaceutique, tous les béchers contenant les différents mélanges (solide-liquide) ont été enveloppés de papier aluminium puis soumis à une agitation continue sous une vitesse de 500 tr/min de manière à assurer le meilleur contact entre les deux phases liquide et solide.

A des intervalles de temps bien déterminés, des échantillons sont prélevés, centrifugés à 3200 tr/min à l'aide d'une centrifugeuse de marque Sigma 2-6 puis filtrés sur des filtres seringues ($0,45\mu\text{m}$) avant d'être analysés par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde définie précédemment.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Les conditions opératoires retenues pour le bon déroulement de ces cinétiques d'adsorption sont résumées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.

Adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie de l'adsorbant (µm)	≤100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10 et 30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Temps de contact (min)	1 à 120
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La quantité Q_t adsorbée (mg/g) à l'instant t , ainsi que le taux d'élimination r (%) sont calculés respectivement à partir des équations (5.1) et (5.2).

$$Q_t = \left(\frac{c_0 - c_t}{m} \right) V \quad (5.1)$$

Avec

Q_t : la quantité d'oxytétracycline adsorbée à l'instant t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale en oxytétracycline (mg/L),

C_t : la concentration en oxytétracycline à l'instant t (mg/L),

m : la masse de charbon d'écorces d'agrumes utilisée (g).

$$r = \frac{c_0 - c_t}{c_0} 100 \quad (5.2)$$

Avec

r : le taux d'élimination (%),

C_0 : la concentration initiale en oxytétracycline (mg/L),

C_t : la concentration en oxytétracycline à l'instant t (mg/L).

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 5.3.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

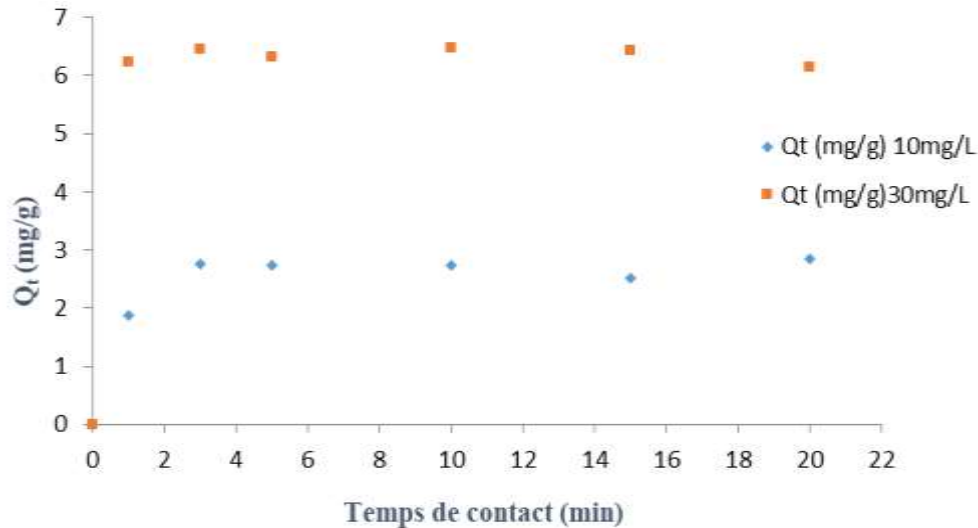


Figure 5.3 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ et 30mg/L ; $V=100\text{mL}$; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; $T=20\pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

D'après la figure 5.3, nous remarquons que l'augmentation de la concentration en polluant joue en faveur de la quantité adsorbée. En outre, nous constatons que l'adsorption est rapide en début de processus. En effet, après 3 minutes de contact, pour une concentration initiale en polluant de 10mg/L et 30mg/L , près de 53% et de 42% d'oxytétracycline ont été retenus respectivement par le charbon végétal. Cette rétention devient de plus en plus lente au cours du temps pour enfin atteindre l'équilibre après 5min de contact seulement. Au-delà, nous ne remarquons aucun changement significatif dans la quantité adsorbée en oxytétracycline. Ceci pourrait s'expliquer par la grande disponibilité des sites actifs libres du support en début d'expérience, disponibilité de sites qui devient de plus en plus faible avec le temps. Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les taux d'élimination (r), pour les deux concentrations en polluant et la masse d'adsorbant considérées, sont répertoriés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et taux d'élimination à l'équilibre ($m=0,2\text{g}$ d'écorces d'agrumes calcinées).

C_0 (mg/L)	10	30
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	2,74	6,47
r (%)	52,26	41,65

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle et dans la maîtrise des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer la qualité d'un adsorbant.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre (équation 3.7) et de pseudo-second ordre (équation 3.9) ont été utilisés pour évaluer la cinétique d'adsorption.

En utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les modèles cinétiques sus cités pour les systèmes solides liquides étudiés, nous aboutissons aux courbes des figures 5.4 et 5.5.

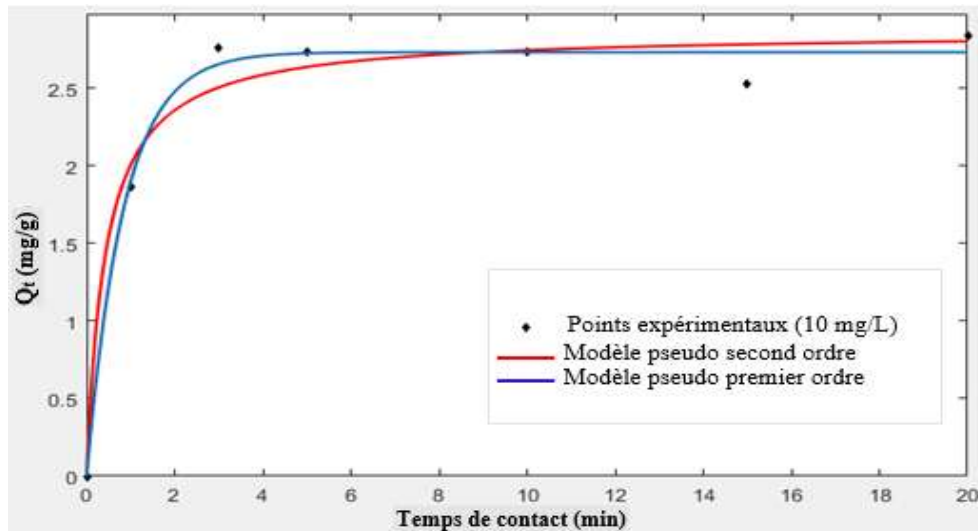


Figure 5.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=20^{\circ}\pm 1$ C ; $w=500$ tr/min).

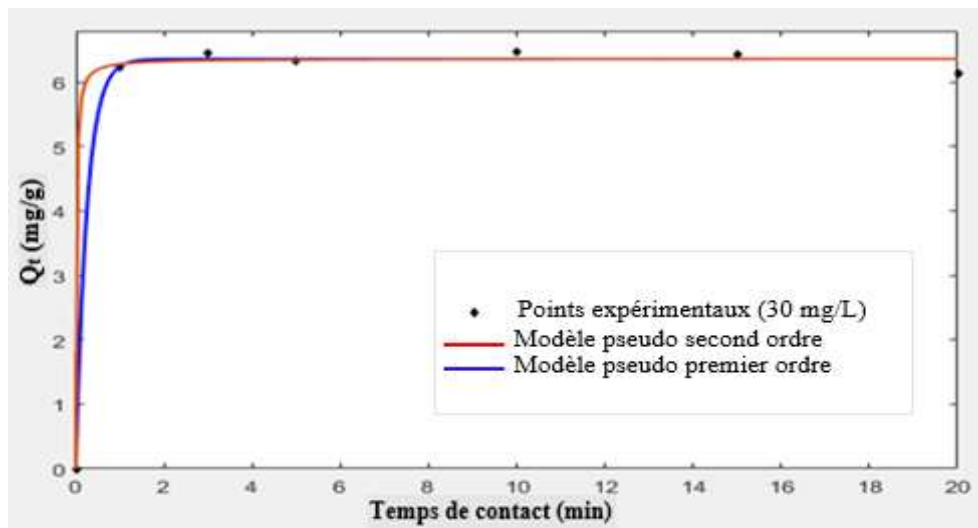


Figure 5.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=20^{\circ}\pm 1$ C ; $w=500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques, déduits des deux modèles, sont résumés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques relatifs aux deux modèles appliqués.

Modèle de pseudo premier ordre		
Nature de l'adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C	
C ₀ (mg/L)	10	30
k ₁ (min ⁻¹)	1,186	3,988
Q _{e,exp} (mg/g)	2,737	6,474
Q _{e,cal} (mg/g)	2,734	6,358
R ²	0,9898	0,9977
Modèle de pseudo second ordre		
Nature de l'adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C	
C ₀ (mg/L)	10	30
k ₂ (g/mg.min)	0,816	11,594
Q _{e,exp} (mg/g)	2,737	6,474
Q _{e,cal} (mg/g)	2,864	6,363
R ²	0,9750	0,9975

D'après les courbes des figures 5.4 à 5.5 et d'après le tableau 5.3, le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les différents systèmes étudiés.

c. Modélisation de la diffusion

Le calcul des coefficients de transfert de matière se fait par l'exploitation de la cinétique d'adsorption en ne considérant que les premiers points de l'évolution de cette cinétique. L'étape limitante peut être la diffusion externe ou la diffusion interne. Pour ce faire, les équations 3.15 et 3.16 ont été appliquées.

Cette modélisation, pour les différents mélanges solide-liquide considérés, est schématisée par les courbes des figures 5.6 à 5.9.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

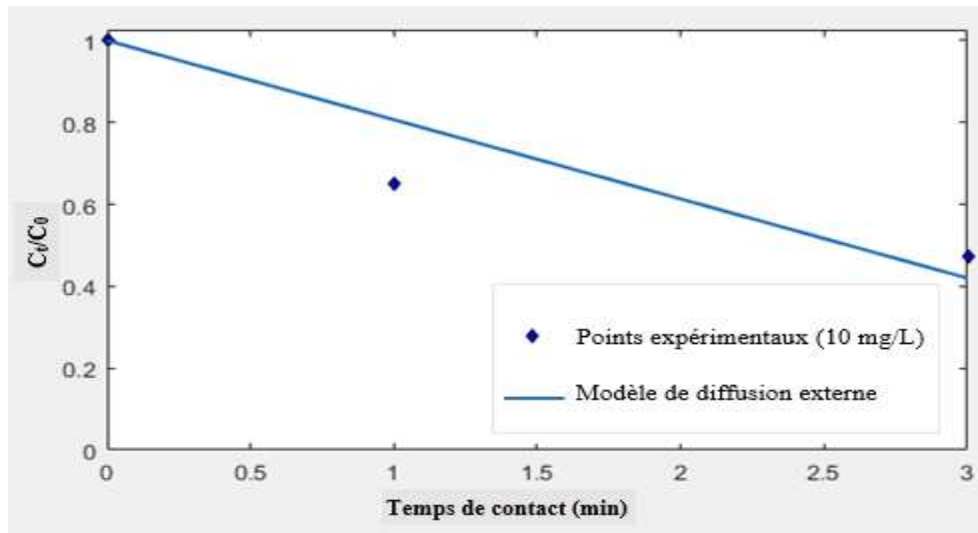


Figure 5.6 : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L, $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g).

