

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème :

Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange

Proposé et dirigé par :

Dr F. Mohellebi
Dr F. Kies

Etudié par :

Mlle Ait Amer Meziane Ilhem

Soutenu le 14 Juin 2015, devant le jury composé de :

Mme F.MEZIANI

Mme Y.TCHOULAK

Mme J.ARRAR

Mme F. MOHELLEBI

Mlle F. KIES

Maitre Assistante A (ENP)

Maitre Assistante A (ENP)

Maître de Conférences A (ENP)

Maître de Conférences A (ENP)

Maître de Conférences B (ENP)

Présidente

Examinatrice

Examinatrice

Rapporteur

Rapporteur

Promotion : juin 2015

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la foi, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail et qui a mis sur mon chemin les bonnes personnes et une prise en charge par de bonnes mains.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mes encadreur, Mme F.Mohellebi et Mlle F.Kies, tout d'abord pour la confiance qu'elles m'ont accordée en me proposant ce sujet, ainsi que pour leur grande disponibilité, leur patience et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions par leur incessante présence et suivi.

Je remercie chaque membre du jury qui a pris la peine d'examiner mon travail. Que Mme F.MEZIANI soit remerciée pour avoir accepté d'être la Présidente du jury. J'exprime tout ma gratitude à Mmes Y.TCHOULAK et J.ARRAR pour le temps qu'elles ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Mr M.OULDHAMOU, chef de Département Mines, et les techniciens de ce même département pour m'avoir permis de réaliser mes expériences au sein de leur laboratoire.

Je m'adresse à mes chers parents, à qui je dois tout dans ma réussite et dans la femme accomplie que je suis devenue et les mots ne sauraient suffire pour décrire ma gratitude et amour à leur égard.

Un énorme merci aux incroyables amis que dieu m'a offert la joie et le plaisir de connaître, et qui ont su m'encourager, m'aider, et me soutenir tout au long de mon parcours universitaire. Parmi eux, un merci revient à des meilleurs amis uniques, avec qui chaque moment fut meilleur que le précédent, des personnes qui ont fait sortir le meilleur de moi-même et à qui je dois en partie ma réussite actuelle.

Un merci à toute la promotion génie chimique 2015 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendue et plus agréable, et aux professeurs qui ont toujours veillé à nous offrir la meilleure formation et sans qui le savoir n'aurait pas été compris à sa juste valeur.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ceux sans qui mon existence n'aurait pas eu lieu, ceux sans qui le bonheur n'aurait été qu'illusion, ceux qui ont fait de ma vie un comble de joie et qui ont fait de moi la femme épanouie que je suis, cette dédicace va alors aux plus chères personnes à mes yeux que dieu m'ait donné d'avoir dans ce monde: mes chers parents, que dieu les préserve.

Je le dédie aussi :

A mes frères et sœurs au grand nombre qui ont su, chacun à sa manière, offrir l'affection et l'attention juste nécessaire pour me combler, en citant Narimane qui a le plus galérer de mes caprices mais la plus soucieuse de ma réussite.

A tous mes neveux, qui même sans le faire exprès, illuminent mes jours et tracent le sourire au bout des lèvres.

A mes amis et toute personne que je chéris, en passant par Neila, Naila, Ryma, Narimane qui ont rendu les études des plus plaisantes et l'amitié plus parlante. Puis viennent les surprises de l'école, des différents coins du pays de différentes spécialités, unis tous par la joie de vivre et le plaisir d'être ensemble.

A tous mes meilleurs amis, des gens méritant bien ce nom dont je cite, poupa, imene et OLA.

عنوان: دراسة إمتزاز الأوكسيتيتراسيكلين على قشر البرتقال

ملخص

الغرض من هذا العمل هو تعزيز النفايات الزراعية الاقتصادية والايكولوجية الوفيرة في الجزائر (قشر البرتقال) كبديل لإزالة الملوثات الدوائية (أوكسيتيتراسيكلين) من البيئة المائية. دراسة إمتزاز الأوكسيتيتراسيكلين على قشر البرتقال تتبع الأثار المترتبة لعدة معايير منها مدة الاتصال، التركيز الأولي للأوكسيتيتراسيكلين، كتلة قشر البرتقال، حجم الجسيمات ودرجة الحموضة الأولية للمحلول. نمذجة نتائج الأيسوثرم وفقا لنموذج لنجميور وفرونديلتش يشير إلى نتائج أفضل مع نموذج لنجميور. لتركيز 30 مغ / لتر كانت الإزالة المتحصل عليها 71%. يفضل الامتزاز في الوسط الحمضي. جميع النتائج تشير إلى جدوى وقيمة هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أوكسيتيتراسيكلين، قشر البرتقال، تأثير درجة الحموضة، أيسوثرم الامتزاز

Titre : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange

Résumé

Le but de ce travail consiste en la valorisation d'un déchet agricole économique et écologique très abondant en Algérie (écorce d'orange) comme alternative pour l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique de l'environnement aquatique (l'oxytétracycline).

L'étude de l'adsorption de l'antibiotique oxytétracycline sur les écorces d'oranges brutes a été effectuée en fonction de plusieurs paramètres notamment le temps d'agitation, la concentration initiale de la solution, la masse de l'adsorbant ainsi que sa granulométrie et le pH du milieu. La modélisation des résultats de l'isotherme selon les modèles de Langmuir et Freundlich indique une meilleure concordance de ces derniers avec le modèle de Langmuir. Pour une concentration de 30mg/L le taux d'élimination obtenu est de 71%. L'adsorption est favorisée en milieu acide. Tous les résultats obtenus indiquent la faisabilité et l'intérêt de cette étude.

Mots clés : adsorption, oxytétracycline, écorces d'orange, pH, isotherme d'adsorption.

Title: Adsorption of oxytétracycline on orange peels

Abstract

The purpose of this study is the valorization of an ecological agricultural material (orange peels) as a low cost biosorbent for the removal of an emerging pollutant (oxytetracycline) from wastewater.

The adsorption behavior of oxytetracycline on orange peels was studied by varying parameters like, time contact, initial concentration of oxytetracycline, adsorbent dosage, sieve analyzes and pH. Equilibrium was well described by Langmuir isotherm than Freundlich one. A maximum removal of 71% was obtained for 30mg/L antibiotic initial concentration. The adsorption is favorable in acidic pH. All results show that this study is feasible and very interesting.

Keywords: adsorption, oxytetracycline, orange peels, pH, adsorption isotherm.

Nomenclature et abréviations

Symbole	signification	Unité
OTC	oxytétracycline	-
C_0	Concentration initiale du soluté	(mg/L)
C_t	Concentration du soluté à l'instant t	(mg/L)
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	(mg/L)
q_t	Quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t	(mg/g)
q_e	Quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'équilibre	(mg/g)
q_m	Quantité maximale d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant	(mg/g)
V	Volume de la solution	(mL)
m	Masse de l'adsorbat	(g)
t	Temps de contact	(min)
k_1	Constante de vitesse pour le 1 ^{er} ordre	(min ⁻¹)
k_2	Constante de vitesse pour le 2 nd ordre	(g/mg.min)
k_L	Constante de Langmuir	(L/mg)
k_F	Constante de Freundlich	-
n	Constante de Freundlich	-
DO	Densité optique	(%)
E	Taux d'élimination	(%)
h	Taux d'humidité	(%)
m_0	Masse de l'écorce d'orange sèche	(g)
ρ	Masse volumique réelle	(g/cm ³)
ρ_{app}	Masse volumique apparente	(g/cm ³)
ρ_m	Masse volumique du méthanol	(g/cm ³)
V_p	Volume du pycnomètre	(mL)
V_m	Volume du méthanol	(mL)
ε_e	Porosité externe	(%)
dp	Diamètre des particules	(μ m)
T	Température	(°C)
w	Vitesse d'agitation	(Tour/min)

Table des matières

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Introduction générale.....	1

partie théorique

Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I-1 Les antibiotiques	3
I-1-1 Les tétracyclines.....	4
I-1-2 L'oxytétracycline	5
I-2 L'Orange	11
I-2-1 Historique de l'orange.....	11
I-2-2 Définition de l'orange	12
I-2-3 Variétés d'orange	12
I-2-4 Structure morphologique de l'orange	13
I-2-5 Composition chimique de l'orange et propriétés	13
I-2-6 Composition physique de l'orange et propriétés.....	15
I-3 L'Ecorce d'orange	15
I-3-1 Caractérisation de l'écorce d'orange.....	16
a-1 Propriétés physiques	16
a-2 Composition chimique minérale	16
a-3 Composition chimique élémentaire	18
a-4 Analyse spectrale de l'écorce d'orange	18
Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption	21
II-1 Définition de l'adsorption.....	21
II-2 Méthodes d'adsorption	22
II-3 Mécanisme de transport vers l'adsorbant	23
II-4 Facteurs influençant l'adsorption	24
II-5 Cinétique d'adsorption	26

partie pratique

Chapitre III : Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange	32
III-1 Méthodes et matériels.....	32
III-1-1 L'adsorbant.....	32

a- Préparation de l'adsorbant	32
b- Caractérisation de l'adsorbant	34
III-1-2 L'adsorbat.....	36
a- Préparation des solutions d'oxytétracycline	36
b- Description de la méthode d'analyse.....	36
c- Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	38
III-1-3 Dispositif expérimental	39
III-2 Exploitation et discussion des résultats expérimentaux	40
III-2-1 Etude de l'influence du temps de contact.....	40
III-2-2 Etude de l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat	46
III-2-3 Etude de l'influence de la masse de l'adsorbant	50
III-2-4 Etude de l'influence de la granulométrie	51
III-2-5 Etude de l'influence du pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline	52
Conclusion générale	56
Bibliographie.....	58

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Classification des antibiotiques.....	4
Tableau I- 2 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.....	10
Tableau I- 3 : Caractéristiques physiques de l'orange (Hashmi et al., 2012).	15
Tableau I- 4 : Propriétés physiques de l'écorce d'orange (Velmurugan et al., 2011).....	16
Tableau I- 5 : Composition chimique de l'écorce d'orange (Martin et al. 2010).	17
Tableau I- 6 : Composition chimique en minéraux de l'écorce d'orange (Mafra et al. 2013).....	17
Tableau I- 7 : Composition élémentaire de l'écorce d'orange (Morales et Miranda, 2014).....	18
Tableau II- 1 : Propriétés de la physisorption et de la chimisorption.	22
Tableau III- 1 : Caractérisation des écorces d'orange.....	35
Tableau III- 2 : Quantités adsorbées et efficacité à l'équilibre.....	41
Tableau III- 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'Oxytétracycline sur les écorces d'orange.....	43
Tableau III- 4 : Constantes de Langmuir et de Freundlich.	48

Liste des figures

Figure I- 1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.	6
Figure I- 2 : Différents pKa de la molécule de l'oxytétracycline.	7
Figure I- 3 : Conséquences de la réactivité chimique de l'oxytétracycline.	8
Figure I- 4 : Action antibactérienne de l'oxytétracycline.	9
Figure I- 5 : Structure morphologique d'une orange.	13
Figure I- 6 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'écorce d'orange.....	19
Figure I- 7 : Analyse par infrarouge de l'écorce d'orange.	19
Figure II- 1 : Processus de diffusion dans l'adsorbant.	24
Figure II- 2 : Classes d'isothermes d'après (Giles et al., 1974).	29
Figure III- 1 : Lavage des écorces d'orange.	32
Figure III- 2 : Ecorces d'orange séchées	32
Figure III- 3 : Analyse granulométrique des écorces d'orange.	33
Figure III- 4 : Echantillon tamisé à $dp \leq 100\mu\text{m}$	33
Figure III- 5 : Principe de la loi de Beer-Lambert.	37
Figure III- 6 : Balayage spectroscopique de la solution d'oxytétracycline.	38
Figure III- 7 : La courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline à $\lambda = 356\text{nm}$	39
Figure III- 8 : Dispositif expérimental en mode statique.	39
Figure III- 9 : Evolution temporelle de la quantité adsorbée d'oxytétracycline ($m=0,2\text{g}$; $w=500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2 - 5,4$).	40
Figure III- 10 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.	42
Figure III- 11 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	42
Figure III- 12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=10 \text{ mg/L}$).....	44
Figure III- 13 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=15 \text{ mg/L}$).....	44
Figure III- 14 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=20 \text{ mg/L}$).....	45
Figure III- 15 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=30 \text{ mg/L}$).....	45
Figure III- 16 : Isothermes d'adsorption.	46
Figure III- 17 : Application du modèle de Langmuir.	47

Figure III- 18 : Application du modèle de Freundlich.....	48
Figure III- 19 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théorique (m=0,8g).	49
Figure III- 20 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théorique (m=0,2g).	49
Figure III- 21 : Influence de la masse des écorces d'orange sur l'adsorption de l'oxytétracycline (C₀=30mg/L ; w=500tr/min ; V=100mL ; T=20 ± 1°C ; pH_{initial} = 5,2 ; t=120min).	51
Figure III- 22 : Influence de la taille des particules sur l'adsorption de l'oxytétracycline (C₀=30mg/L ; w=500tr/min ; V=100mL ; T=22 ± 1°C ; pH_{initial} = 5,2 ; t=120min).....	52
Figure III- 23 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline (C₀=30mg/L ; w=500tr/min ; V=100mL ; T=22 ± 1°C ; pH_{initial} = 5,2 ; t=120min).....	53
Figure III- 24 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.	54
Figure III- 25 : Schéma de l'échange d'ions et l'interaction électrostatique entre l'OTC et la surface de l'écorce d'orange a) avant 4,3 b) après 4,3.....	54

Introduction générale

Notre société de consommation s'est bien souvent développée au détriment de la qualité de l'eau. Or, une eau contaminée peut avoir des impacts négatifs importants sur notre santé. Malgré l'importance de l'eau dans la vie et la santé de toute la faune et la flore, l'homme est responsable, par ses actes, de sa pollution et de la dégradation de sa qualité. De ce fait, tout un chacun se doit de préserver et de protéger ces eaux de surface potables ou non, contre les polluants existants quelle que soit leur toxicité.

Parmi les polluants les plus présents dans l'environnement et précisément les milieux aquatiques, nous pouvons citer les micropolluants, dont les effets peuvent se manifester dès le nano gramme par litre. Les produits pharmaceutiques en font partie, et ont fait d'ailleurs l'objet de plusieurs études (Clara, 2005; Huerta-Fontela et al., 2011; Margot et al., 2013). Des constats ont été faits sur les antibiotiques qui, même à faibles doses, peuvent favoriser l'apparition de bactéries multi résistantes et mettre en échec le traitement des infections.

Afin de réduire voire même éviter ces désagréments et effets néfastes, plusieurs méthodes de traitement des eaux ont été employées. La méthode la plus utilisée et reconnue pour son efficacité, reste l'adsorption. De plus, afin de réduire les coûts de traitement tout en respectant l'environnement, de nouveaux matériaux naturels d'origine végétale ou animale font guise d'adsorbants, ils sont connus sous le nom de biosorbants. Leur efficacité sur plusieurs types de micropolluants a encouragé le développement et l'exploitation poussée de ce type d'adsorbant (Lim et al., 2013; Feng et Guo, 2012).

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur de l'écorce d'orange comme adsorbant naturel pour l'élimination d'un antibiotique : l'Oxytétracycline de la famille des cyclines. C'est un antibiotique très utilisé en médecines humaine et vétérinaire ainsi qu'en pisciculture et agriculture.

Le choix de l'écorce d'orange comme adsorbant revient au fait que c'est l'un des agrumes les plus présents en Algérie mais aussi le plus consommé. Il est écologique puisqu'il est naturel et pourrait être une alternative aux adsorbants classiques.

Ce travail a un double objectif, l'élimination d'une pollution par des polluants émergents et la valorisation des déchets agroalimentaires (écorce d'orange).

Le travail est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre englobe la synthèse bibliographique des constituants de cette étude à savoir l'oxytétracycline et les écorces d'orange.

Le deuxième chapitre traite des aspects théoriques de l'adsorption.

Le dernier chapitre est dédié à l'expérimentation. L'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, pH, concentration initiale de l'adsorbat et le rapport solide/liquide ainsi que la granulométrie) sur la capacité sorptionnelle de l'écorce d'orange a été étudiée. La modélisation des résultats expérimentaux a été, par la suite, effectuée.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1 Les antibiotiques

Les antibiotiques, qui sont des molécules naturelles ou synthétiques qui détruisent ou bloquent la croissance des bactéries, sont sans doute la famille la plus réussie de médicaments développés jusqu'ici pour améliorer la santé humaine. Outre cette demande fondamentale, les antibiotiques (antimicrobiens en général) ont également été utilisés pour prévenir et traiter les animaux et les infections de plantes ainsi que pour promouvoir la croissance dans l'élevage (Martinez, 2009; Cabello, 2006). Toutes ces applications font que les antibiotiques peuvent être libérés en grandes quantités dans les écosystèmes naturels.

L'épandage de déchets d'animaux contenant des antibiotiques mal métabolisés est très utilisé en agriculture et est fréquent dans de nombreux pays (Kong et al., 2012). Ces déchets une fois dans le sol, influent sur la croissance des plantes (Kong et Zhu, 2007) ainsi que sur les microbes indigènes du sol (Kong et al., 2006). Ils permettent aussi le développement de la résistance aux antibiotiques chez les populations bactériennes (Schmitt et al., 2004; Heuer et al., 2009; Zhang et al., 2009; Wu et al., 2010). Ainsi, les antibiotiques pourraient influencer ou même altérer les fonctions des écosystèmes des sols et augmenter le risque de transfert de gènes de résistance aux antibiotiques pour le corps humain à travers la chaîne alimentaire (Zhu, 2009). Ce sont ces risques encourus qui font de la présence des antibiotiques, dans l'environnement, un souci majeur.

Les familles d'antibiotiques les plus connus et les plus importantes sont résumées dans le tableau I-1, avec leurs principales applications et le mode d'action sur les bactéries.

Tableau I- 1 : Classification des antibiotiques.

Famille d'antibiotique	Principes actifs de cette famille	Indications (ex. en général)	Mode d'action sur la bactérie
Pénicillines (bêta-lactame)	-Amoxicilline - acide clavulanique -Ampicilline -Pénicilline	Diverses (bronchite, pneumonie, ORL, méningites, ...)	Inhibiteurs de la synthèse de la paroi bactérienne (action bactéricides)
Aminosides Aminoglycosides	<i>Streptomycine</i>	Tuberculose	Inhibiteurs de la synthèse protéique (fonction bactéricide)
	<i>Néomycine</i>	Germes sensibles, par ex. maladies infectieuses des yeux, maladies intestinales, plaies infectées, maladies graves	
	<i>Tobramycine</i>		
	<i>Amikacine</i>		
Macrolides	<i>Azithromycine</i> <i>Erhytromycine</i> <i>Roxithromycine</i> <i>Clarithromycine</i>	O.R.L., infections génitales,...	Inhibiteurs de la synthèse protéique (fonction bactéricide)
Tétracyclines	<i>doxycycline</i> <i>minocycline</i> <i>oxytétracycline</i>	Acné, infections génitales, pulmonaires,...	Inhibiteurs de la synthèse protéique (fonction bactéricide)
(Fluoro) quinolones	<i>ciprofloxacine</i> <i>levofloxacine</i> <i>moxifloxacine</i> <i>norfloxacine</i> <i>ofloxacine</i>	Infections urinaires (cystite), infections génitales, ...	Inhibiteur de la gyrase bactérienne
Sulfamide	-sulfaméthoxazole +triméthoprime= <i>cotrimoxazole</i> -sulfazalazine	En échec avec d'autres antibiotiques lors d'infections urinaires, génitales, maladie de Crohn.	Inhibiteurs de synthèse de l'acide tétrahydrofolique
Antituberculeux	-Ethambutol -Isoniazide) -Pyrazinamide -Rifampicine	Tuberculose	Divers

I-1-1 Les tétracyclines

L'Oxytétracycline est membre de la famille des tétracyclines. La **tétracycline** est un antibiotique à large spectre de la classe des cyclines, produit par une bactérie du genre *Streptomyces*. Elle est indiquée contre un grand nombre d'infections bactériennes à Gram positif, Gram négatif et anaérobie, mais aussi contre certains autres microorganismes. On l'utilise également pour produire de nombreux dérivés semi-synthétiques de la classe des

tétracyclines. La 1^{ère} tétracycline fut l'Auréomycine, élaborée par des champignons (Diaztorres et al., 2003).

On peut distinguer les tétracyclines :

- **de première génération**, obtenues par des procédés fermentaires : chlorotétracycline, oxytétracycline, tétracycline, démécloxycline.
- **de deuxième génération**, obtenues par héli synthèse à partir des premières : doxycycline, minocycline

Les tétracyclines sont mal métabolisées dans le tube digestif des animaux et la plupart (50-80%) sont excrétés par les excréments et l'urine (Sarmah et al., 2006), ce qui suggère que les tétracyclines sont persistantes et s'accumulent dans les sols lors d'une application répétée du fumier sur les sols.

I-1-2 L'oxytétracycline

L'oxytétracycline est un antibactérien naturel de la famille des tétracyclines, isolé en 1950 par Finlay (Pickens et Tang, 2010) à partir d'échantillons de terre (d'où l'une de ses dénominations commerciales, la Terramycine). 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. Il est actif contre une grande variété de bactéries. Cependant, certaines souches de bactéries ont développé une résistance à cet antibiotique, ce qui a réduit son efficacité pour le traitement de certains types d'infections.

L'oxytétracycline agit sur la capacité des bactéries à produire des protéines essentielles. Sans ces protéines, les bactéries ne peuvent pas croître, se multiplier et augmenter en nombre. L'oxytétracycline arrête donc la propagation de l'infection et les bactéries restantes sont tuées par le système immunitaire ou finissent par mourir (Goldman et al., 1983).

- **Sa formule moléculaire brute est $C_{22}H_{24}N_2O_9$**
- **Sa nomenclature:** (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide
- **Il peut être commercialisé sous deux formes**
 - sous forme de chlorhydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9, HCl$.

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

a. Structure et propriétés physicochimiques

a-1 Structure de l'oxytétracycline

L'oxytétracycline (figure I.1) se caractérise par :

- 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 bêta-dicetophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones, un hydroxyle énolique,
 - une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
 - une fonction carboxamide.

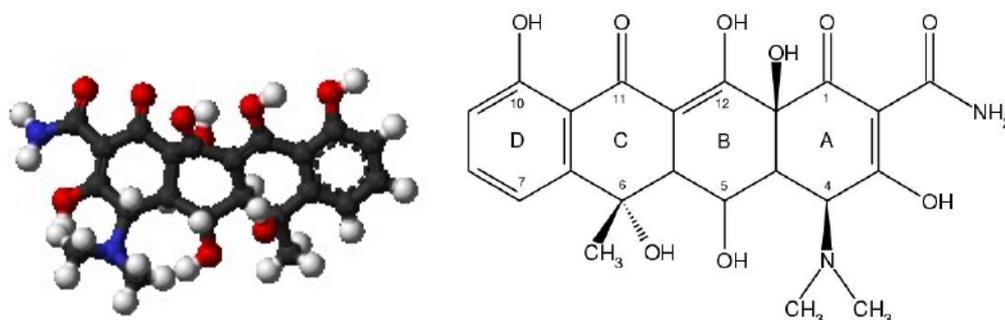


Figure I- 1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.

a-2 Propriétés physico-chimiques (Delépée, 2003)

a-2-1 Propriétés physiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune, de masse molaire 460,4 g et de point de fusion 182 °C. Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais peu soluble dans les solvants organiques. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution aqueuse chlorure d'hydrogène à 0,1 mol/L. La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons

conjuguées explique l'absorption de cette molécule à une longueur d'onde située dans l'ultraviolet et le visible. Ces doubles liaisons confèrent à l'oxytétracycline une fluorescence.

a-2-2 Propriétés chimiques

- **Caractère acido-basique**

La présence d'un groupement diméthylamine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pK_a à 3,3 (fonction phénolique, carboxamide et cétone du cycle A), 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et 9,1 (groupement diméthylamine) (figure I.2).