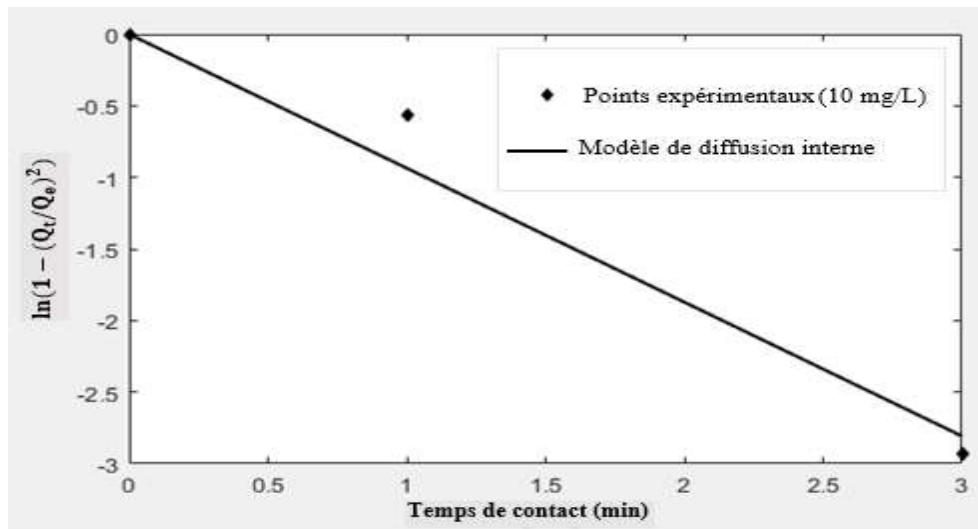


Figure 5.7 : Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L, $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

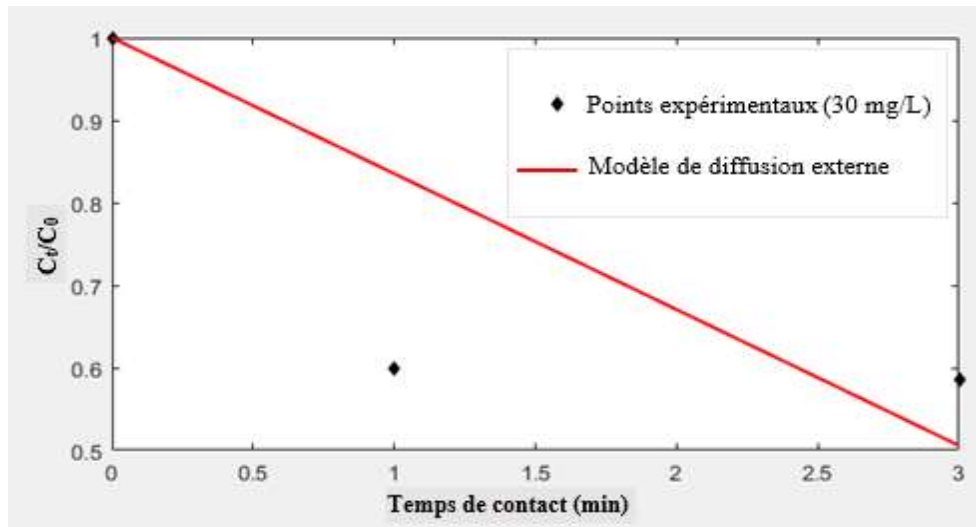


Figure 5.8 : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L, $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g).

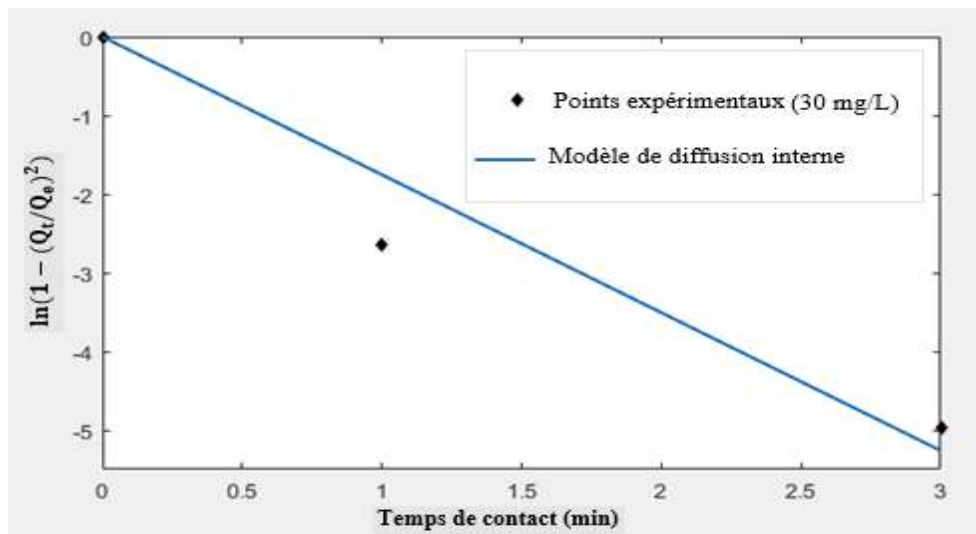


Figure 5.9 : Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L, $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g).

Les résultats de ces modélisations sont résumés dans les tableaux 5.4 et 5.5.

Tableau 5.4 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=10$ mg/L).

Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	K_i (m^2/s)	R^2	K_e (m/s)	R^2
0,2	$2,37 \cdot 10^{-10}$	0,9687	$4,21 \cdot 10^{-5}$	0,8077

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Tableau 5.5 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30\text{mg/L}$).

Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	K_i (m^2/s)	R^2	K_e (m/s)	R^2
0,2	$4,45 \cdot 10^{-10}$	0,9280	$3,58 \cdot 10^{-5}$	0,4396

D'après les résultats des calculs effectués, il semblerait que la diffusion interne soit l'étape limitante de ce processus d'adsorption et ce, quelle que soit la concentration de l'adsorbat utilisée. Ceci nous mène à dire que la résistance au sein du film entourant la particule solide est négligeable, ce qui peut être justifié par la vitesse d'agitation choisie.

d. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.

La détermination de cette isotherme, pour le système considéré, s'est faite sur la base des conditions opératoires, mises en relief par le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées.

Adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie de l'adsorbant (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	de 0 et 300
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Temps de contact (min)	60
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La représentation graphique de la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre (C_e) est donnée en figure 5.10.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

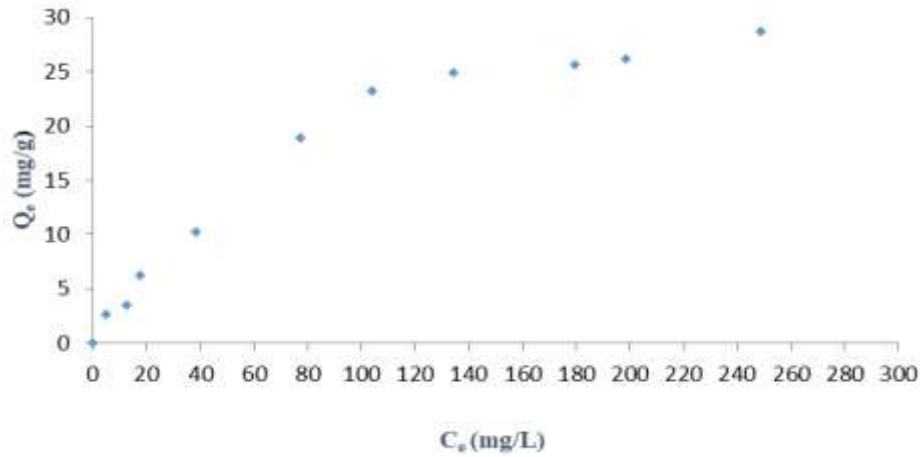


Figure 5.10 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact=60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

Dans cette étude, l'isotherme expérimentale obtenue a été modélisée à l'aide de quatre modèles que sont les modèles de Langmuir (équation 3.1), de Freundlich (équation 3.2), de Temkin (équation 3.3) et de Dubinin-Raduskevich (équation 3.4).

La régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) a été appliquée pour les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Raduskevich. Pour le modèle de Temkin, nous avons appliqué l'algorithme à régions de confiance (en anglais, Trust Region Algorithms) (Eason et al. 2015 ; Fahl, 2000)

La modélisation, ainsi faite, a conduit vers les courbes de la figure 5.11.

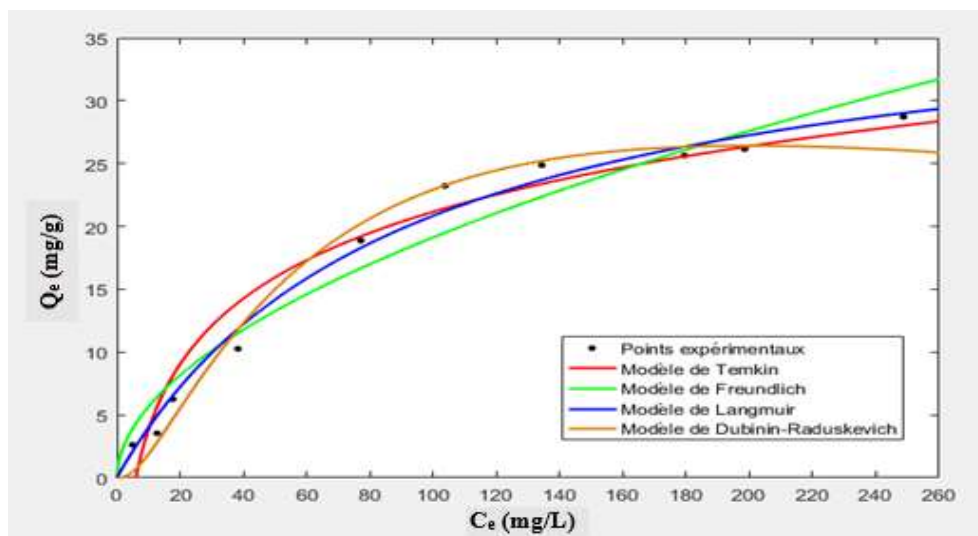


Figure 5.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Les paramètres calculés à partir des modèles appliqués sont regroupés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin- Radoskevich.

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,exp}$	28,72
$Q_{m,cal}$	39,41
k_L (L/mg)	0,01122
R^2	0,9899
Modèle de Freundlich	
k_F (mg/g)(L/g ^{1/n})	1,670
N	1,889
R^2	0,9624
Modèle de Temkin	
B_T (J/mole)	323,42034
k_T (L/g)	0,1659
R^2	0,9536
Modèle de Dubinin-Radoskevich	
β_{D-R} (mole ² /J ²)	4,9729.10 ⁻⁸
E (kJ/mole)	3,1708
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	28,72
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	26,42
R^2	0,9793

En nous basant sur la figure 5.11, sur les coefficients de régression obtenus et sur les quantités adsorbées obtenues par expérience et par calcul, le modèle de Dubinin-Radoskevich, est celui qui simule au mieux l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées. En outre, l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mole) trouvée à l'aide de ce modèle est inférieure à 8Kj/mole ce qui dénote d'une physisorption.

e. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant

L'impact de la masse d'écorces d'agrumes sur le taux d'élimination de l'oxytétracycline, prise à 30mg/L, a été défini par la variation de celle-ci entre 0,2g et 1,5 g. Le tableau 5.8 regroupe les conditions opératoires des différents essais effectués.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Tableau 5.8 : Conditions opératoires adoptées.

Adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
Masse de l'adsorbant (g)	0,2 à 1,5
Granulométrie de l'adsorbant (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30
Volume de la solution de l'oxytétracycline (mL)	100
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La variation du taux d'élimination r (équation 5.2) en fonction de la masse d'adsorbant est schématisée par la courbe de la figure 5.12.

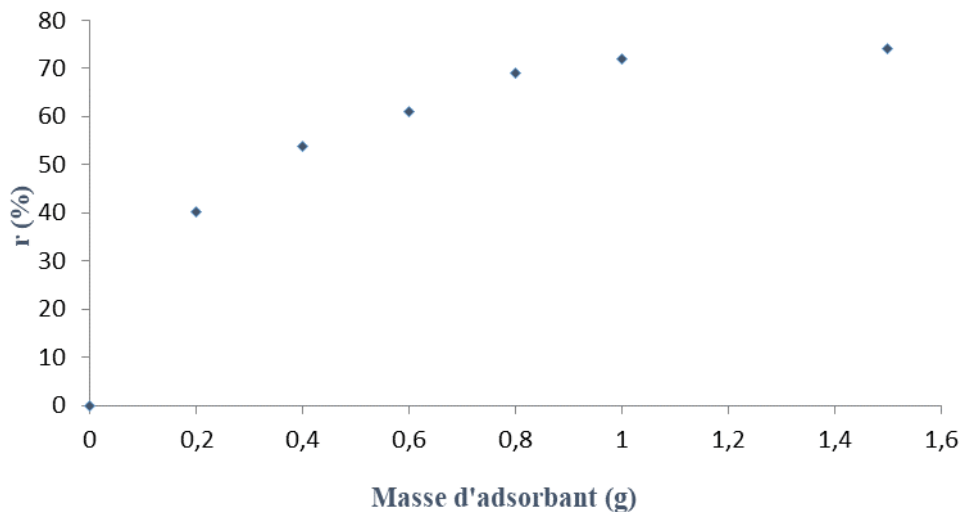


Figure 5.12 : Influence de la masse d'écorces d'agrumes calcinées sur le taux d'élimination ($C_0 = 30 \text{ mg/L}$; temps de contact = 60 min ; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $W = 500 \text{ tr/min}$).