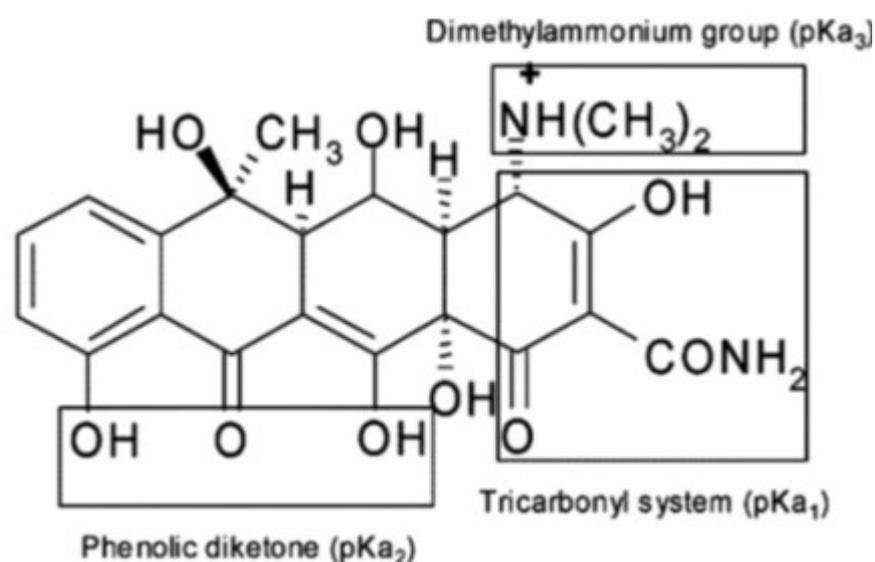


Figure I- 2 : Différents pK_a de la molécule de l'oxytétracycline.

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorhydrates. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

- **Caractère chiral**

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

l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992). Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, magnésium, fer, aluminium, cuivre, cobalt ou zinc par molécule (Albert et Rees, 1956; Andrejak et al., 1988). Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines (Kohn, 1961). Ils expliquent également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les Mammifères.

Les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques sont résumées sur la figure I-3.

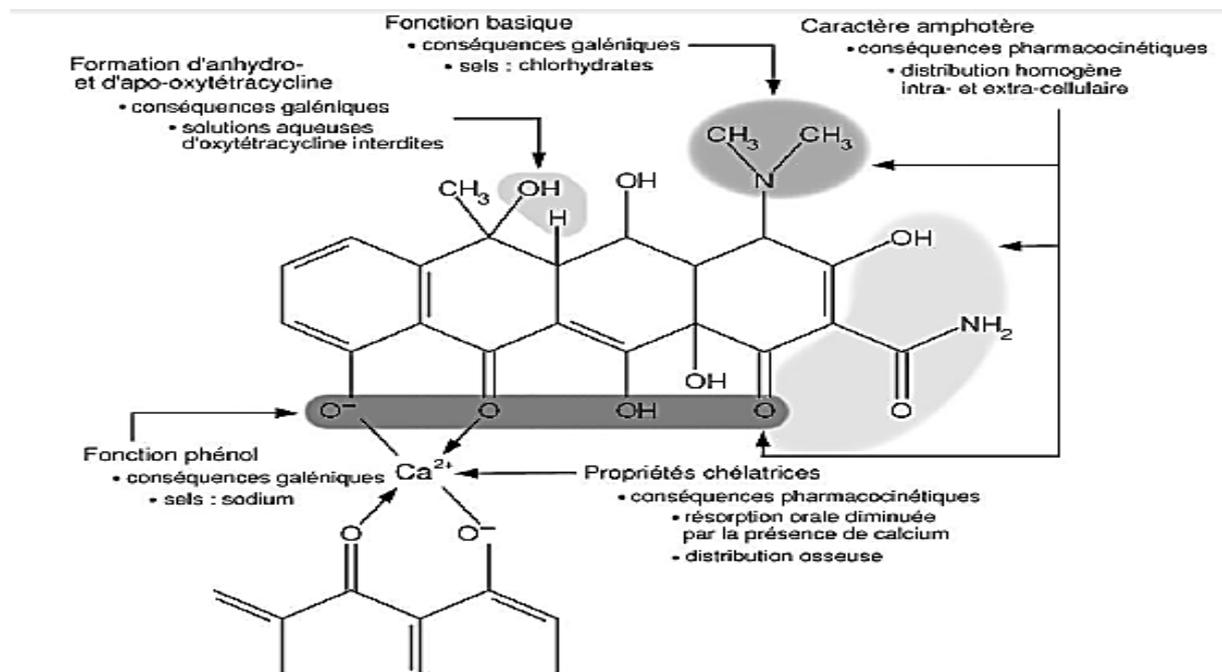


Figure I- 3 : Conséquences de la réactivité chimique de l'oxytétracycline.

a-3 Activité antibactérienne

- **Structure et spectre d'activité**

La molécule d'oxytétracycline est active sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les rickettsies, les Chlamydiae et les leptospires. Elle possède aussi une activité sur les amibes, les coccidies ainsi que sur Histomonas.

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. Des études ont montré que la fonction carboxamide est responsable de l'accumulation de l'oxytétracycline dans les cellules bactériennes (Chopra et Roberts, 2001).

- **Mode d'action** (Chopra et Roberts, 2001)

L'oxytétracycline a une action bactériostatique. Son mode d'action principal réside dans l'inhibition de la synthèse protéique bactérienne au niveau de la sous unité 30 S du ribosome. Pour interagir avec sa cible, l'oxytétracycline doit préalablement traverser un ou plusieurs systèmes membranaires dépendant du caractère Gram positif ou Gram négatif de la bactérie (figure I-4).

L'oxytétracycline a également pour action l'inhibition de nombreux systèmes enzymatiques microbiens par chélation des cations des métaux bivalents sur les ribosomes. La liaison de l'oxytétracycline avec le ribosome est réversible, ce qui explique l'effet bactériostatique de cet antibiotique.

On relève les plus fortes concentrations dans les reins, le foie, la rate et les poumons (d'où l'importance du respect des délais d'attente). L'oxytétracycline fixe les ions métalliques et peut être de ce fait inactivée dans l'organisme d'où l'idée d'ajouter aux diverses formes des complexants. Elle diffuse facilement dans le liquide céphalorachidien. Elle franchit la barrière placentaire et entre dans la circulation fœtale. Son élimination se fait sous une forme inaltérée, plus de la moitié par voie urinaire.

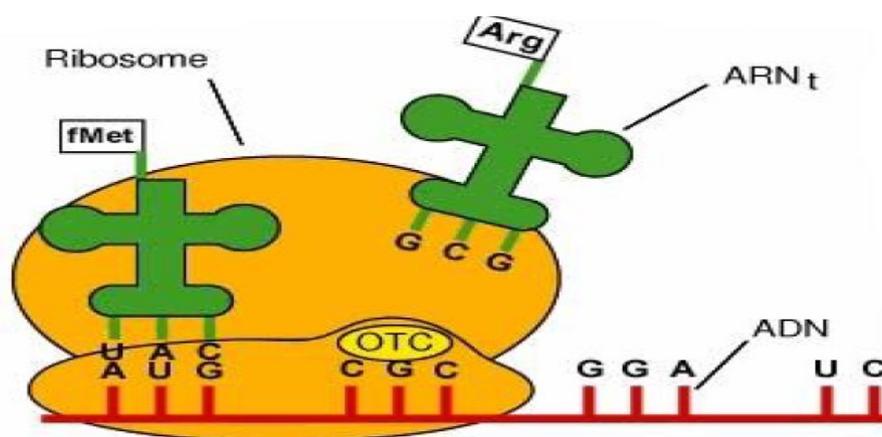


Figure I- 4 : Action antibactérienne de l'oxytétracycline.

a-4 Dégradation et Stabilité

La molécule d'oxytétracycline présente une bonne stabilité à l'état solide et une diminution de son activité en milieu aqueux. Elle accuse une dégradation en fonction du pH,

de la température, de la lumière et de l'humidité. Doi et Stoskopf, (2000) ont étudié l'importance de ces paramètres. Le temps de demi-vie diminue de 14 à 0,26 j lorsque la température augmente de 25 °C à 43 °C et de 46,4 à 9,1 j quand le pH passe de 3 à 10. Cette même étude montre que la dégradation de l'oxytétracycline est trois fois plus importante à la lumière qu'à l'obscurité.

La photo-dégradation ainsi que l'hydrolyse de cette molécule varie proportionnellement aux variations du pH. Sa stabilité est maximale pour un pH compris entre 0,5 et 2,5. Loftin et al. (2008) ont observé que la dégradation de l'oxytétracycline est favorisée en milieu alcalin.

Delépée (2003) a aussi mis en évidence l'effet du pH et de la luminosité sur la dégradation de l'oxytétracycline. L'effet du pH peut laisser supposer l'existence de phénomènes d'hydrolyse et l'effet de la luminosité rend compte d'une réelle photosensibilité de cette molécule.

b- Présence dans l'environnement

L'oxytétracycline, utilisé dans divers secteurs tant agricole, piscicole, que pour la médecine humaine, est, comme tout antibiotique ou médicament en général, retrouvé dans divers milieux aqueux (eaux municipales, effluents hospitaliers, rejets de stations d'épuration, eaux souterraines) (tableau I-2).

Tableau I- 2 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.

Molécule	Concentration détectée	Matrice	Pays	Références
Oxytétracycline	0,34 µg/L	Eau de surface	USA	(Kolpin et al., 2002)
	2ng/L à 68µg/L	Eau de surface	Japon	(Matsui et al., 2008)
	7ng/L	Station d'épuration	Luxembourg	(Pailler et al., 2009)
	>71,7 µg/L	Eaux de ruisseaux	Royaume Uni	(Kay et al., 2004)
	246,3 µg/kg	Pisciculture	Italie	(Lalumera et al., 2004)
	1516 µg/kg	Pisciculture	République tchèque	(Nepejchalová et al., 2008)
	305 µg/kg	Sols	Royaume Uni	(Kemper, 2008)
	0,19 µg/L	Eaux souterraines	Allemagne	(Boxall et al., 2004)
	0,17 à 10 µg/L	Centres d'élevage de poissons	Etats-Unis	(Thurman et al., 2002)
	3380 ng/L	STEP	Corée du sud	(Sim et al., 2011)

I-2 L'Orange

I-2-1 Historique de l'orange

L'appellation de l'orange dérive de l'arabe نرنجة (naranjah). L'oranger (*Citrus sinensis*) est originaire de Chine. Il est cultivé en Asie depuis plus de 4000 ans. Les Arabes l'ont introduit en Perse, en Égypte, en Afrique du Nord, en Espagne et en Sicile d'où il diffusa vers le reste de l'Europe à l'époque des croisades en particulier (XI^e siècle-XIII^e siècle). Dans un second temps, les navigateurs portugais redécouvrent l'orange au XVI^e siècle et la réintroduisent en Europe puis avec les espagnols, en Amérique. Les orangers ont ensuite été introduits en Floride par les Espagnols au XVI^e siècle. En Europe, l'orange resta jusqu'à la première moitié du XX^e siècle, un fruit de luxe. Elle était offerte en cadeau de Noël aux enfants. Elle était également offerte par les hommes aux jeunes filles lorsqu'ils faisaient leur demande en mariage. Sa culture en bac a longtemps été un symbole de pouvoir pour les aristocrates qui lui dédiaient des bâtiments spécialisés : les orangeries.

En Algérie, la culture de l'oranger remonte au début de notre ère. Avant la colonisation française, on retrouvait l'oranger dans les vergers des riches familles et certaines rues de villes, comme Blida, étaient bordées d'orangers. Dans cette région de la Mitidja, on comptait près de 170 hectares d'orangeries. Avec l'occupation française, et en vue de fournir les marchés européens, les colons couvrirent de plantations des milliers d'hectares dans la Mitidja d'abord puis dans les vallées abritées et dans les plaines de la dépression sublittorale, où le sol est humide, ou qui présente des possibilités d'irrigation : les plaines d'Oran, du Sig et de l'Habra, la vallée de la Mina, la plaine du Chélif et les plaines d'Annaba et de Skikda. C'est en 1850 que les premières expéditions d'oranges d'Algérie furent envoyées en France. Les oranges algériennes, dont les variétés sont nombreuses, étaient souvent classées parmi les qualités de luxe, et celles de Blida et de Bejaia faisaient primes sur le marché londonien. En 1948, l'Algérie possédait 25.000 hectares de plantations d'agrumes.

Etant un pays d'agrumes, l'Algérie est un pays riche en orange, avec une production de 415 mille tonnes d'oranges sur 571 mille tonnes d'agrumes (FAO, 2012) sans inclure l'importation, ce qui implique alors des tonnages de déchets d'oranges tout aussi importants.

I-2-2 Définition de l'orange

L'orange est un agrume de couleur orange, fruit des orangers, des arbres de différentes espèces de la famille des Rutacées ou d'hybrides de ceux-ci. Il en existe donc plusieurs types, principalement issus de l'espèce *Citrus sinensis* comme les oranges sanguines, et les oranges amères produite par le bigaradier (Nicolosi et al., 2000). Comestible, elle est très riche en vitamine C. C'est le quatrième fruit le plus cultivé au monde (FAO, 2011).

I-2-3 Variétés d'orange

Les oranges se répartissent en deux groupes, les oranges douces et les oranges amères.

- **L'orange amère** (*Citrus aurantium*) serait l'ancêtre des oranges douces. On la nomme aussi «bigarade» ou «orange de Séville». Le bigaradier est un arbrisseau épineux aux feuilles persistantes, ovales et luisantes. Ses fleurs blanches ou roses sont très odorantes. L'orange amère a une épaisse écorce rugueuse, teintée de vert ou de jaune. Elle est plus petite que l'orange douce. Sa chair peu juteuse est très amère.
- **L'orange douce** (*Citrus sinensis*) est l'orange juteuse, sucrée et acidulée tant appréciée. L'oranger est un arbre qui atteint entre 8 et 13 m. Ses fleurs dégagent un parfum suave. Il existe de très nombreuses variétés d'oranges douces :
 - L'orange de Valence : Sa chair très juteuse et acidulée contient peu ou pas de pépins.
 - L'orange navel : Son écorce orangée est épaisse, rugueuse et facile à enlever. Sa chair croquante, parfumée et sucrée est particulièrement savoureuse et presque toujours exempte de pépins.
 - L'orange Thomson : Sa peau est lisse et sa chair est juteuse, parfumée et légèrement acidulée.
 - L'orange sanguine est un hybride qui est apparu vers 1850. Sa chair est rouge. Lorsqu'elle n'est que parsemée de filets pigmentés de rouge, on la nomme demi-sanguine. La pulpe est sucrée, juteuse et très parfumée. L'orange sanguine est habituellement dépourvue de pépins.
 - L'orange Moro : C'est l'orange sanguine la plus consommée. Sa chair, de couleur presque rouge, est très juteuse.
 - L'orange Maltaise : Elle est de petite taille avec une peau très fine. Sa chair est légèrement sanguine, juteuse, sucrée et légèrement acidulée.

I-2-4 Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur (figure I-5) (Robert et Braddock, 1999) de :

- **L'écorce** constituée de deux parties

1. **L'épicarpe**: c'est la partie colorée appelée 'flavedo'. Elle représente 8 à 10 % du fruit et contient des glandes à huiles essentielles contenant des composés à faible poids moléculaire comme le limonène, les substances aromatiques, les pigments caroténoïdes, les vitamines et les flavonoïdes (hespéridine, naringine, sinensetin, etc.).

2. **Le mésocarpe**: le mésocarpe interne est appelé 'albedo'. Il représente 12 à 30 % du fruit. De couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, de l'hémicellulose, de la lignine, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.

- **La pulpe**. c'est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit.

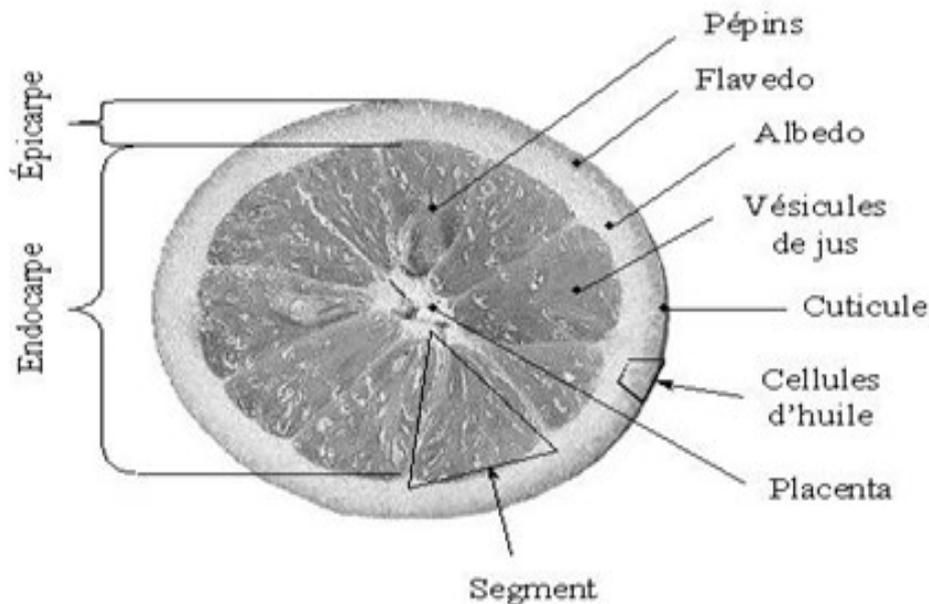


Figure I- 5 : Structure morphologique d'une orange.

I-2-5 Composition chimique de l'orange et propriétés

Selon l'élément de l'orange choisi la composition diffère. Pour des orangers ou bigaradier la composition est la suivante :

Pulpe des oranges

Elle contient environ 88% d'eau, moins de 1% de protéines et de lipides, 8 à 12% de glucides, et des vitamines B1, B2, PP, mais peu de vitamine A et au moins 40mg/100g de vitamine C, c'est donc un fruit riche en Vitamine C.

Écorce des oranges : Le zeste

La saveur amère du zeste est due à la présence

- ✓ d'huile essentielle

On extrait plusieurs types d'huile essentielle des orangers. L'huile essentielle de néroli est extraite des fleurs de l'oranger amer (*Citrus aurantium*), l'huile essentielle de petit-grain est issue des feuilles et des petites branches des deux orangers (amer et doux), l'huile essentielle de Curaçao provient des zestes d'oranger amer et l'huile essentielle d'oranger des zestes d'oranger doux. L'huile essentielle des zestes est souvent obtenue des enveloppes fraîches par pression dans les usines de conditionnement du jus d'orange.

- ✓ et de flavonoïdes (sous forme d'hétérosides). Certains sont caractéristiques des Citrus, tels que: diosmine, naringosine, hespéridoside, rutoside, tangéretine, nobilétine.

Les citroflavonoïdes sont considérés comme de bons protecteurs des petits vaisseaux sanguins par une action directe de "tonification" des parois des capillaires. Le citroflavonoïde le plus utilisé est l'hespéridine présent dans la majorité des écorces d'agrumes (citron, orange, pamplemousse) notamment dans les zestes et les membranes de l'orange et donc dans le jus d'orange non filtré.

Des études récentes s'intéressent aux propriétés pharmacologiques des flavonoïdes (polyphénols) notamment ceux extraits des Citrus :

- pour la régulation de l'activité des adipocytes (cellules qui stockent les lipides) et la lutte contre l'obésité (Morikawa et al., 2008),
- pour leurs propriétés anticancéreuses (par une action antivirale ou de protection des cellules) (Narayana, 2001; Seyoum et al., 2006),
- pour leurs propriétés antivirales spécifiques (hépatite) (Middleton et al., 2000),

Les écorces des fruits immatures contiennent un peu plus d'alcaloïdes que les fruits murs, les plus importants sont : la synéphrine et l'octopamine. Ces deux substances végétales naturelles ont une structure chimique et des propriétés voisines de celles de l'éphédrine. Ce sont des stimulants du système nerveux qui provoquent excitation, irritabilité, accélération du rythme cardiaque, élévation de la tension artérielle et insomnie un peu à la manière de la caféine.

Ces alcaloïdes sont présents mais en petite quantité dans le jus d'orange (ou de pamplemousse), ce n'est pas suffisant pour entraîner un effet dopant ou provoquer des troubles nerveux (il faudrait en boire plusieurs litres par jour).

✓ L'écorce du fruit est riche en matières pectiques.

I-2-6 Composition physique de l'orange et propriétés

Le tableau I-3 présente les principales caractéristiques d'une orange douce. Les valeurs données sont une moyenne de 10 échantillons (Hashmi et al., 2012). Le poids moyen d'une orange est de 199g. Comme porté sur le tableau I-3, l'épaisseur de l'écorce d'orange est de 2,34mm pour un poids de 47,10g répartie à 67% en albédo (partie blanchâtre) soit 24% de l'orange et 33% de flavédo soit près de 8% de toute l'orange.

Tableau I- 3 : Caractéristiques physiques de l'orange (Hashmi et al., 2012).

Caractéristique	Valeur
Poids d'une orange (g)	199
Diamètre (mm)	84,06
Epaisseur de l'écorce (mm)	2,34
Poids de l'écorce (g)	47,10
Poids du flavédo (g)	15,40
Poids de l'albedo (g)	31,69
Nombre de graines	17

I-3 L'Ecorce d'orange

Bien qu'elle ait fait l'objet de plusieurs études sur les colorants (Ardejani et al., 2007) et les métaux (Li et al., 2008), peu de travaux ont été effectués dans le cadre de l'adsorption

des produits pharmaceutiques sur les écorces d'orange, ce qui rend difficile la connaissance des réelles liaisons entre l'adsorbant et la molécule à traiter.

I-3-1 Caractérisation de l'écorce d'orange

a-1 Propriétés physiques

Selon (Velmurugan et al., 2011), les principales propriétés physiques de l'écorce d'orange douce, dont le pH a été maintenu à 6,5 sont résumées dans le tableau I-4.

Tableau I- 4 : Propriétés physiques de l'écorce d'orange (Velmurugan et al., 2011).

Paramètre	Valeur
Teneur en humidité (%)	38,5
Teneur en cendres (%)	17,8
Teneur en matière volatile (%)	43,7

L'écorce d'orange fraîche contient 38,5% d'humidité par rapport au fruit entier. Sa calcination donne un taux de cendre de 17,8%. Sa teneur en matière volatile qui représente la partie minérale et organique de l'écorce est de 43,7% soit près de la moitié de l'écorce d'orange.

a-2 Composition chimique minérale

A partir d'écorces d'orange issues d'entreprises de production de jus et pour des particules de diamètre $dp < 2\text{mm}$, Martin et al. (2010) ont déterminé la composition chimique de l'écorce d'orange (tableau I-5).

Tableau I- 5 : Composition chimique de l'écorce d'orange (Martin et al. 2010).

Paramètre	Teneur
Teneur totale en azote N (mg N/g)	12,24 ± 0,56
Teneur en ammoniac (mg N/g)	1,68 ± 0,19
Teneur totale en phosphore P (mg P/g)	1,18 ± 0,03
Cu (mg/kg)	/
Cr (mg/kg)	1,6 ± 0,7
Ni (mg/kg)	6,1 ± 1,3
Cd (mg/kg)	4,9 ± 0,8
Pb (mg/kg)	/
Zn (mg/kg)	4,5 ± 0,4

Neuf éléments chimiques ont été détectés dans l'écorce d'orange (N, P, Pb, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Zn) avec majoritairement de l'azote (12,24mg/g) suivi de nickel (6,1 mg/g), de cadmium (4,9 mg/g) et de zinc (4,5 mg/g).