Nous constatons que le taux d'élimination de l'oxytétracycline augmente avec la quantité d'adsorbant introduite et ce, jusqu'à une masse d'1g où le taux d'élimination atteint les 72%. Au-delà, ce taux n'est plus affecté par la variation de la quantité d'adsorbant.

f. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption de l'oxytétracycline par les écorces d'agrumes calcinées, nous avons choisi de réaliser nos essais à trois températures différentes : $4,0^\circ\text{C}$;

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

14,2°C et 21,2°C. Le tableau 5.9 met en relief les conditions dans lesquelles les expériences ont été réalisées.

Tableau 5.9 : Conditions opératoires appliquées.

Adsorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie de l'adsorbant (µm)	≤100
Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)	30
Volume de la solution de l'oxytétracycline (mL)	100
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	4,0 ; 14,2 et 21,2
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les taux d'élimination (r) enregistrés à chacune de ces trois températures sont mises en évidence dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur le taux d'élimination.

T (°C)	Q_e (mg/g)	r (%)
4,0	6,03	39,17
14,2	5,13	33,39
21,2	4,90	31,89

Les résultats obtenus révèlent que le taux d'élimination mais aussi la quantité adsorbée diminuent avec l'augmentation de la température du milieu. Ces résultats montrent bien que l'adsorption est favorisée aux faibles températures.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG^0), l'enthalpie standard (ΔH^0) et l'entropie standard (ΔS^0) ont été déterminés par le biais des équations 5.3, 5.4 et 5.5.

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.3)$$

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.5)$$

Avec

C_0 : la concentration initiale de la solution d'oxytétracycline (mg/L),

C_e : la concentration de la solution d'oxytétracycline à l'équilibre (mg/L),

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

k_d : le coefficient de distribution,

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K),

T : la température d'expérience (K),

ΔH° : la variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J/mole),

ΔS° : la variation de l'entropie standard d'adsorption (J/mole/K),

ΔG° : la variation de l'énergie libre (J/mole).

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ est illustré par la courbe de la figure (5.13).

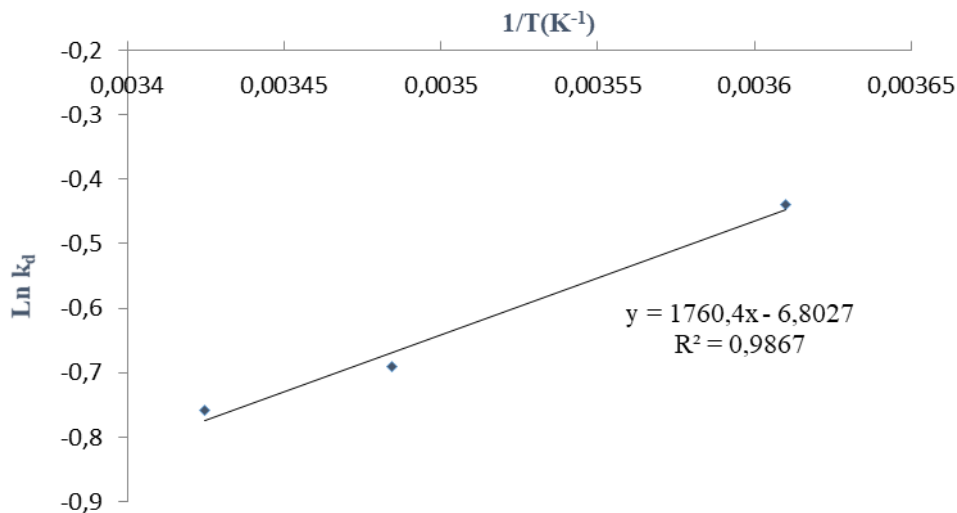


Figure 5.13 : Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées ($C_0=30$ mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}=0,2$ g ; temps de contact=60 min ; $w=500$ tr/min ; $V=100$ mL).

Le tableau 5.11 rassemble les valeurs déterminées des grandeurs thermodynamiques (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°).

Tableau 5.11 : Paramètres thermodynamiques.

T (°C)	T (K)	ΔS° (J/mole/K)	ΔH° (J/mole)	ΔG° (J/mole)
4,0	277,0	-56,56	-14635,96	1031,16
14,2	287,2			1605,81
21,2	294,2			2002,29

La valeur négative de l'enthalpie libre confirme que l'adsorption est exothermique. Le processus considéré conduit à une libération de chaleur. Nous sommes en présence d'une physisorption ($\Delta H^\circ < 40$ kJ/mole).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

La valeur négative de l'entropie indique que le processus conduit vers une organisation du système.

Par ailleurs, nos valeurs positives de l'énergie libre nous indiquent que le processus devrait être impossible sans modification du milieu extérieur. Ceci pourrait être du au choix de l'intervalle de la température, il faut donc aller vers d'autres domaines de température.

g. Etude de l'influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude ayant trait à l'adsorption. En effet, ce paramètre peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat et par la même, le mécanisme de l'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'efficacité de l'adsorption a été étudié sous les conditions opératoires résumées dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Conditions opératoires appliquées.

Absorbant	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie de l'adsorbant (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30
Volume de la solution de l'oxytétracycline (mL)	100
pH de la solution d'oxytétracycline	1,84 à 13,13
Temps de contact (min)	60
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

L'évolution du taux d'élimination (r) en fonction du pH de la solution d'oxytétracycline est visualisée par la courbe de la figure 5.14

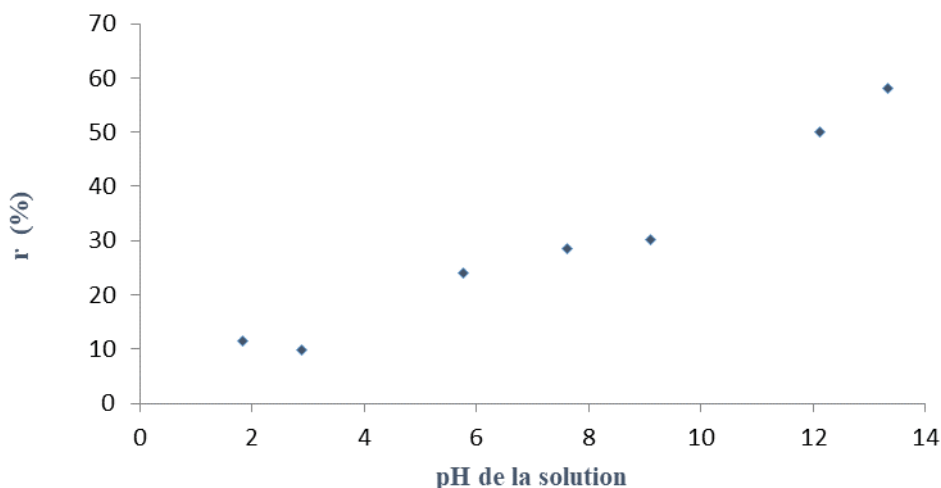


Figure 5.14 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline par les écorces d'agrumes calcinées ($C_0 = 30\text{mg/L}$; $m_{\text{adsorbant}}=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $w = 500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est favorisée en zone basique. En effet, lorsque le pH initial de la solution passe de 1,84 à 13,13, le taux de rétention passe de 12% à 58% respectivement. Afin de mieux comprendre le phénomène et le rapport entre la variation du pH et l'adsorption de l'oxytétracycline sur les charbons d'oranges et de mandarines, nous pouvons nous référer au tableau 5.13 et à la figure 5.15 (Sun et al., 2012).

Tableau 5.13 : Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.

pH	Ecorces d'agrumes calcinées à 500°C
pH d'équilibre	11,28
pH au point de charge nulle	11,42

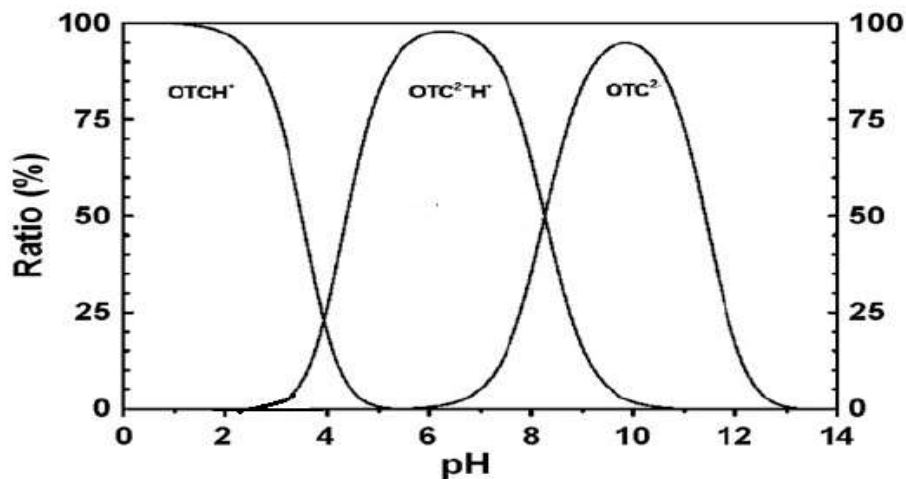


Figure 5.15 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.

Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH_{zpc} , la surface est chargée négativement (Yang, 2003 ; Yedla et Dikshit, 2005). Dans notre cas d'étude, la surface du charbon est chargée positivement (tableau 5.13). De plus, d'après la figure 5.15, pour des pH supérieurs à 8 la molécule d'oxytétracycline se trouve sous une forme anionique (attraction entre l'adsorbant et l'adsorbant). Le mécanisme engagé dans ce phénomène d'adsorption est donc dû à des forces de type électrostatique. Le pH adéquat pour l'élimination de ce polluant serait alors celui du milieu réactionnel basique.

5.3 Conclusion

Dans notre pays, les écorces d'agrumes sont générées en grandes quantités par l'industrie agroalimentaire. Il s'agit d'un gisement riche en ingrédients nutritionnels (eau, protéines, sucres et minéraux) et en ingrédients fonctionnels (huiles essentielles, fibres, caroténoïdes, vitamine C, composés phénoliques). En plus des quelques applications potentielles des substances bioactives des écorces d'agrumes en alimentation fonctionnelle, en pharmacie et en cosmétique ou en d'autres applications telles que la chimie et la conception de nouveaux matériaux, nous pouvons dire que cette étude, qui fait suite aux travaux effectués par Ait Amer Meziane (2015) et Rezzik Elmarhoun et Yahiat (2019), a montré que les écorces d'oranges et de mandarines peuvent aussi être des précurseurs dans la fabrication de charbon à haute valeur ajoutée dans l'élimination de polluant émergent de type pharmaceutique présent à faible concentration dans les différentes matrices aqueuses. En effet, avec seulement 1g de charbon d'agrumes, nous avons pu éliminer près de 72% de polluant pris à une concentration de 30 ppm. Ce travail n'est pas une fin en soi. Il se doit d'être poursuivi pour atteindre une valorisation issue de techniques simples et peu onéreuses.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet de fin d'études s'inscrit dans le cadre de la valorisation de déchets agricoles, écorces d'oranges et de mandarines, sous la forme d'un charbon pour l'épuration des eaux chargées d'un micropolluant pharmaceutique (l'oxytétracycline). Cette étude a pour but d'apporter une alternative écologique et économique de traitement des eaux usées par l'utilisation d'un biomatériau largement disponible en Algérie.

Plusieurs techniques d'analyses ont été employées pour caractériser ce biomatériau sous ses deux états (naturel et calciné) (taux d'humidité, teneur en cendre, porosité, pH et pH au point de charge nulle et masses volumiques). Cette caractérisation a montré notamment que sous l'effet de la calcination, il apparaît une augmentation de la porosité, une diminution de la masse volumique et de l'humidité. En outre, ce traitement thermique a modifié le pH des écorces d'agrumes initialement acides (pH= 4,15) en un pH basique (pH=11,28).