Une autre analyse effectuée par fluorescence aux rayons X a permis de connaître la composition en minéraux de l'écorce d'orange (tableau I-6), Mafra et al. (2013) :

Tableau I- 6 : Composition chimique en minéraux de l'écorce d'orange (Mafra et al. 2013).

Caractéristiques	Valeurs
CaO	1,42%
K ₂ O	0,18%
SO ₃	0,14%
MgO	0,12%
Fe ₂ O ₃	0,11%
SiO ₂	0,08%
P ₂ O ₅	0,05%
BaO	0,02%
SrO	0,01%
Al ₂ O ₃	0,01%
NiO	0,01%
Matière organique	97,83%

La composition en matière organique est de 97,83% (matériau végétal). Quant aux minéraux c'est le calcium qui se démarque des autres avec une composition de 1,42%.

a-3 Composition chimique élémentaire

En se basant sur une expression empirique, (Morales et Miranda, 2014) ont pu déterminer, en utilisant la pyrolyse de la biomasse, la composition élémentaire de l'écorce d'orange douce (*Citrus sinensis*) qui est rapportée dans le tableau I-7. Ces valeurs restent toutefois une indication sur l'ordre de grandeur de la composition des écorces d'orange puisque celle-ci varie selon sa nature mais aussi son origine.

Tableau I- 7 : Composition élémentaire de l'écorce d'orange (Morales et Miranda, 2014).

Elément	Teneur (% en masse)
Carbone C	39,71
Oxygène O	50,09
Azote N	0,46
Soufre S	0,6
Hydrogène H	6,2

L'écorce d'orange est à majeure partie oxygénée et carbonée, ce qui suppose la présence de groupements fonctionnels oxygénés tels que les acides, phénols et cétones.

a-4 Analyse spectrale de l'écorce d'orange

Selon la bibliographie (Prabasari et al., 2011 ; Liang et al., 2009), l'observation de l'écorce d'orange par microscopie électronique à balayage et par infrarouge a donné les résultats suivants.

- ***Par microscopie électronique à balayage***

L'observation de l'écorce d'orange sous microscopie électronique à balayage (Prabasari et al., 2011) a mis en évidence la couche intérieure de l'écorce « albédo » symbolisée par 'as', et les cellules de la couches extérieure de l'écorce « flavédo » symbolisée par 'cw'. Cette technique est utilisée afin de connaître, avec une haute résolution, l'aspect de la surface de l'écorce d'orange (figure I-6).

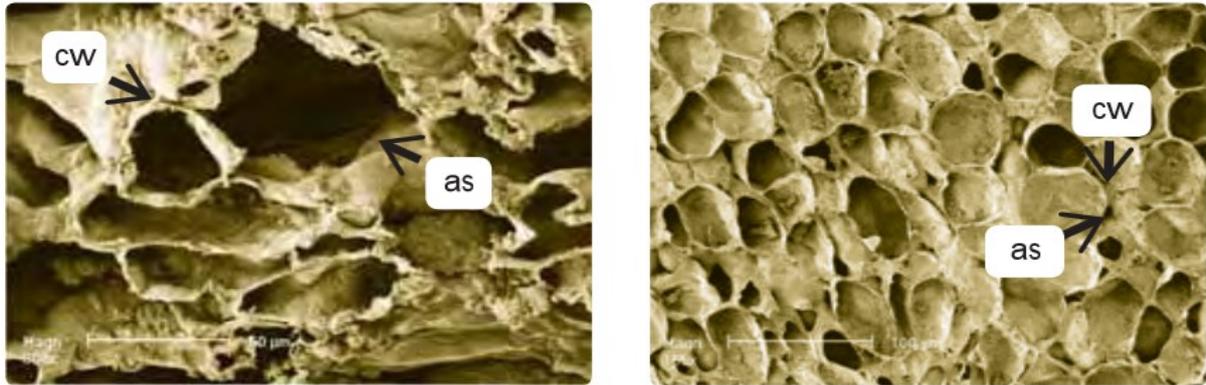


Figure I- 6 : Analyse par microscopie électronique à balayage de l'écorce d'orange.

- *Par infrarouge*

Cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans ce végétal. L'analyse par infrarouge de l'écorce d'orange (Liang et al., 2009) est représentée sur la figure I-7.

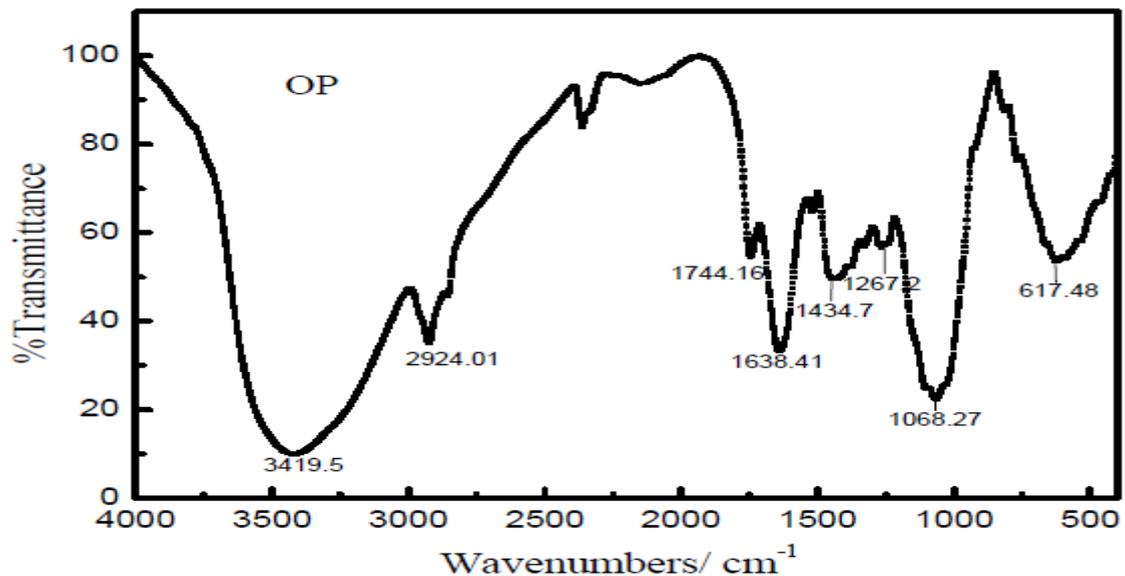


Figure I- 7 : Analyse par infrarouge de l'écorce d'orange.

On remarque :

- un large et intense pic à la longueur d'onde 3420cm^{-1} qui correspond à l'élongation et à la vibration de la liaison O-H qui est due aux liaisons inter et intramoléculaire de composés polymères tels que les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, contenus dans la pectine, la cellulose et la lignine,

- un pic à 2920 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison C-H des composés aliphatiques tels que les groupements méthyl, méthylène et méthoxy (Li et al., 2007),
- un pic à 1744 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation dues aux groupements carboxyles non ioniques (-COOH, -COOCH₃). Cela peut aussi correspondre à des acides carboxyliques et leur ester ou bien la liaison C=O d'une cétone.
- les pics à 1638 et 1434cm^{-1} qui peuvent être dus à des vibrations asymétriques et symétriques des groupes carbonyle C=O en groupes ioniques carboxyliques, respectivement. Le pic autour de 1638cm^{-1} pourrait être aussi dû à l'étirement de la liaison C=C attribuée à la liaison C-C d'un cycle aromatique et celui à 1434 cm^{-1} pourrait également représenter la flexion symétrique du groupement méthyl, méthylène et méthoxy.
- les pics entre 1400 et 1200cm^{-1} peuvent apparaître en raison de l'étirement symétrique de la pectine-COO-, tel que celui à 1267 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration de C=O et à l'étirement de -OH d'acides carboxyliques et des phénols.
- les pics à 1060cm^{-1} peuvent être dus à des vibrations d'étirement C-OH d'alcools et d'acides carboxyliques.

Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption

II-1 Définition de l'adsorption

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et le fluide (Wuithier 1972).

L'existence d'une couche adsorbée est due au fait qu'à la surface du solide, les molécules ou atomes qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide. Lorsque celui-ci est mis en présence d'un fluide, les liaisons non compensées tendent à se saturer à l'aide des molécules du fluide en les adsorbant. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système : c'est un phénomène exothermique. Suivant la nature des forces mises en jeu, l'adsorption peut être physique ou chimique.

- **L'adsorption physique** (physisorption) met en jeu des forces non spécifiques. Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées et la chaleur d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption est réversible selon la température et la pression et se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption de la deuxième).
- **L'adsorption chimique** (chimisorption) met en jeu la formation des liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre des chaleurs de réaction. Il y a formation d'une seule couche et ce type d'adsorption est généralement irréversible et lente.

Le tableau II-1 regroupe les principales caractéristiques différenciant la physisorption et la chimisorption (Creanga, 2007)

Tableau II- 1 : Propriétés de la physisorption et de la chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat	Peut se produire à toutes températures
La chaleur d'adsorption est inférieure à 40KJ/mol	La chaleur d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol et peut excéder les 200KJ/mol
Le taux d'adsorption est proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température	La pression n'influe pas sur l'adsorption mais le taux est proportionnel à la température
La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbat que de l'adsorbant en surface	La quantité adsorbée dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant
Ne nécessite pas une énergie d'activation	L'énergie d'activation est nécessaire pour le processus
Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption	Monocouche d'adsorption
Force de Van der Waals (faible)	Force des liaisons chimiques (ioniques et covalentes)
Processus réversible, et désorption en augmentant la température ou en baissant la pression	Processus irréversible
L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant
La désorption peut être totale	La désorption est impossible

II-2 Méthodes d'adsorption

On distingue deux méthodes d'adsorption (De Kalbermatten, 1953) :

a- Adsorption statique

Dans ce type d'adsorption, seul l'équilibre final stable est étudié et est rendu par "l'isotherme d'adsorption", c'est-à-dire la fonction exprimant le rapport entre la concentration de l'adsorbat et de l'adsorbant pour une température donnée.

Elle est effectuée en système fermé, où l'adsorbant et l'adsorbat sont dans un mélange homogène et uniforme.

b- Adsorption dynamique

Dans ce cas, le facteur temps intervient en entraînant avec lui d'autres paramètres. L'équilibre n'est alors plus stable puisqu'il est variable durant l'adsorption. La chaleur d'adsorption dégagée prend ici toute son importance par l'action directe qu'elle a sur la marche de l'adsorption. Il nous faut donc, dans le procédé dynamique, tenir compte, à côté de la "capacité d'adsorption" de la "vitesse d'adsorption".

Ce type d'adsorption est applicable généralement dans le cas du traitement continu des effluents.

II-3 Mécanisme de transport vers l'adsorbant

L'adsorption est un phénomène mettant en jeu un transfert de masse d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant. Ceci se fait selon 4 étapes principales telles que représentées sur la figure II-1 (Creanga, 2007) :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules,

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores,

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant,

4- Adsorption proprement dite (dans les micropores).