Les essais d'adsorption, en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en oxytétracycline, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température) sur la capacité sorptionnelle des écorces d'agrumes calcinées. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- La cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées est très rapide. L'équilibre est atteint après seulement 3 minutes,
- Le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui décrit au mieux les cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées,
- La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline. Elle passe de 2,74 mg/g pour une concentration initiale de 10 mg/L à 6,47 mg/g pour une concentration initiale de 30 mg/L,
- L'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'agrumes calcinées est bien représentée par le modèle de Dubinin-Raduskevich,
- Le taux d'élimination, pour une concentration initiale en polluant de 30 mg/L, augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur de 72% pour une masse de 1g de charbon,
- L'étude thermodynamique indique que l'adsorption est exothermique, de nature physique et non spontanée,
- Le taux d'élimination dépend fortement du pH initial de la solution. En effet, l'adsorption est nettement favorisée en milieu basique.

Conclusion générale

Il ressort de cette étude que l'utilisation des écorces d'agrumes (oranges et mandarines) calcinées est une bonne alternative pour le traitement des eaux polluées. Comme perspectives à cette étude, d'autres paramètres doivent être considérés comme notamment le ratio massique d'agrumes et le type d'activation. Ce travail de recherche doit être complété par une étude en mode dynamique soutenue par une étude technico-économique afin de déterminer la rentabilité du procédé.

Références bibliographiques

A

- Académie Nationale de Pharmacie.** Rapport médicaments et environnement, 2019,59p.
- AIT AMER MEZIANE, Ilhem.** Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges. Mémoire de PFE. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.2015, 77 p.
- AIT-MOUHOUB, Salah-Eddine.** L'automédication aux antibiotiques en médecine générale étude quantitative auprès de patients. Thèse de Doctorat : Amiens : Université de Picardie Jules Vernes, 2015,75p.
- ALBRIGO, L.G., CARTER, R.D.** Structure of Citrus fruits in relation to processing. Citrus Science and Technology.1977, vol.1, pp. 33-73.
- ALGERIE ECO.** La filière agrumiculture : « l'Algérie n'a pas importé d'agrumes en 2017 ». [En ligne]. [Consulté le 05/08/2020]. Disponible à l'adresse : <https://www.algerie-eco.com/2018/02/08/filiere-agrumiculture-lalgerie-na-importe-dagrumes-2017/>
- ALGROS, Emilie.** Antibiotiques dans l'environnement : sources, concentrations, persistance, effets et risques potentiels. Thèse de Doctorat : Faculté de Pharmacie. Nancy : Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2005,85p.
- ALIGHARDASHI, Abolghasem, PONS, Marie-Noelle, POTIER, Olivier.** Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique. Revue des sciences de l'eau.2008, vol .21, n°4, pp.413–426.
- ALVAREZ, P.M., GARCIA-ARAYA, J.F., BELTRAN, F.J., MASA, F.J., MEDINA, F.,** Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science.2005, vol.283, pp.503-512.
- ASHELFORD, Kevin E., FRY, John C., DAY, Martin J., HILL, Katja E., LEARNER, Michael A., MARCHESI, Julian R., PERKINS, Caroline D., WEIGHTMAN, Andrew J.** Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitats. FEMS Microbiology Ecology.1997, vol.23, n°2, pp. 81-94.
- AUST, Olivier, SIES, Helmut, STAHL, Wilhelm, POLIDORI, Maria Christina.** Analysis of lipophilic antioxidants in human serum and tissues: tocopherols and carotenoids. Journal of Chromatography A.2001, vol.936, n°1-2, pp.83-93.
- AZANU, David, STYRISHAVE, Bjarne, DARKO, Godfred, WEISSER, Johan, Abaidoo, Robert Clement.** Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. Sci. Total Environ.2018, vol.622–623, pp. 293-305.

B

- BACHKAUS, Thomas, GRIMME, Lothar Horst.** The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. Chemosphere.1999, vol. 38, n°14, pp.3291-3301.
- BANSAL, Roop Chand, DONNET, Jean-Baptiste, STOECKLI, Fritz.** Active Carbon, New York: Edition Marcel Dekker, 1988, 482p.
- BARBONI, Toussaint.** Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité des fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie. Thèse de Doctorat, Université di Corsica – Pasquale Paoli, 2006, 287p.
- BARKLEY, Noelle A., ROOSE, Mikeal L., KRUEGER, Robert R., Federici, Claire T.** Assessing genetic diversity and population structure in a citrus germplasm collection utilizing simple sequence repeat markers (SSRs). Theoretical and Applied Genetics.2006, vol.112, n°8, pp. 1519-1531.
- BARROS, Helena Rudge De Moraes, FERREIRA, Tania Aparecida Pinto De Castro, GENOVESE, Maria Ines.** Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. Food Chemistry.2012, vol.134, pp.1892-1898.

Références bibliographiques

- BAUDU, Michel, GUIBAUD, Gilles, RAVEAU, David, LAFRANCE, Pierre.** Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Quality Research Journal of Canada*.2001, Vol. 36, n°4, pp. 631-657.
- BAYER.** Baytril 10% injection: safety datasheet 345354/01. Bayer, Newbury, UK, 1997.
- BEN, Yujie, FU, Caixia, HU, Min, LIU, Lei, WONG, Ming Hung, ZHENG, Chunmiao.** Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: a review. *Environmental Research*.2019, vol.169, pp.483-494.
- BERGNA, Davide, VARILA, Toni, ROMAR, Henrik, LASSI, Ulla.** Comparison of the properties of activated carbons produced in one-stage and two-stage processes. *Journal of Carbon Research*. 2018, vol.4, n°3, pp. 1-10.
- BESSE, Jean-Philippe.** Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de Doctorat : Toxicologie de l'environnement. Metz : Université de Metz-UFR SCI.F.A.2010, 309p.
- BHAUMIK, R., MONDAL, N.K., DAS, B., ROY, P., PAL, K.C., DAS, C., BANERJEE, A., DATTA, J.K.** Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*.2012, vol.9, n°3, pp.1457-1480.
- BIRKETT, J.W., LESTER, J.N.** Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. *Environmental Practice*.2003, vol. 6, n°4, pp. 325-326.
- BJORKLUND, H.V., BYLUND, G.** Comparative pharmacokinetics and bioavailability of oxolinic acid and oxytetracycline in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Xenobiotica*.1991, vol.21, pp.1511-1520.
- BLASER, Martin J.** Antibiotic use and its consequences for the normal microbiome. *Science*.2016, vol. 352, n°6285, pp. 544–545.
- BOULTIF, Latifa.** Détection et quantification des résidus de terramycine et pénicilline dans le lait de vache par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Thèse de Doctorat. Institut des sciences vétérinaires, Université des Frères Mentouri.113p.
- BRADDOCK, R.J., TEMELLI, F., CADWALLEDER, K.R.** Citrus essential oils: a dossier for material safety data sheets. *Food Technology*.1986, vol.40, n°11, pp.114-116.
- BRAIN, Richard A., JOHNSON, David J., RICHARDS, Sean M., SANDERSON, Hans, SIBLEY, Paul K., SOLOMON, Keith R.** Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environ Toxicol Chem*.2004, vol.23, n°2, pp.371–382.
- BROWN, Casey M., LUND, Jay R., CAI, Ximing, REED, Patrick M., ZAGONA, Edith A., OOSTFELD, Avi, HALL, Jim, CHARACKLIS, Gregory W., YU, Winston, BREKKE, Levi.** The future of water resources systems analysis toward a scientific framework for sustainable water management. *Water Resources Research*.2015, vol.51, n°8, pp. 6110–6124.

C

- CARGOUE, Maelle, PERDIZ, Daniel, MOUATASSIM-SOUALI, Asmaa, LEVI, Yves.** Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of The Total Environment*.2004, vol.324, n°1-3, pp.55-66.
- CABEZA, Yoar, CANDELA, Lucila, RONEN, Daniel, TEIJON, Gloria.** Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *J. Hazard Mater*.2012, vol.239-240, pp. 32-39.

Références bibliographiques

- CAPONE, Douglas G., WESTON, Donald P., MILLER, Veronica, SHOEMAKER, Cynthia.** Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture. *Aquaculture*.1996, vol.145, n°1-4, pp. 55-75.
- CARBONELL, Ruben G.** Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application. New York, Edited by Frank L. Slejko, Marcel Dekker, inc., Chemical industries series.1985, vol. 19, 240 p.
- CARVALHO, Isabel T., SANTOS, Lucia.** Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International*.2016, vol. 94, pp.736–757.
- CHABANI, Malika.** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon élaboré à base des coquilles d'arachides. In. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Ed. SFGP, Paris, 2013, n°104. ISBN : 978-2-910239-78-7.
- CHAUVEAU, Romain.** Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Thèse de Doctorat : Génie des procédés et des produits .Université de Lorraine.2014, 386p.
- CHEN, Jiangfei, MA, Xue, GAI, Zengxin, LI, Wenwen, DONG, Qiaoxiang.** Acute rapamycin (RAP) exposure induce developmental, neurobehavioral and immunal toxicities in embryonic zebrafish. *Environmental Chemistry*.2014, vol.33, n°4, pp.556-561
- CHEN, Mei-Ling, YANG, Deng Jie, LIU, Shih Chuan.** Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. *International Journal of Food Science and Technology*.2011, vol.46, pp.1179-1185.
- CHEVALIER, Auguste.** Mandariniers et Orangers. Le vrai Mandarinier doit-êtré nommé *Citrus reticulata* Blanco et on doit réserver le nom de *Citrus nobilis* pour désigner les Oranges d'Indochine à peau lâche. In : *Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale*, 27^e année, bulletin n°301-302,1947. pp. 495-498.
- CHITOUR, Chems Eddine.** Physico-chimie des surfaces 2 : Les interfaces gaz-solide et liquide- solide. Alger : OPU, 1992,464p.ISBN 073428582.
- CHITOUR, Chems Eddine.** Physico-chimie des surfaces 2, L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Alger : OPU,2004, 491p. ISBN 978.9961.0.0683.2.
- CHOI, Gye Woon, CHONG, Koo Yol, KIM, SaeJin, RYU, Tae Sang.** SWMI: new paradigm of water resources management for SDGs. *Smart Water*.2016, vol. 1, n°3, pp.1-12.
- CHOI,Kyungho, KIM,Younghee, JUNG,Jinyong, Kim, Myung-Hyun, Kim, Chang-Soo, Kim, Nam-Hee, Park, Jeongim.** Occurrences and ecological risk of roxithromycin, trimethoprim, and chloramphenicol in the Han River, Korea. *Environ Toxicol.Chem*.2008, vol.27, n°3, pp.711–719.
- CHOPRA, Ian, HAWKEY, P., HINTON, M.** Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*.1992, vol.29, n°3, pp. 245-277.
- CHOPRA, Ian, ROBERTS, Marylin.** Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*.2001, vol.65, n°2, pp.232-260.
- CHRITENSEN, F.M.** Pharmaceutical in the Environment - A human risk, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.1998,vol.28, n°3, pp.212-221.
- COSTA, Caroline, HASTENREITER, Santos, ZOLOTAREFF, Bruno, YAMAMURA, Amanda, PONGELUPPE Gualberto, YAMURA, Mitiko.** Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Rio de Janeiro, R.J., Brazil.2009, vol. 41, n°39.
- COYNE, Rosie, HINEY, Maura, SMITH, Peter.** Transient presence of oxytetracycline in blue mussels (*Mytilus edulis*) following its therapeutic use at a marine Atlantic salmon farm. *Aquaculture*.1997, vol. 149, n°3-4, pp. 175-181.

-CREANGA, Manole Carmen. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat. Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Institut national polytechnique de Toulouse.2007, 200p.

D

-DABROWSKI, Andrzej, PODKOSCIELNY, Przemyslaw, HUBICKI, Zbigniew, BARCZAK, Mariusz. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*.2005, vol. 58, n°8, pp.1049-1070.

-DAIFULLAH, Abdelhakium A.M., GIRGIS, Badie S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.2003, vol.214, n°1-3, pp. 181–193.

-DEGREMONT, SA. Mémento technique de l'eau. 9ème Ed, Edition Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1989, 595p. ISBN : 2-7430-0717-6.

-DELEPEE, Raphael. Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole. Thèse de Doctorat : Institut de Chimie Organique et Analytique. Nantes, Université de Nantes, 2003, 271p.

-DERBYSHIRE, Frank, JAGTOYEN, Marit, ANDREWS, Rodney, RAO, Apparao, MARTIN-GULLON, Ignacio, GRULKE, Eric A. Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and Physics of Carbon*. In: *Chemistry & Physics of Carbon*. London : Ed. Ljubisa R. Radovic, 2000, 66p. ISBN : 9780429152658.

-DE ROCCA SERRA, D., OLLITRAULT, Patrick. L'amélioration des agrumes : Les ressources génétiques. *Fruits*.1992, vol.47. pp. 115-123.

-DESJARDINS, Raymond. Le traitement des eaux. Montréal : 2^{ème} édition revue et améliorée, Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990, 304p. ISBN.978-2-553-00643-2.

-DHUIQUE-MAYER, Claudie, CARIS-VEYRAT, Catherine, OLLITRAULT, Patrick, CURK, Franck, AMIOT, Marie-Joséphé. Varietal and Interspecific Influence on Micronutrient Contents in Citrus from the Mediterranean Area. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, vol.53, pp.2140–2145.

-DICKO, Sako Agaïchatou Assagaye. La qualité en 2009 des Oxytétracyclines injectables à usage vétérinaire disponibles au Mali : Thèse de Doctorat : Faculté de médecine, de pharmacie et d'odontostomatologie. Bamako. Université de Bamako,2010. 38p.

-DING, Huijun, WU, Yixiao, ZHANG, Weihao, ZHONG, Jiayou, LOU,Qian , YANG,Ping, FANG, Yuanyuan. Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in the surface water of Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere*.2017, vol.184, pp.137–147.

-DJILANI, Chahrazed, ZAGHDOUDI, Rachida, MODARRESSI, Ali, ROGALSKI, Marek, DJAZI, Faycal, LALLAM, Abdelaziz. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*.2012, vol. 189-190, pp.203-212.

-DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V, 1947, Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol.55, 331p.

-DUBININ, M.M. Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* .1979, vol. 28, pp.1560–1564.

-DUPAIGNE, P., CAPO-CANELLAS, Jean Pierre. Note sur l'utilisation des déchets de l'industrie des agrumes. *Fruits*, 1962, vol.17, n°7, pp.445-449.

E

- EASON, John P., BIEGLER Lorenz T.** Reduced model trust region methods for embedding complex simulations in optimization problems. *Computer Aided Chemical Engineering*. Edited by Krist V. Gernaey, Jakob K. Huusom, Rafiqul Gani, 2015, vol 37, pp. 773-778.
- EGUCHI, Kaoru, NAGASE, Hiroyasu, OZAWA, Manao, ENDOH, Yuuko S., GOTO, Kisako, HIRATA, Kasumata, MIYAMOTO, Kasuhisa, YOSHIMURA, Haruo.** Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. *Chemosphere*. 2004, vol. 57, n° 11, pp. 1733-1738.
- EGGLESTON, Carrick M., JORDAN, Guntram.** A new approach to pH of point of zero charge measurement: Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998, vol. 62, n° 11, pp. 1919-1923.
- EL AZZOUZI, Mohammed.** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat. Rabat : Université Mohammed V – Agdal, 1999, 150p.
- ELMALEH, Samuel, DEFRANCE, M.B., GHOMMIDH, Charles.** Organic acids oxidation by *Candida utilis*: application to industrial wastewater treatment. *Process Biochemistry*. 1999, vol. 35, n° 5, pp. 441-449.
- ERDMAN, John W., BALENTINE, Douglas, ARAB, Lenore, BEECHER, Gary, HOLLMAN, Peter, KEEN, Carl L., MAZZA, G., MESSINA, Mark, SCALBERT, Augustin, VITA, Joseph, WILLIAMSON, Gary, BURROWES, Jerrilyn.** Flavonoids and Heart Health: Proceedings of the ILSI North America Flavonoids Workshop May 31- June 1, 2005, Washington, DC 1-4. *Journal of Nutrition*. 2007, vol. 137, pp. 718-737.
- ERVIK, Arne, THORSEN, B., Eriksen, V., LUNESTAD, Bjorne Tore, SAMUELSEN, Ole Bent.** Impact of administering antibacterial agents on wild fish and blue mussels *Mytilus edulis* in the vicinity of fish farms. *Diseases Aquatic Organisms*. 1994, vol. 18, pp. 45-51.
- ESPIARD, Etienne.** Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Lavoisier TEC & DOC. France. 2002, 368p. ISBN 13 : 9782743005269.
- ETTILILI, Nabil.** Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et des Produits. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine. 2008, 215p.

F

- FAO.** FAOSTAT. 2014. Disponible à l'adresse : <http://faostat3.fao.org/home/E>.
- FARRE, Marinella, MARTÍNEZ, Elena, BARCELÓ, Damià.** Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. *Techniques de l'Ingénieur*. 2008. Disponible sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-methodologies-42382210/techniques-de-determination-de-composes-organiques-dans-l-environnement-p3820/>
- FAHL, Marco.** Trust-Region methods for flow control based on Reduced Order Modeling. Thèse de Doctorat, Université de Trier. 2000, 128p.
- FATTA-KASSINOS, D., MERIC, Sureyya, NIKOLAOU, Anastasia.** Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2011, vol. 399, n° 1, pp. 251-275.
- FAUVEL, J.H.** Le groupe des Oranges-Mandarines " Satsuma ". Etudes des variétés des porte-greffes et des mutations de rameaux. *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée*. 1946, n° 281-282, pp. 119-126.

- FERRARI, Benoit, PAXEUS, Nicklas, GIUDICE, Roberto Lo, POLLIO, Antonino, GARRIC, Jeanne.** Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters, study of carbamazepine, clofbric acid, and diclofenac. *Ecotoxicol Environ Safety*.2003, vol.55, n°3, pp.359–370.
- FINLAND, Maxwell, GRIGSBY, Margaret E., HAIGHT, Thomas H.** Efficacy and Toxicity of oxytetracycline (terramycin).*AMA. Archives of Internal Medicine*.1954, vol.93, n°1, pp.23-43.
- FRANZ, Marcus, ARAFAT, Hassan A., PINTO, Neville G.** Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*.2000, vol.38, n°13, pp.1807-1819.
- FREUNDLICH, H.** Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Leipzig*.1906, vol.57, pp. 385-470.

G

- GBYLIK-SIKORSKA, Malgorzata, POSYNIAK, Andrzej, SNIEGOCKI, Tomasz, ZMUDZKI, Jan.** Liquid chromatography–tandem mass spectrometry multiclass method for the determination of antibiotics residues in water samples from water supply systems in food-producing animal farms. *Chemosphere*.2015, vol.119, pp. 8-15.
- GHANEM, Nesrine, MIHOUBI, Daoued, KECHAOU, Nabil, BOUDHRIOUA-MIHOUBI, Nourhene.** Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: Effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. *Industrial Crops and Products*.2012, vol.40, pp. 167-177.
- GHERBI, Naima.** Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat : Université Mentouri, Constantine. Génie des Procédés. Faculté des sciences de l'ingénieur.2008.148p
- GIBS, Jacob, HECKATHORN, Heather A., MEYER, Michael T., KLAPINSKI, Frank R., ALEBUS, Marzooq, LIPPINCOTT, Robert L.** Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in Northern New Jersey, 2008. *Sci. Total Environ*.2013, vol. 458-460, pp. 107-116.
- GILES, C.H., Mc EWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D.** 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. *J. Chem. Soc.* 1960, pp.3973-3993.
- GIRAUDET, Maxence.** Coadsorption de l'hydrogène et du deutérium sur zéolithes à températures cryogéniques : effet des propriétés de l'adsorbant sur la sélectivité. Thèse de Doctorat : Chimie Physique. Bourgogne Franche-Comté : Université BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ,2019.148p.
- GOLDENBERG, Livnat, YANIV, Yossi, KAPLUNOV, Tatiana, CARMI, Nir.** Genetic Diversity among Mandarins in Fruit-Quality Traits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.2014, vol. 62, n°21, pp.4938-4946.
- GONZALEZ, O., BAYARRI, B., ACENA, J., PEREZ, S., BARCELO, D.** Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse. In: *Treatment technologies for wastewater reuse: Fate of contaminants of emerging concern*. Springer Nature Editions, Switzerland,2016, pp.5-37. ISBN: 978-3-319-23885-2.
- GORINSTEIN, Shela, MARTIN-BELLOSO, Olga, PARK, Yong-Seo, HARUENKIT, Ratiporn, LOJEK, Antonin, CASPI, Abraham, LIBMAN, Imanuel, TRAKHTENBERG, Simon.** Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food Chemistry*.2001, vol.74, n°3, pp. 309-315.

Références bibliographiques

- GOULAS, Vlasios, MANGANARIS, Gorges.** Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. *Food Chemistry*.2012, vol.131, pp.39-47.
- GRIGELMO-MIGUEL, Nuria, MARTIN-BELLOSO, Olga.** Comparison of dietary fibre from byproducts of processing fruits and greens and from cereals, *LWT. Food Science and Technology*.1999, vol. 32, n°8, pp. 503-508.
- GRIGORAŞ, Cristina-Gabriela.** Valorisation des fruits et des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits par extraction des composés bioactifs. Thèse de Doctorat : Chimie, Génie de l'Environnement. Orléans : Institut de Chimie Organique et Analytique, 2012, 246 p.
- GROS, Meritxell, RODRÍGUEZ-MOZAZ, Sara, BARCELÓ, Damia.** Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*.2013, vol.1292, pp.173-188.
- GUERRERO, Correia C., CARRASCO DE BRITO, J., LAPA, Nuno, SANTOS OLIVEIRA, J.F.** Re-use of industrial orange wastes as organic fertilizers. *Bioresource Technol*.1995, vol. 53, pp.43-51.

H

- HAINEAULT, Sylvie.** Les vertus thérapeutiques des agrumes : Citron, lime, pamplemousse, orange. Collection Alimentation. Ed. Quebecor.2011, 152p.
- HALLING-SØRENSEN, Bent, NIELSEN, Soeren Nors, LANZKY,P.F., INGERSLEV, Flemming, HOLTEN LUTZ, Hans Chtistian, JØBRGENSEN,Sven Erik.** Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. *Chemosphere*.1998, vol.36, n°2, pp.357-393.
- HALLING SØRENSEN, Bent, LUTZHOF, H., ANDERSEN, H.R., INGERSLEV, F.** Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin.*Journal of Antimicrobial Chemotherapy*.2000, vol.46, n°1, pp.53-58.
- HANNA, Nada, SUN, Pan, SUN, Quiang, LI, Xuewen, YANG, Xiwei, JI, Xiang, ZOU, Huiyen, OTTOSO, Jacob, NILSSON, Lennart E.,BERGLUND, Bjorn, DYAR, Oliver James, TAMHANKAR, Ashok J., LUNDBORG, Cecilia, Stålsby.** Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environment International*.2018, vol.114, pp. 131-142.
- HANSEN, Pia Kupka, LUNESTAD, Bjorn Tore, SAMUELSEN, Ole Bent.** Chemotherapy in aquaculture: from theory to reality. Alderman, DJ. Michel, C., Eds, Ch. Ecological effects of antibiotics and chemotherapeutants from fish farming." Paris: Office International des Epizooties.1992, pp. 174-178.
- HARNISZ, Monika, KORZENIEWSKA, Ewa, CIESIELSKI, S, GOLAS, I.** Tet genes as indicators of changes in the water environment: relationships between culture-dependent and culture-independent approaches. *Science of Total Environment*.2015, vol.505, pp.704-711.
- HEBERER, Thomas.** Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*.2002, vol. 131, n°1-2, pp. 5-17.
- HOLLAND, Robert Alan, SCOTT, Kate A., FLORKE, Martina, BROWN, Gareth, EWERS, Robert M., FARMER, Elizabeth, KAPOS, Valerie, MUGGERIDGE, Ann, SCHARLEMANN, Jörn P.W., TAYLOR, Gail, BARRETT, John, EIGENBROD, Felix.** Global impacts of energy demand on the freshwater resources of nations. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2015, vol. 112, n° 48, pp. 6707-6716.