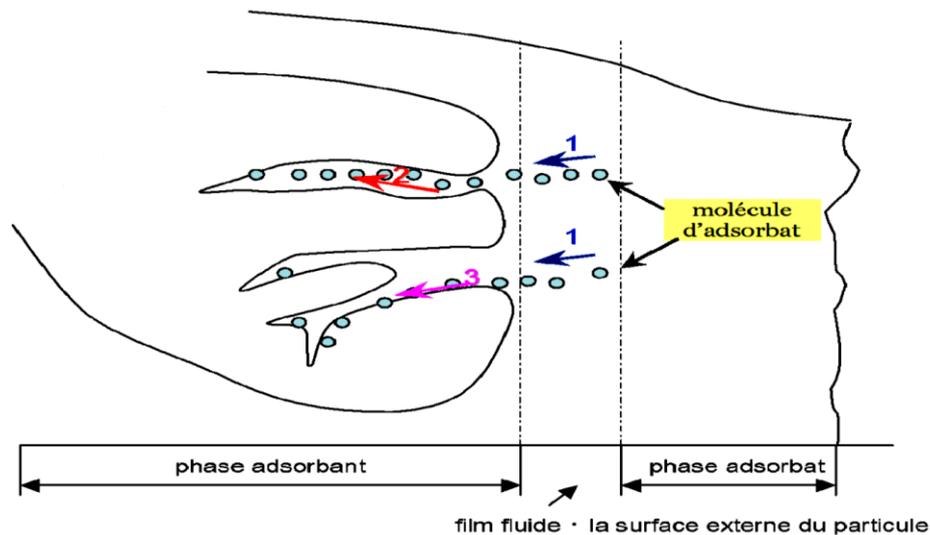


Figure II- 1 : Processus de diffusion dans l'adsorbant.

II-4 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs facteurs et paramètres dont les principaux sont énumérés ci après :

II-4-1 Caractéristiques de l'adsorbant

a- Nature de l'adsorbant

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre qui leur confèrent une bonne activité spécifique (Burgot, 2011). En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire, tels que le charbon actif, adsorbent de préférence des substances non polaires.

b- Surface spécifique et diamètre du pore de l'adsorbant

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g).

L'adsorption est proportionnelle à cette surface. Toutefois, il faudrait que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule à adsorber afin de permettre la diffusion dans le volume poreux et l'atteinte des sites d'adsorption (Naib, 2006).

Selon la classification I.U.P.A.C, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les macropores : permettent au fluide d'accéder à la surface interne.
- Les mésopores : favorisent le transport du fluide.
- Les micropores : sont les sites de l'adsorption.

II-4-2 Caractéristiques de l'adsorbat

a- Nature de l'adsorbât

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que « l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue » en d'autres termes, à l'intérieur de la famille chimique possédant le même groupement fonctionnel (Adamson, 1960).

b- Autres caractéristiques

- **La polarité** qui fixe la grandeur du moment dipolaire et **la polarisabilité** des molécules adsorbées qui détermine l'aptitude de la structure électronique des molécules à être modifiée dans un champ électrique et à donner un moment dipolaire induit,
- **La taille des molécules.** Plus celle-ci est importante plus l'adsorption est favorisée.
- **Leur solubilité.** L'adsorption décroît lorsque la solubilité augmente. Puisque souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît.

c- Nature du milieu**c-1) Le pH**

Ce paramètre agit sur la capacité de fixation des adsorbants naturels. Généralement, plus la solution est acide plus l'adsorption diminue, une molécule neutre est alors mieux adsorbée qu'une acide. Dans le cas des colorants adsorbés sur des écorces d'orange plusieurs études ont montré l'influence de ce paramètre. Un pH initial acide n'a pas d'influence sur le comportement chimique des colorants qui sont souvent polaires ou ioniques. Lorsque le pH augmente, la capacité d'adsorption diminue, ceci est probablement dû à l'excès des ions OH⁻ qui viennent en compétition avec les anions des colorants en question dans les sites d'adsorption (Namasivayamet al., 1996 ; Sivaraj et al., 2001; Azza et al., 2009).

c-2) La température

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi son influence sur l'adsorption peut être positive ou négative. Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption. (Iqbal et Ashiq, 2007); (Silva et al., 2004).

II-5 Cinétique d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. De nombreux paramètres sont pris en compte pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau,...etc.) et pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{II-1})$$

Où

q_t est la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

C_0 est la concentration initiale du soluté (mg/L) à $t = 0$,

C_t est la concentration du soluté (mg/L) à l'instant t ,

V est le volume de la solution (L),

m est la masse de l'adsorbant (g).

a- Modèles cinétiques

Les modèles mathématiques établis pour décrire la cinétique d'adsorption sont conçus afin de mieux comprendre et ainsi de mettre en évidence ce qui se passe entre l'interface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat en termes de diffusion et/ou de réaction (étape limitante, type de mécanisme...).

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption, il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état d'équilibre ;
- la diffusion : la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption les plus utilisés dans la littérature, nous pouvons citer :

a-1 Le modèle du premier ordre (Lagergren, 1898)

Ce modèle repose sur les hypothèses qu'à l'instant t , la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et celle à l'instant t (q_t) et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse k_1 est alors déduite par l'équation de Lagergren.

L'équation de la vitesse est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II-2})$$

Où

q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

q_t est la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t est le temps de contact (min) et k_1 constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (II-2) donne la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{II-3})$$

a-2 Le modèle de pseudo-second ordre (Ho et Mckay, 1998)

Le modèle du second ordre est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, généralement d'origine biologique. Il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'équation de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-4})$$

Où k_2 est la constante de vitesse du second ordre (g/mg.min)

Une fois intégrée cette équation (II-4) devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II-5})$$

Ces modèles ont toutefois l'inconvénient de nécessiter la connaissance de la quantité adsorbée à l'équilibre.

b- Isothermes d'adsorption

b-1 Les différentes isothermes d'adsorption

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par (Giles et al., 1974) en quatre principales classes (figure II-2).

- *les courbes de types S* s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

- *les isothermes de type L* (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat.
- *les courbes de type H* (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant.
- *les isothermes de type C* sont sous forme de lignes droites. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

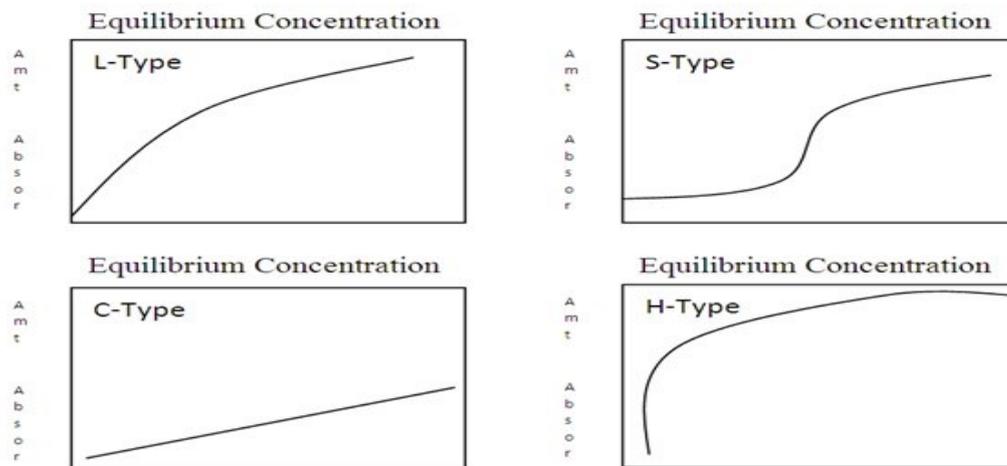


Figure II- 2 : Classes d'isothermes d'après (Giles et al., 1974).

b-2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Une Isotherme d'adsorption est l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toutes les valeurs de p comprises entre 0 et p° (pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température T).

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer ces isothermes d'adsorption. Une hypothèse est toutefois émise disant qu'à l'équilibre proprement dit, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide-solide, qui peut être modélisée, puisqu'en effet, la modélisation mathématique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse.

Il existe un nombre important de modèles dans la littérature, les modèles les plus utilisés sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich (Almardani, 2008).

- **Isotherme de Langmuir**

Proposé en 1918, ce modèle est utilisé souvent pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche de l'adsorbant. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant,
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule,
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins,

À l'équilibre, nous avons la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II-6})$$

Où

q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

q_m est la quantité maximum d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant (mg/g),

k_L est la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L/mg),

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

En linéarisant l'équation (II-6), on trouve l'expression

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II-7})$$

En traçant la droite $C_e/q_e=f(C_e)$, on peut alors déterminer la capacité maximale d'adsorption.

- **Isotherme de Freundlich**

Présentée en 1926, l'isotherme selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. Elle repose sur certaines hypothèses à savoir :

- les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents,
- chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,
- le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{II-8})$$

Où

k_F et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné,

C_e est la concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de l'équation (II-8) aboutit à l'équation II-9.

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-9})$$

Chapitre III :
Adsorption de
l'oxytétracycline sur les
écorces d'orange

III-1 Méthodes et matériels

III-1-1 L'adsorbant

Les écorces d'oranges sont obtenues à partir de diverses sources notamment, les jardins, les écorces des magasins fabricants de jus. Elles sont tout d'abord lavées grossièrement à l'eau du robinet pour enlever les impuretés apparentes puis, soumises à un traitement physique qui comporte le lavage à l'eau distillée, le séchage, le broyage et le tamisage.

a- Préparation de l'adsorbant

a-1 Lavage

Cette étape a consisté à la mise en contact sous agitation continue de 10g d'écorces d'orange, coupées en morceaux de 9mm d'épaisseur préalablement séchés au soleil quelques jours, avec 2L d'eau distillée et ce, pendant 4h. L'opération de lavage est répétée jusqu'à l'obtention d'un pH constant et l'obtention d'une eau claire (Figure III-1).

a-2 Séchage

Les écorces d'orange lavées sont par la suite séchées sous une température de 60°C jusqu'à poids constant (Figure III-2).



Figure III- 1 : Lavage des écorces d'orange.



Figure III- 2 : Ecorces d'orange séchées

a-3 Broyage et tamisage

Après broyage répété avec broyeur de cuisine (Moulinex, *La moulinette*), l'échantillon a été réparti en cinq classes granulométriques à l'aide d'une tamiseuse de laboratoire (Retsch AS200). La répartition granulométrique est mise en évidence par la figure III-3.

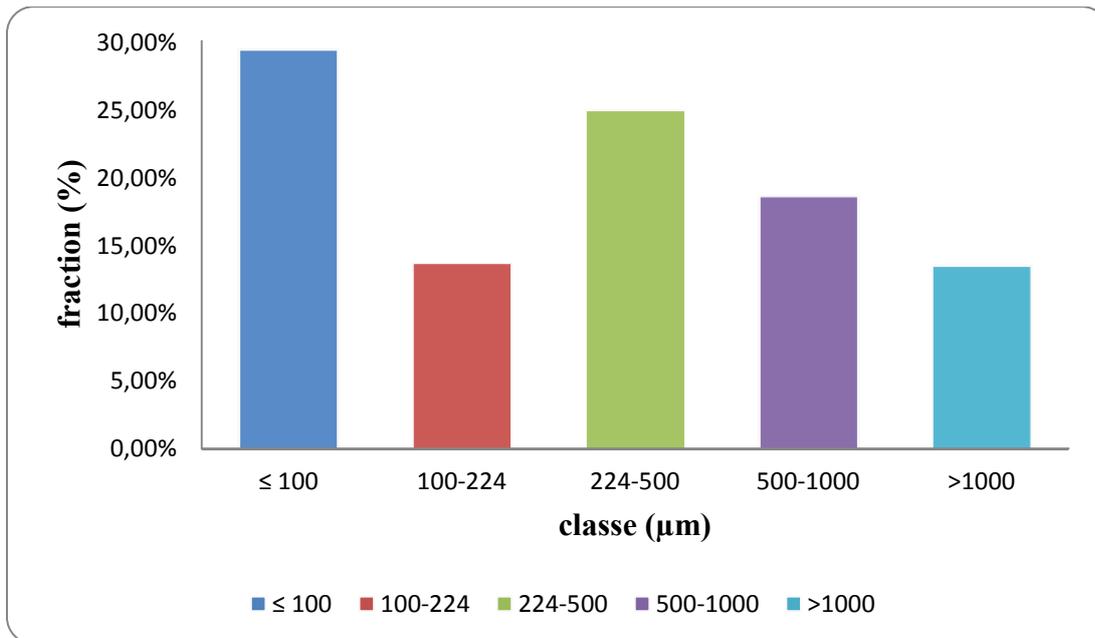


Figure III- 3 : Analyse granulométrique des écorces d'orange.