- HO, Yuh-Shan., McKay, GORDON.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*.1999, vol.34, n°5, pp. 451-465.
- HOSNI, Karim, ZHAED, Nesrine, CHRIF, Raouf, ABID, Ines, MEDFEI, Wafa, SEBEI Houcine.** Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. *Food chemistry*.2010, vol.123, pp.1098-1104.
- HUANG, Yung-Shen, HO, Su-Chen.** Polymethoxy flavones are responsible for the antiinflammatory activity of citrus fruit peel. *Food Chemistry*.2010, vol.119, n°3, pp. 868-873.
- HUET, Raymond.** Les huiles essentielles d'agrumes. *Fruits*.2001, vol.4, n°5, pp.551-576.
- HULL, William Q., LINDSAY, C. W., BAIER, Willard E.** Chemicals from oranges. *Ind. Eng. Chem.*, 1953, vol. 45, n°5, pp. 876-890.

I

- IGNAT, Ioana, VOLF, Irina, POPA, Valentin I.** A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*.2011, vol. 126, n°4, pp.1821-1835.
- ISIDORI, Marina, LAVORGNA, Margherita, NARDELLI, Angela, PASCARELLA, Luigia, PARRELLA, Alfredo.** Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of the Total Environment*.2005, vol.345, n°1-3, pp.87-98.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).** *Pure & Appl. Chem.*, 1985, vol.57, 603p.

J

- JANÇON, Ghislaine, PARVY, Philippe, BODY, Clementine, SIBENALER, Claire, AUMONIER, Jacques, BISSON, Michéle.** Médicament et environnement. Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie.2008, 83p.
- JANECKO, Nicole, POKLUDOVA, Lucie, BLAHOVA, Jana, SVOBODOVA, Zdenka, Literak, Ivan.** Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*.2016, vol 35, n°11.
- JERNBERG, Cecilia, LOFMARK, Sonja, EDLUND, Charlotta, JANSSON, Janet K.** Long-term impacts of 339 antibiotic exposure on the human intestinal microbiota. *Microbiology*.2010, vol. 156, pp. 3216-3223.
- JI, Xiuling, SHEN, Qunhui, LIU, Fang, MA, Jing, XU, Gang, WANG, Yuanlong, WU, Minghong.** Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China. *J. Hazard Mater*.2012, vol. 235, pp.178-185.
- JONES, Oliver. A., LESTER, John. N., VOULVOULIS, Nick.** Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*.2005, vol. 23, n°4, pp.163-167.
- JØRGENSEN, Sven Erik, HALLING-SØRENSEN, Bent.** Drugs in the environment. *Chemosphere*.2000, vol. 40, n°7, pp. 691-699.
- JOYEUX, Michel.** Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique *Environnement. Risques & Santé*.2006, vol.5, n°4.
- JUNG, Jinyong, KIM, Younghee, KIM, Jungkon, JEONG, Dae-hong, CHOI, Kyungho** Environmental levels of ultraviolet light potentiate the toxicity of sulfonamide antibiotics in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology*.2008, vol.17, pp.37-45.

K

- KAMMOUN-BEJAR, Asma, GHANEM, Nesrine, MIHOUBI, Daoued, KECHAOU, Nabil, BOUDHRIOUA-MIHOUBI, Nourhene.** Effect of infrared drying on drying kinetics, color, total phenols and water and oil holding capacities of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Int. J. Food Eng.*, 2011, vol. 7, pp. 5-11.
- KATO, Masaya.** Mechanism of Carotenoid Accumulation in Citrus Fruit. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, 2012, vol.81, n°3, pp. 219–233.
- KAVITHA, Dhamodaran, NAMASIVAYAM, Chinnaiy.** Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*.2007, vol. 98, n°1, pp. 14-21.
- KHAN, N., ROETS, E., HOOGMARTENS, J., VANDERHAEGHE, H.** Quantitative analysis of oxytetracycline and related substances by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr.*1987, vol.405, pp.229-245.
- KHAN, N., HENDRIX, C., HOEBUS, J., BUSSON, R., ROETS, E., HOOGMARTENS, J.** Analysis of purified samples of oxytetracycline, 4-epi-oxytetracycline, α -apooxytetracycline and β -apooxytetracycline. *Janssen Chimica Acta*.1992. Vol.10, pp.16-21.
- KLEYWEGT, Sonya, PILEGGI, Vince, YANG, Paul, HAO, Chunyan, ZHAO, Xiaoming, ROCKS, Carline, THACH, Serei, CHEUNG, Patrick, WHITEHEAD, Brian.** Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Science of The Total Environment*.2011, vol.409, n°8, pp.1481-1488.
- KOHN, K.W.** Determination of Tetracyclines by Extraction of Fluorescent Complexes. Application to Biological Materials. *Anal. Chem.*1961, vol.33, n°7, pp.862–866
- KOLLER, Emilian.** Traitement des pollutions industrielles. Eau, Air, Déchets, Sols, Boues. Edition Dunod. Paris, 2009, 576p. ISBN 9782100521043.
- KOVALAKOVA, Pavla, CIZMAS, Leslie, McDONALD, Thomas J., MARSALEK, Blahoslav, FENG , Mingbao, SHARMA, Virender K.** Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment. *Chemosphere*.2020, vol.251, p. 126351.
- KUMAR, Ashok Kumar, NARAYANI, M., SUBANTHINI, A., JAYAKUMAR, M.** Antimicrobial activity and phytochemical analysis of citrus fruit peels - utilization of fruit waste. *International Journal of Engineering Science and Technology, IJEST, Singapore*.2011, vol. 3, n°6, pp. 5414-5421.
- KUMMERER, Klaus.** The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges. *Journal of environmental Management*.2009, vol.90, n°8, pp.2354-2366.
- KUROWSKA, Elzbieta M., SPENCE, J. David, JORDAN, John, WETMORE, Stephen, FREEMAN, David J., PICHE, Leonard A., SERRATORE, Paula.** HDL-cholesterol-raising effect of orange juice in subjects with hypercholesterolemia. *The American Journal of Clinical Nutrition*.2000, vol. 72, n°5, pp.1095-1100.

L

- LABROUSSE- EL ALAOUI, Sonia.** Évaluation des pratiques de prescriptions des antibiotiques dans les infections les plus courantes en médecine générale en région. Thèse de Doctorat : Faculté de Médecine. Limoges : Université de Limoges, 2011, 170p.
- LADANYIA, Milind.** Citrus fruit: Biology, Technology and Evaluation. Academic Press, USA, 2008, 542 p. ISBN: 978-0-12-374130-1.

Références bibliographiques

- LAGERGREEN, Sten.** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens. Handlingar.*1898, vol. 24, n°4, pp. 1-39.
- LANGMUIR, Irving.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society.*1918, vol.40, n°9, pp. 1361-1403.
- LARA-MARTÍN, Pablo A., GONZÁLEZ-MAZO, Eduardo, PETROVIC, Mira, BARCELÓ, Damia, BROWNAWELL, Bruce J.** Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Marine Pollution Bulletin.*2014 , vol.85, n°2, pp.710–719.
- LAUFENBERG, Günther, KUNZ, Benno, NYSTROEM, Marianne.** Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresource Technology.*2003, vol.87, n°2, pp.167-198.
- LE BRIS, Hervé, POULIQUEN, Hervé, DEBERNARDI, Jean-Marc, BUCHET, Vincent, PINAULD, Louis.** Preliminary study on the kinetics of oxytetracycline in shellfish exposed to an effluent of a land-based fish farm: Experimental approach. *Marine Environmental Research.*1995, vol. 40, n°2, pp. 171-180.
- LEDESMA-ESCOBAR, Carlos A., LUQUE De CASTRO, Maria D.** Towards a comprehensive exploitation of citrus. *Trends in Food Science & Technology.*2014, vol.39, n°1, pp. 63-75.
- LEON Y LEON, Carlos A., SOLAR, José M., CALEMMMA, Vincenzo, RADOVIC, Ljubisa R.** Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon.*1992, vol.30, n°5, pp. 797-811.
- L'EXPRESS DZ.** Production d'agrumes : Plus de 13 millions de quintaux enregistrés annuellement [en ligne]. [Consulté le 30/07/2020]. Disponible à l'adresse : <https://www.express-dz.com/2017/12/12/production-dagrumes-plus-de-13-millions-de-quintaux-enregistres-annuellement/>.
- LEVY, Stuart B.** Factors impacting on the problem of antibiotic resistance. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.*2002, vol.49, n°1, pp.25-30.
- LI, Lei, QUINLIVAN, Patricia A., KNAPPE, Detlef R.U.** Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon.*2002, vol. 40, n°12, pp. 2085–2100.
- LI, Nan, ZHANG, Xinbo, WU, Wei, ZHAO, Xinhua.** Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China. *Chemosphere.*2014, vol.111, pp. 327-335.
- LI, Wei, WANG, Zi, WANG, Ying-Ping, LIU, Qun, SUN, Yin-Shi, S., ZHENG, Yi-Nan.** Pressurised liquid extraction combining LC–DAD–ESI/MS analysis as an alternative method to extract three major flavones in *Citrus reticulata* ‘Chachi’ (Guangchenpi). *Food Chemistry.*2012, vol.130, n°4, pp.1044-1049.
- LI, Zhao-jun, QI, Wei-ning, FENG, Yao, LIU, Yuan-wang, EBRAHIM, Shehata, LONG, Jian.** Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment. *Journal of Integrative Agriculture.*2019, vol.18, n°9, pp. 1953-1960
- LOPEZ, Jose Angel Siles, LI, Qiang, THOMPSON, Ian P.** Biorefinery of waste orange peel. *Critical Reviews in Biotechnology.*2010, vol. 30, n°1, pp.63-69.
- LURO, François, RIST, Delphine, OLLITRAULT, Patrick.** Evaluation of genetic relationships in Citrus genus by means of sequence tagged microsatellites. *Acta Horticulturae.* 2001, vol.546, pp. 237-242.
- LURO, François.** L'origine des agrumes : leur évolution et la naissance des espèces cultivées. *Histoire de plantes. Jardins de France.*2015, n°636, pp.35-37.
- LUTZHØFT, H.H., HALLING-SØRENSEN, Bent, JØRGENSEN, B.** Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming. *Arch. of Environ. Contam. Toxicol.*1999, vol.36, pp.1-6.

-LYND, Lee R., VAN ZYL, Willem H., Mc BRIDE, John E., LASER, Mark. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. *Current Opinion in Biotechnology*.2005, vol.16, n°5, pp. 577-583.

M

-MA, Elda, CERVERA, Quijano, MEJIA SANCHEZ, Gaspar M. Integrated utilization of orange peel. *Bioresource Technology*.1993, vol. 44, n°1, pp. 61-63.

-MA, Ya Qin, CHEN, Jian-Chu, LIU, Dong- Hong, YE, Xing- Quian. Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: effect of ultrasound.*Ultrasonics Sonochemistry*.2009, vol.16, n°1, pp.57-62.

-MAGDA, R.A., AWAD, A.M., SELIM, K.A. Evaluation of mandarin and orange peels as natural sources of antioxidant in biscuits. *Journal of Food Science & Technology*.2008, pp. 75- 82.

-MANGIN, Lucie. Antibiotiques et résistances : enquête sur les connaissances et les comportements du grand public. Thèse de Doctorat : Faculté de Médecine. Université de Lorraine, 2016, 104p.

-MAPM (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime). Note de veille du secteur agrumicole Novembre 2013. Direction de la Stratégie et des Statistiques. Maroc.2013, 20p.

-MARÍN, Francisco R., SOLER-RIVAS, Cristina, BENAVENTE-GARCÍA, Obdulio, CASTILLO, Julian, PÉREZ-ALVAREZ, José A. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*.2007, vol.100, n° 2, pp. 736-741.

-MARQUARDT, Donald W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*.1963, vol. 11, n°2, pp. 431-441.

-MASSON, Sylvain. Etude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de Carbone activé. Thèse de Doctorat : Chimie et Science des matériaux. Grenoble : Université de Grenoble Alpes, 2015, 177p.

-McARDELL, Christa S., MOLNAR, Eva, SUTER, Marc J.F., GIGER, Walter. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol*.2003, vol. 37, n°24, pp. 5479-5486.

-McCORMICK, Jerry R.D., FOX, Sidney M., SMITH, Leland L., BITLER, Barbara A., REICHENTHAL, Jules, Origoni, Victor E. Studies on the reversible epimerization occurring in the tetracycline family. The preparation, properties and proof of structure of some 4-epi-tetracyclines. *J Am ChemSoc*.1957, vol. 79, n°11, pp.2849-2858.

-McKAY, Gordon, POOTS, Victor J.P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.1980, vol. 30, n°1, pp.279-292.

-McKAY, Gordon. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: equilibrium and batch contact time studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.1982, vol. 32, pp. 759-772.

-MELLAH, Abdelkarim, HARIK, Djamila. Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre. Editions universitaires européennes EUE, 2014, 100p. ISBN: 3841795803, 9783841795809.

-MELLAH, AbdelKarim, HARIK, Djamila, HAOUCHINE, O. Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400. *Journal of Materials and Environmental Science*.2014, vol.5, pp. 2413-2417.

Références bibliographiques

- MIGLIORE, L., BRAMBILLA, G., GRASSITELLIS, A., DOJMI DI DELUPIS, G.** Toxicity and bioaccumulation of sulfadimethoxine in artemia (crustacea, anostraca). *International Journal Salt Lake Research*.1993, vol.2, n°2, pp.141-152.
- MIRAOUI, Abdelkader.** Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques. Thèse de Doctorat : Chimie analytique et environnement. Tlemcen : Université Abou Bakr Belkaid,2016, 203p.
- MORENO-CASTILLA, Carlos.** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*.2004, vol. 42, n°1, pp. 83-94.
- MUHAMMAD, Bilal, SHAHID, Mehmood, TAHIR, Rhaseed, IQBAL, Hafiz, M.N.** Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. *Current Opinion in Environmental Science & Health*.2020, vol.13, pp. 68-74.
- MUNAGAPATI, Venkata Subbaiah, KIM, Dong-Su.** Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. *Journal of Molecular Liquids*.2016, vol.220, pp.540-548.
- MUTIN, Georges.** L'Algérie et ses agrumes. *Revue de géographie de Lyon*.1969, vol.44 n°1, pp. 5-36.

N

- NATIONAL RESEARCH COUNCIL.** Strategic planning for the florida Citrus Industry: Addressing Citrus Greening Disease. The national Academies Press. Washington, DC.2010, 328p.
- NEVSKAIA, Daniela M., CASTILLEJOS-LOPEZ, E., GUERRERO-RUIZ, A., MUNOZ, Vicenta.** Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water. *Carbon*.2004, vol.42, n°3, pp.653-665.
- NDONGEKOREZOCK, Joel Simon Cedric Evrard.** Contrôle de qualité de l'oxytétracycline injectable à usage vétérinaire disponible au Mali. Thèse de Doctorat : Faculté de Médecine de Pharmacie et d'Odontostomatologie. Bamako: Université de Bamako, 2006, 86p.
- NICOLOSI, Elisabetta.** Origin and taxonomy. In. Khan, Iqrar (dir.). *Citrus Genetics, Breeding and Biotechnology*. Sultanate of Oman: Hardback.2007, pp. 19-44.
- NIMALI, Touria.** Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques. Thèse de Doctorat : Chimie. Paris : Université Pierre et Marie Curie, 1996,171p.
- NJOROGE, Simon Muhoho, MUNGAI, Hellen Njoki, KOAZE, Hiroshi, THI LAN PHI, Nguyen, SAWAMURA, Masayoshi.** Volatile Constituents of Mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) Peel Oil from Burundi. *Journal of Essential Oil Research*.2006, vol.18, n°6, pp.659-662.
- NUNES, B., CARVALHO, F., GUILHERMINO, L.** Acute toxicity of widely used pharmaceuticals in aquatic species, *Gambusia holbrooki*, *Artemia parthenogenetica* and *Tetraselmis chuii*. *Ecotoxicol. Environ.Saf.*2005, vol.61, n°3, pp.413-419.
- NUNES, B., ANTUNES, S. C., GOMES, R., CAMPOS, J. C., BRAGA, M. R., RAMOS, A.S., CORREIA, A.T.** Acute effects of tetracycline exposure in the freshwater fish *Gambusia holbrooki*: antioxidant effects, neurotoxicity and histological alterations. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*.2015, vol. 68, n°2, pp. 371-381.

O

- OKA,Hisao,IKAI,Yoshitomo,KAWAMURA,Norihiza,YAMADA,Masuo,HARADA,Ke-ichi,ITO,Shinobu,SUZUKI,Makoto.** Photodecomposition products of tetracycline in aqueous solutions. *Journal of Agriculture Food and Chimestry*.1989, vol, 37, n°1,227p.

- OLLITRAULT, Patrick, DAMBIER, Dominique, LURO, François, DUPERRAY, Christophe.** Nuclear genome size variations in Citrus. *Fruits*.1994, vol.49, n°5-6, pp. 475-476.
- O'REILLY, Aisling, SMITH, Peter.** Use of indirect conductimetry to establish predictive no effect concentrations of oxytetracycline and oxolinic acid in aquatic sediments. *Aquaculture*.2001, vol.196, n°1-2, pp. 13-26.
- ÖZCAN, Adnan, ÖZCAN, Safa.** Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*.2005, vol.125, n°1-3, pp. 252–259.
- ÖZCAN, Adnan, ÖNCU, Mine, ÖZCAN, Safa.** Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.2006, vol.277, n°1-3, pp.90-97.

P

- PARK, Sujung, CHOI, Kyungho.** Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. *Ecotoxicology*.2008, vol. 17, n°6, pp. 526–538.
- PAUL, D., OHLROGGE, K.** Membrane separation processes for clean production. *Environmental Progress*.1998, vol.17, n°3, pp. 137-141.
- PERALTA, Denisse Archundia.** Etude du devenir et de l'impact des antibiotiques à l'échelle d'un bassin versant : application au bassin versant du Katari(Bolivie). Thèse de Doctorat : Sciences de l'environnement. Grenoble : Université de Grenoble Alpe, 2016, 256p.
- PETERSON, Sharon M., BATLEY, Graeme E., SCAMMELL, Marcus S.** Tetracycline in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin*.1993, vol. 26, n°2, pp.96-100.
- POTELWA, Yolenda, MOOBI, Masego, NTOMBELA, Sifiso.** South African Fruit Trade Flow. National Agricultural Marketing Council.2014, n°4, 16p.
- POULIQUEN, Hervé, Le BRIS, Herve, BUCHET, Vincent, PINAULT, Louis.** Comparative study on the contamination and decontamination of Japanese oyster *Crassostrea gigas* and blue mussel *Mytilus edulis* by oxytetracycline and oxolinic acid. *Ecology Progress Series*.1996, vol. 133, pp. 143-148.
- PRO, J., ORTIZ, J.A., BOLEAS, S., FERNANDEZ, C., CARBONELL, G., TARAZONA, J.V.** Effect assessment of antimicrobial pharmaceuticals on the aquatic plant *Lemna minor*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*.2003, vol. 70, n°2, pp.290-295.
- PROIA, Lorenzo, ANZIL, Adriana, SUBIRATS, Jessica, BORREGO, Carles, FARRE, Marinella, LLORCA, Marta, BALCAZAR, Jose Luis, SERVAIS, Pierre.** Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*.2018, vol. 206, pp. 70-82.

R

- RACHDI, Nabil, ERRACHID, Ranya, SEMAOUI, Kawtar, ET-TAKAOUI, Bouchra, AIT-HOUSSA, Abdelhadi, MESSAOUDI, Zerhoune, BENBELLA, Mohamed, IBRIZ, Mohamed.** Effet de L'acide Gibbérellique et de Porte Greffe Sur la Qualité de Mandarinier "Nadorcott" au Maroc. *European Journal of Scientific Research*.2017, vol. 144, pp.412-443.
- RAMFUL, Deena, BAHORUN, Theeshan, BOURDON, Emmanuel, TARNUS, Evelyne, ARUOMA, Okesie I.** Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits. Potential prophylactic ingredients for functional foods application. *Toxicology*.2010, vol.278, n°1, pp. 75-87.

Références bibliographiques

- REFFAS, Abdelbaki.** Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat : Génie des Procédés, Université Mentouri, Constantine, 2010,141p.
- REUTHER, Walter, BATCHELOR, Leon Dexter, WEBBER, Herbert John.** The Citrus industry. History, world distribution, botany, and varieties. Univ. Calif. Press. Berkeley, Los Angeles.1967, vol.1, 611 p.
- REZZIG EL MARHOUN, Moncef, YAHIAI, Feriel.** Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces d'oranges. Mémoire de PFE. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.2019, 120p.
- REZZIK EL MARHOUN, Moncef, YAHIAI, Feriel.** Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces d'oranges. Projet de fin d'études. ENP.2019, 120p.
- RIBEIRO, Alyson R., SURES, Bernd, SCHMIDT, Torsten C.** Cephalosporin antibiotics in the aquatic environment: a critical review of occurrence, fate, ecotoxicity and removal technologies. Environmental Pollution.2018, vol.241, pp. 1153–1166.
- RIVAS, Beatriz, TORRADO, Ana, TORRE, Paolo, CONVERTI, Attilio, DOMINQUEZ, José Manuel.** Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. Journal of Agricultural and Food Chemistry.2008, vol.56, n°7, pp.2380-2387.
- RIVERA-UTRILLA, Jose, BAUTISTA-TOLEDO, Isidora, FERRO-GARCIA, Angeles M., MORENO-CASTILLA, Carlos.** Activated carbon surface modification by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.2001, vol.76, n°9, pp.1206-1216.
- ROBINSON, APRIL A., BELDEN, Jason, LYDY, Michael J.** Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms. Environmental Toxicology and Chemistry.2005, vol.24, n°2, pp.423-430.
- RODRIGO, María J., ALQUÉZAR, Berta, ALÓS, Enriqueta, MEDINA, Víctor, CARMONA, Lourdes, BRUNO, Mark, AL-BABILI, Salim, ZACARÍAS, Lorenzo.** A novel carotenoid cleavage activity involved in the biosynthesis of Citrus fruit-specific apocarotenoid pigments. J. Exp. Bot.2013, vol. 64, n°14, pp. 4461-4478.
- ROK, Jakub, WRZEŚNIOK, Dorota, BEBEROK, Artur, OTREBA, Michal, DELIJEWSKI, Marcin, BUSZMAN, Ewa.** Phototoxic effect of oxytetracycline on normal human melanocytes Toxicol.in Vitro.2018, vol. 48, pp.26-32.
- ROUQUEROL, Françoise, ROUQUEROL, Jean, SING, Kenneth.** «Assessment of Surface Area. In Adsorption by Powders and Porous Solids» .London: Academic Press.1999, pp. 165-189.
- ROY, Kunal, KAR, Supratik.** In Silico Models for Ecotoxicity of Pharmaceuticals. In Silico Methods for Predicting Drug Toxicity.2016, vol.1425, pp.237-304.

S

- SALAME, Issa I., BANDOSZ, Teresa J.** Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. Journal of Colloid and Interface Science.2003, vol. 264, n°2, pp.307-312.
- SALUNKHE, D. K., KADAM, S.** Handbook of fruit science and technology: Production, Composition, Storage, and Processing. CRC Press. Utah.1995, 632 p, ISBN: 9780824796433.
- SAMUELSEN, Ole Bent, LUNESTAD, Bjorn Tore, HUSEVAG, B., HOLLELAND, T., ERVIK, Arne.** Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms. Diseases of Aquatic Organisms.1992, vol. 12, pp.111-119.