Pour notre étude, l'échantillon de diamètre inférieur ou égal à $100\mu\text{m}$ a été retenu (Figure III-4).



Figure III- 4 : Echantillon tamisé à $dp \leq 100\mu\text{m}$.

b- Caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation de notre échantillon a porté sur la détermination du taux d'humidité, de la masse volumique, de la porosité et du pH.

b-1 Taux d'humidité

L'humidité est déterminée par le séchage de l'adsorbant, dans une étuve, à 105°C jusqu'à poids constant. L'humidité est donnée par la relation suivante :

$$h = \frac{m_a - m_p}{m_a} 100$$

Où

h est le taux d'humidité (%),

m_a est la masse de l'adsorbant avant le séchage (g),

m_p est la masse de l'adsorbant après le séchage (g).

b-2 Masse volumique apparente

Pour cette mesure, nous avons utilisé une éprouvette de volume V connu (5ml) que nous avons rempli par une masse d'écorce d'orange sèche m_0 . La masse volumique apparente est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V} \quad \text{(III-2)}$$

b-3 Masse volumique réelle

Pour cette mesure, une masse m_0 d'échantillon est introduite dans un pycnomètre de volume connu (V_p), puis une masse m_m de méthanol de volume V_m et de masse volumique ρ_m est introduite jusqu'à atteindre le volume effectif du pycnomètre. Le méthanol a la propriété d'occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse volumique est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{m_0}{V_p - V_m} = \frac{m_0}{V_p - \frac{m_m}{\rho_m}} \quad \text{(III-3)}$$

b-4 Porosité externe

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide au volume total du matériau. Pour la mesure de la porosité, une masse m_1 des écorces sèches est mise dans une éprouvette qui correspond à un volume V_1 puis, du méthanol est ajouté jusqu'à un volume total V_T correspondant à une masse m_2 . La porosité se calcule de la manière suivante :

$$\varepsilon_e = \frac{V_{vide}}{V_{matériau}} = \frac{V_1 - (V_T - V_m)}{V_1} \quad (\text{III-4})$$

Où

m_1 et V_1 sont respectivement la masse (g) et volume (mL) de l'écorce d'orange,
 m_2 et V_T sont respectivement la masse (g) et le volume (mL) du contenu écorce+ méthanol,
 V_m et ρ_m sont respectivement le volume (mL) et la masse volumique ($0,792 \text{ g/cm}^3$) du méthanol.

b-5 pH des écorces

Selon la norme NSX 31-103, on met en contact une masse de 5g d'écorce d'orange avec une quantité d'eau distillée de 50mL. On agite pendant 30min à 500tr/min puis on laisse décanter pendant 3h. Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna utilisant une électrode combinée verre - Ag, AgCl. La température ambiante est de $T = 18^\circ\text{C}$

Les résultats de cette caractérisation sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III- 1 : Caractérisation des écorces d'orange.

Caractéristiques	Valeurs
Taux d'humidité (%)	8,18
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,596
Masse volumique réelle (g/cm^3)	1,53
Porosité externe (%)	0,53
pH	4,31

Un premier constat évident est que l'écorce d'orange est un biosorbant acide ce qui est un indicateur de la présence des groupements oxygénés et acides. La porosité externe est

assez bonne pour prévoir un bon contact liquide/solide et un bon passage du fluide au sein du solide. Vassilev et al. (2013) ont évalué les propriétés et caractéristiques de différentes biomasses, où il a été noté que le pH moyen pour la plupart est au tour de 5, quant au taux d'humidité, ce dernier est relativement important pour la balle de riz et les micro algues marines où il est estimé à 18 et 28% respectivement.

III-1-2 L'adsorbat

a- Préparation des solutions d'oxytétracycline

Les solutions d'oxytétracycline sont préparées par dilutions d'une solution mère de concentration connue $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les solutions obtenues à différentes concentrations sont conservées dans des flacons recouverts de papier Aluminium à la température ambiante afin d'éviter la photo-dégradation de l'antibiotique. Il est à noter que les solutions ne sont pas conservées au-delà de 48h.

L'analyse de l'oxytétracycline s'est faite par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un appareil de marque JENWAY.

b- Description de la méthode d'analyse

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

- **Loi de Beer-Lambert**

Le calcul de l'absorbance des composés se fait par l'application de la loi de Beer-Lambert. Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l (figure III-5).

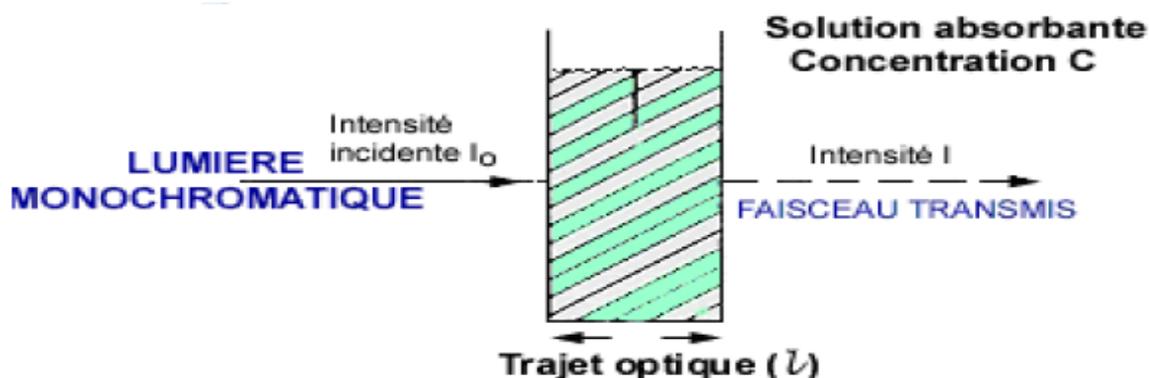


Figure III- 5 : Principe de la loi de Beer-Lambert.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klC} \quad (\text{III-5})$$

Où

I_0 est l'intensité de la lumière incidente (cd),

I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) (cd),

l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm),

C est la concentration des espèces absorbantes (mg.L^{-1}),

k est une constante caractéristique de l'échantillon,

Cette équation (III-5) peut s'écrire sous la forme logarithmique (Loi de Beer-Lambert) :

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{klC}{2.3} = \epsilon l C \quad (\text{III-6})$$

Où

$\log (I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ou densité optique (DO),

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

c- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant l'établissement de la courbe d'étalonnage, nous avons dû déterminer la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de l'oxytétracycline. Cette longueur d'onde a été déterminée en faisant un balayage entre 250nm et 450 nm d'une solution à 20mg/L. Le résultat de ce balayage est rapporté sur la figure III-6 où nous constatons la présence de deux pics apparents aux longueurs d'onde 279nm et 356 nm. L'absorbance maximale est observée à la longueur d'onde de 356 nm.

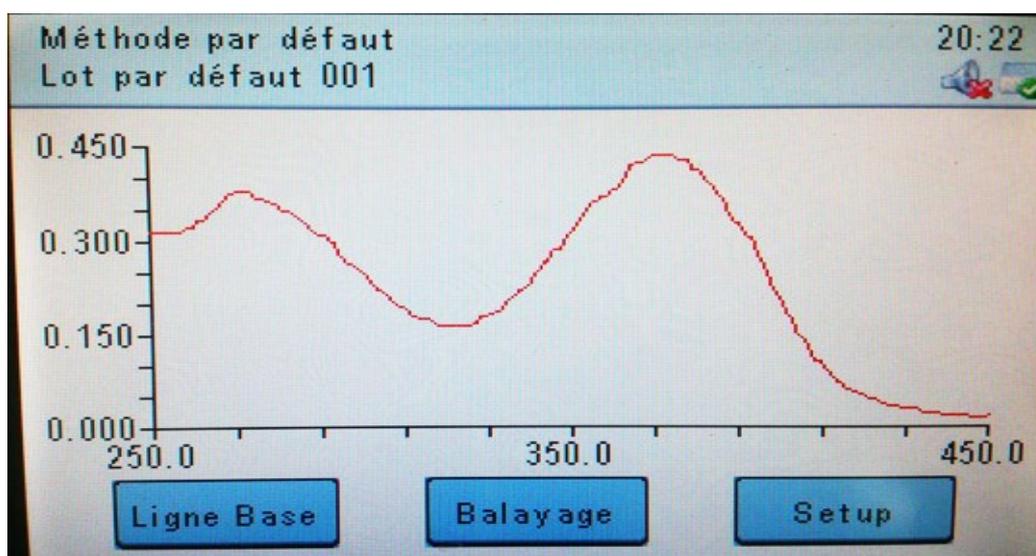


Figure III- 6 : Balayage spectroscopique de la solution d'oxytétracycline.

La courbe d'étalonnage a été établie par spectrophotométrie UV-visible de solutions de concentrations connues (2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 50 mg.L⁻¹) de l'antibiotique oxytétracycline. Cette courbe d'étalonnage représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 356 nm (figure III-7).

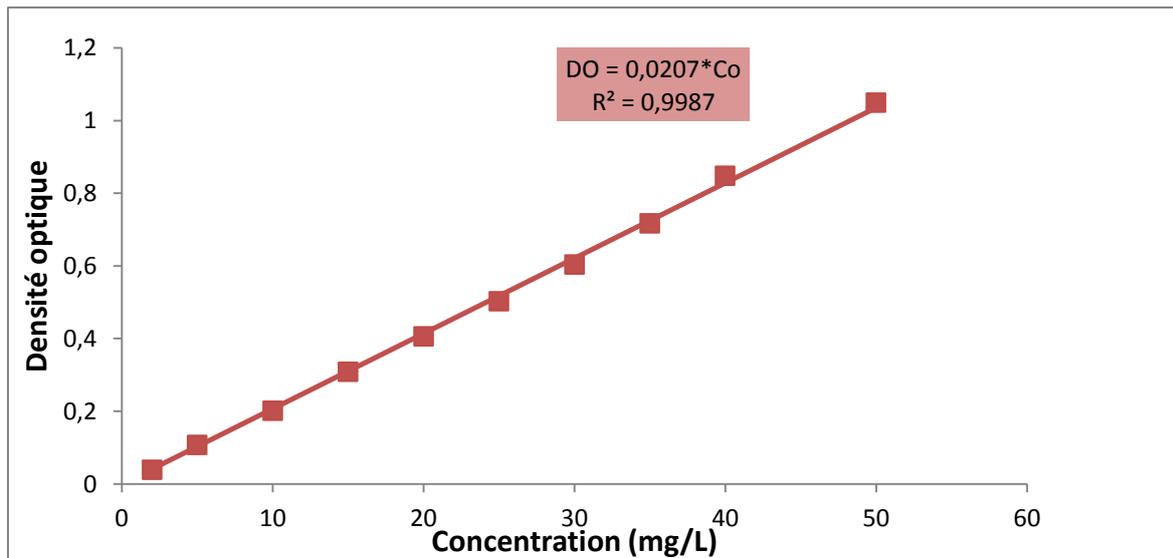


Figure III- 7 : La courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline à $\lambda = 356\text{nm}$.

III-1-3 Dispositif expérimental

Les expériences sont effectuées en régime statique. La poudre d'écorce d'orange et la solution d'oxytétracycline sont mises en contact dans un milieu réactionnel fermé que sont des erlenmeyers de volume 150mL recouvert de papier aluminium afin d'éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline. L'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange solide liquide et d'augmenter la surface d'échange entre les deux phases d'adsorption.

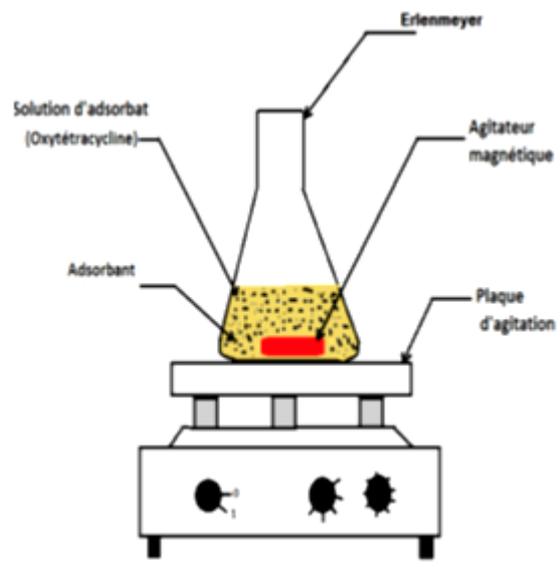


Figure III- 8 : Dispositif expérimental en mode statique.