Références bibliographiques

- SANDERSON, Hans, JOHNSON, David J., WILSON, Christian J., BRAIN, Richard A., SOLOMON, Keith R.** Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology Letters*.2003, vol.144, n°3, pp.383-395.
- SARNI-MANCHADO, Pascale, Cheynier, Veronique.** Les polyphénols en agroalimentaire, Ed. Lavoisier.2006, 398p, ISBN: 2-7430-0805-9.
- SCHAUB, S.M., LEONARD, J.J.** Composting: An alternative waste management option for food processing industries. *Trends in Food Science & Technology*.1996, vol.7, n°8, pp. 263-268.
- SCHIEWER, Silke, PATIL, Santosh B.** Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*.2008, vol.99, n°6, pp. 1896-1903.
- SCHNAPPINGER, Dick, HILLEN, W.** Tetracyclines: antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms. *Archives of Microbiology*.1996, vol.165, n°6, pp. 359-369.
- SEOANE, Marta, RIOBOO, Carmen, HERRERO, Cconception, CID, Ángeles.** Toxicity induced by three antibiotics commonly used in aquaculture on the marine microalga *Tetraselmis suecica* (Kyllin) Butch. *Marine Environmental Research*.2014, vol.101, pp.1-7.
- SIEDLEWICZ, Grzegorz, ZAK, Adam, SHARMA, Lilianna, KOSAKOWSKA, Alicja, PAZDRO, Ksenia.** Effects of oxytetracycline on growth and chlorophyll a fluorescence in green algae (*Chlorella vulgaris*), diatom (*Phaeodactylum tricorutum*) and cyanobacteria (*Microcystis aeruginosa* and *Nodularia spumigena*).*Oceanologia*.2020, vol.62, n°2, pp.214-225.
- SLEJKO, Franck L.** Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and applications. In: *Adsorption Technology*. New York: M. Dekker, 1985, 37p. ISBN 978082477285.
- SMYTH, Theresa A., LAMBERT, Dennis R.** Biodegradable liquid degreaser and parts cleaner composition. US Patent, n°5965512, 1998.
- SPEER, B.S., SHOEMAKER, N.B., SALYERS, A.A.** Bacterial resistance to tetracycline: mechanisms, transfer, and clinical significance. *Clinical Microbiology Reviews*.1992, vol.5, n°4, pp. 387-399.
- SPIEGEL-ROY, Pinhas, GOLDSCHMIDT, Eliezer E.** Reproductive physiology: flowering and fruiting. In: *The biology of citrus*. Press Cambridge University. UK, 1996, pp. 70-118, ISBN: 0- 521-33321-0.
- SRILATHA, H.R., NAND, Krishna, BABU, K.S., MADHUKARA, K.** Fungal pretreatment of orange processing waste by solid-state fermentation for improved production of methane. *Process Biochemistry*.1995, vol.30, n°4, pp.327-331.
- SUN, Lian-Ming, MEUNIER, Francis.** Adsorption-Aspects théoriques, *Technique de l'ingénieur*.2003, J2730.
- SUN, Yuanyuan, YUE, Quiyan, GAO, Baoyu, LI, Qian, HUANG, Lihui, YAO, Fujiang, XU, Xing.** Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*.2012, vol.368, n°1, pp.521-527.
- SUZUKI, Motoyuki.** Adsorption Engineering. Edition Kodensha.295p.ISBN 0444412956, 9780444412959.
- SWINGLE, Walter Tennyson, REECE, PC.** The botany of Citrus and its wild relatives. In: Reuther W, Webber HJ, Batchelor LD, editors. *The Citrus Industry*: University of California, Berkeley.1967, vol. 1, pp. 190-430.
- SZEKERES, Edina, CHIRIAC, Cecilia Maria, BARICZ, Andreea, SZÓKE-NAGY, Tiberiu, LUNG, Ildiko, SORAN, Maria Loredana, RUDI, Knut, DRAGOS, Nicolae, COMAN, Cristian.** Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial

Références bibliographiques

contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. *Environmental Pollution*.2018, vol. 236, pp.734-744.

T

-TAHRANI, Leyla, VAN LOCO, Joris, BEN MANSOUR, Hedi, REYNS, Tim. Occurrence of antibiotics in pharmaceutical industrial wastewater, wastewater treatment plant and sea waters in Tunisia. *Journal of Water and Health*.2016, vol. 14, n°2, pp 208-213.

-TANAKA, Tyozaburo. Taxonomy of the citrus fruits of the Pacific region. *Memoirs of the Tanaka Citrus Experiment Station*.1927, vol. 1, n°1, pp.15-36.

-TANAKA, Tyozaburo. *Citologia: semi-centennial commemoration papers on citrus studies*. In Osaka: Citologia Supporting Foundation, Japan.1961, vol. 114, 152p.

-TEMKIN, M.I., PYZHEV, V. Kinetic of ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, *Acta Phy. Chem, URSS*.1940, vol.12, pp. 327-356.

-THAI, PhongK., KY, Le Xuan, BINH, Vu Ngan, NHUNG, Pham Hong, NHAN, Pham Thi, HIEU, Ngo Quang, DANG, Nhung T.T., TAM, Nguyen Kieu Bang, ANH, Nguyen ThiKieu. Occurrence of antibiotic residues and antibiotic-resistant bacteria in effluents of pharmaceutical manufacturers and other sources around Hanoi. Vietnam. *Science of The Total Environment*.2018, vol.65, pp. 393-400.

-THOMAS-BARBERAN, Francisco-A., CLIFFORD, Michael N. Dietary hydroxybenzoic acid derivatives - nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.2000, vol. 80, n°7, pp.1024-1032.

-TIBBS, J., ELSTON, R., DIKEY, R., GUARINO, A. Studies on the accumulation of antibiotics in shellfish.*Northwest Environ*.1989, vol. 5, pp. 161-162.

-TOLEDO-GUILLÉN, Alma R., HIGUERA-CIAPARA, I., GARCÍA-NAVARRETE, G., DE LA FUENTE, Juan C. Extraction of bioactive flavonoid compounds from orange (*Citrus sinensis*) peel using supercritical CO₂.*Journal of Biotechnology*.2010, pp.150-576.

-TYLOVÁ, Tereza, FLIEGER, Miroslav, OLŠOVSKÁ, Jana. Determination of antibiotics in influents and effluents of wastewater-treatment-plants in the Czech Republic—development and application of the SPE and a UHPLC-To FMS method. *Journal of Analytical Methods*.2013, vol. 5, n°8, pp. 2110-2118.

U

-URANO, Kohei, TACHIKAWA, Hirotaka. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res*.1991, vol.30, n°8, pp.1897-1899.

-USDA (United States Department of Agriculture). National Agricultural Statistics Service [en ligne]. [Consulté le 14/06/2020]. Disponible à l'adresse : <https://ask.usda.gov/s/>

-USDA (United States Department of Agriculture). Chemistry and Technology of Citrus, Citrus Products and Byproducts [en ligne]. [Consulté le 08/07/2020]. Disponible à l'adresse : <https://naldc-legacy.nal.usda.gov/>

V

-VALITALO, P., KRUGLOVA, A., MIKOLA, A., VAHALA, R. Impacts toxicologiques des antibiotiques sur les micro-organismes aquatiques : une mini-revue. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*.2017, vol. 220, pp.558-569.

Références bibliographiques

- VAUGHAN, Shirley, COYNE, Rosie, Smith, Peter.** The critical importance of sample site in the determination of the frequency of oxytetracycline resistance in the effluent microflora of a fresh water farm. *Aquaculture*.1996, vol.139, n°1-2, pp. 47-54.
- VELDKAMP, Ted I.E., WADA, Yoshihide, AERTS, J.C.J.H., DOELL, Perta, GOSLING, Simon N., LIU, Junguo, MASAKI, Yoshimitsu, OKI, Taikan, OSTBERG, Sebastian, POKHREL, Yadu, SATOH, Yusuke, KIM, Hyungjun, WARD, Philip J.** Water scarcity hotspots travel downstream due to human interventions in the 20th and 21st century. *Nature Communication*.2017, vol.8, pp.1-12.
- VEYSSIERE, Anais.** La résistance aux antibiotiques des bactéries les plus communément rencontrées dans les infections communautaires. Etat des lieux en 2019.Thèse de Doctorat : UFR des Sciences Pharmaceutiques. Bordeaux : Université de Bordeaux, 2019, 87p.
- VIJAYARAGHAVAN, Krishnan, AHMAD, Desa, SONING, Christianto.** Bio-hydrogen generation from mixed fruit peel waste using anaerobic contact filter. *International Journal of Hydrogen Energy*.2007, vol.32, n°18, pp. 4754-4760.
- VILLACANAS, Francisco., PEREIRA, Manuel Fernando R., ORFAO, José J M., FIGUEIREDO, José L.** Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons.*Journal of Colloid and Interface Science*.2006, vol.293, n°1, pp.128-136.

W

- WANG, Rong-Chi, KUO, Chien-Chung, SHYU, Chja-Cheng.** Adsorption of phenols onto granular activated carbon in liquid-solid fluidized bed. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.1997, vol.68, pp. 187-194.
- WANG, Yuan-Chuen, CHUANG, Yueh-Chueh, HSU, Hsing-Wen.** The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. *Food Chemistry*.2008, vol.106, n°1, pp.277-284.
- WANG, Chuan, SHI, Honglan, ADAMS, Craig D., GAMAGEDARA, Sanjeewa, STAYTON, Isaac, TIMMONS, Terry, MA, Yinfa.** Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Research*.2011, vol. 45, n°4, pp.1818-1828.
- WANG, Quiang, WANG, Panliang, YANG, Quingsiang.** Occurrence and diversity of antibiotic resistance in untreated hospital wastewater. *Sci. Total Environ*.2018, vol.621, pp.990-999.
- WAN, Liyang, CAI, Wenjia, JIANG, Yongkai, WANG, Can.** Impacts on quality-induced water scarcity: drivers of nitrogen-related water pollution transfer under globalization from 1995 to 2009. *Environment Research Letters*.2016, vol.11, n°7, pp. 1748-9326.
- WEBB, Simon Francis.** A data-based perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals I—collation of available ecotoxicity data and II—aquatic risk characterisation. In KUMMERER, Klaus (dir.).*Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks*. Berlin.2001, pp. 175 – 230.ISBN: 978-3-662-04636-4.
- WEBER, Walter J., VAN VLIET, Benjamin.** Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: statistical analyses and interpretations. *American Water Works Association*.1981, vol. 73, n°8, pp. 426-431.
- WEBER, Walter J.** Evolution of a Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 1984, vol. 110, n°5, pp. 899-917.
- WEBER, Walter J., SMITH, Edward H.** Simulation and Design Models for Adsorption Processes. *Environmental Science and Technology*.1987, vol. 21, n°11, pp. 1040-1050.
- WILFORD, Wayne A.** Toxicity of 22 therapeutic compounds to six fishes. US Dept. of the Interior, Fish and Wildlife Service, Bureau of Sports Fisheries and Wildlife, Washington DC (Resource Publication 35).1966, 10p.

Références bibliographiques

-WILKINS, Mark R., WIDMER, Wilbur W., GROHMANN, Karel. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. *Process Biochemistry*.2007, vol.42, n°12, pp. 1614-1619.

-WOLLENBERGER, L., HALLING-SØRENSEN, B., KUSK, K.O. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *D magna*. *Chemosphere*. 2000, vol.40, pp.723- 730.

-WUITHIER, Pierre. *Le pétrole, raffinage et génie chimique*. Paris: Technip, 1972, 938p.ISBN 9782710801986.

X

-XU, G.H., CHEN, J.C., ZHANG, Y.H., IANG, P.J., YE, X.Q. Minerals, phenolic compounds, and antioxidant capacity of Citrus peel extract by hot water. *Food Chemistry*.2008, vol. 73, n°1, pp.11-17.

-XU, Qiang, CHEN, Ling-Ling, RUAN, Xiaoan. The draft genome of sweet orange (*Citrus sinensis*). *Nature Genetics*.2012, vol.45, pp.59-66.

Y

-YANG, Ralph T. *Fundamentals and Applications*. Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons Inc., New Jersey.USA.2003, 410p. ISBN 0-471-29741-0.

-YEDLA, Sudhakar, DIKSHIT, Anil K. Removal of organo-chlorine pesticide from water environment: Abatement of pesticide pollution. Narosa Publishing House. India, 2005, 119p.ISBN-13: 978-8173195938.

Z

-ZAIDI, Nousheen, SWINNEN, Johannes V., SMANS, Karine. ATP-citrate lyase: a key player in cancer metabolism. *Cancer Res*.2012, vol.72, pp.3709-3714.

-ZHANG, Jiuxu. Flavonoids in Grapefruit and commercial Grapefruit juices: concentration, distribution and potential health benefits. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*.2007, vol.120, pp.288-294.

-ZUCCATO, Ettore, CALAMARI, Davide, NATANGELO, Marco, FANELLI, Roberto. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*.2000, vol.355, n°9217, pp.1789-1790.

-ZUCCATO, Ettore, CASTIGLIONI, Sara, BAGNATI, Renzo, MELIS, Manuela, FANELLI, Roberto. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment.*Journal of Hazardous Materials*.2010, vol.179, n°1-3, pp.1042-1048.