III-2 Exploitation et discussion des résultats expérimentaux

III-2-1 Etude de l'influence du temps de contact

Une masse d'écorces d'orange est mise en contact avec une solution d'oxytétracycline de concentration initiale connue sous agitation continue et des prélèvements sont effectués à des temps bien définis.

a) Détermination du temps d'équilibre pour les différentes concentrations utilisées

Conditions opératoires :

- Granulométrie $d_p \leq 100\mu\text{m}$,
- Température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Volume $V=100\text{mL}$,
- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0=10, 15, 20, 30\text{mg/L}$,
- Masse de l'adsorbant $m=0,2\text{ g}$,
- Vitesse d'agitation $w= 500\text{tr/min}$,
- Temps de contact $t = 5 - 120\text{ minutes}$,
- $\text{pH initial} = 5,2 - 5,4$.

La quantité adsorbée est calculée par la relation (II-1). Les résultats expérimentaux sont rapportés sur la figure (III-9).

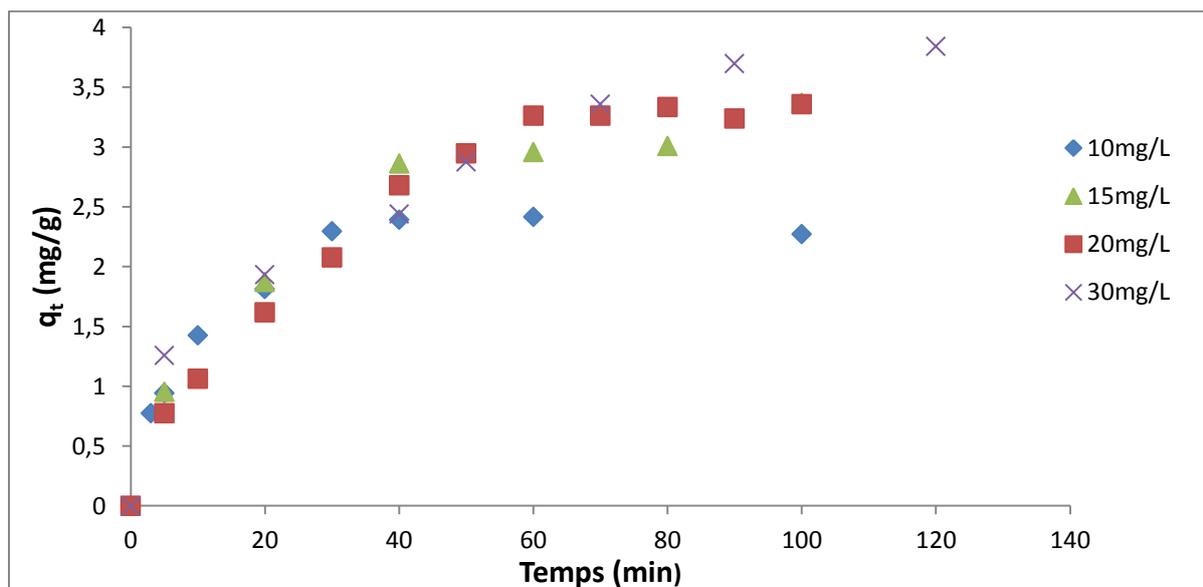


Figure III- 9 : Evolution temporelle de la quantité adsorbée d'oxytétracycline ($m=0,2\text{g}$; $w=500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2 - 5,4$).

D'après la figure III-9, nous constatons que les quatre courbes ont la même allure. L'adsorption est rapide au début où l'augmentation de la quantité adsorbée est quasi linéaire avec la concentration ce qui peut s'expliquer par la présence de sites libres sur la surface de l'écorce, puis elle ralentit jusqu'au temps d'équilibre où la quantité adsorbée devient constante due à la saturation du biosorbant. Le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline. Il est de 40, 50, 60, 90 min respectivement pour les concentrations initiales de 10, 15, 20 et 30 mg/L.

Nous remarquons aussi que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline. Le tableau III-2 présente les quantités adsorbées à l'équilibre ainsi que les efficacités pour chacune des concentrations étudiées.

Tableau III- 2 : Quantités adsorbées et efficacité à l'équilibre.

C_o (mg/L)	10	15	20	30
q_e (mg/g)	2,42	3,10	3,35	3,85
E(%)	48	43	34	25

b) Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption

Cette détermination s'est faite sur la base de l'application de deux modèles cinétiques : le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle du pseudo-second ordre.

b-1) Etude de la cinétique du 1^{er} ordre

L'application du modèle de Lagergren (1898) nous donne le graphe de la figure III-10 représentant les valeurs de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (équation II-3).

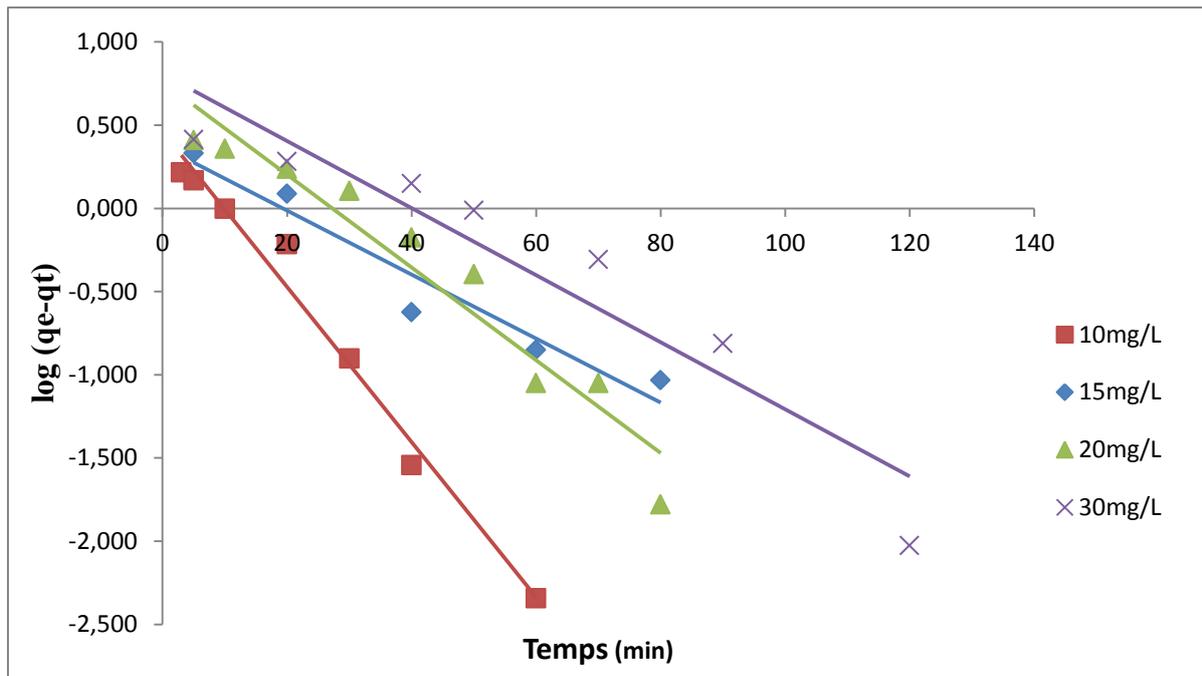


Figure III- 10 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

b-2) Etude de la cinétique du second ordre

En appliquant l'équation de Ho et al. (1998) et en traçant t/q_t en fonction du temps (équation II-5), nous obtenons les courbes de la figures III-11.

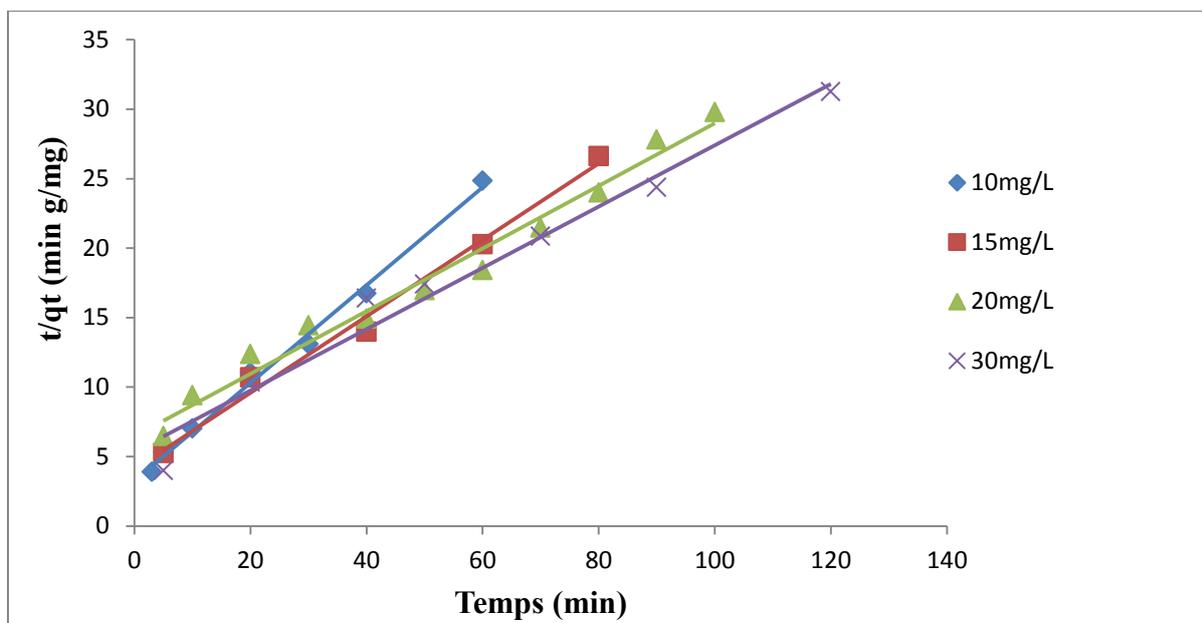


Figure III- 11 : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

La modélisation des résultats expérimentaux par les deux modèles cinétiques conduit aux résultats figurant dans le tableau III-3.

Tableau III- 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'Oxytétracycline sur les écorces d'orange.

Modèle du 1 ^{er} ordre	10mg/L	15mg/L	20mg/L	30mg/L
Pente	-0,0466	-0,0192	-0,0279	-0,0202
Ordonnée à l'origine	0,4591	0,3713	0,76	0,8072
q _e expérimentale en mg/g	2,42	3,10	3,35	3,85
q _e calculée en mg/g	2,88	2,35	5,75	6,42
R ²	0,9826	0,9386	0,9325	0,8957
k ₁ en min ⁻¹	0,107	0,0442	0,0643	0,0465
Modèle du 2 nd ordre	10mg/L	15mg/L	20mg/L	30mg/L
Pente	0,3519	0,2751	0,2252	0,2204
Ordonnée à l'origine	3,2532	4,0777	6,459	5,3578
q _e expérimentale en mg/g	2,42	3,10	3,35	3,85
q _e calculée en mg/g	2,84	3,64	4,44	4,54
R ²	0,9938	0,9897	0,9796	0,9720
k ₂ en g/mg.min	0,0381	0,0187	7,853*10 ⁻³	9,016*10 ⁻³

Les valeurs de la quantité adsorbée q_e calculées selon le modèle du pseudo-second ordre sont plus proches des valeurs expérimentales. Ce modèle serait celui qui décrit au mieux la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange. Afin de confirmer ce résultat, nous comparons, pour chaque concentration, les valeurs calculées par les modèles et les valeurs expérimentales (figures III-12 à III-15).

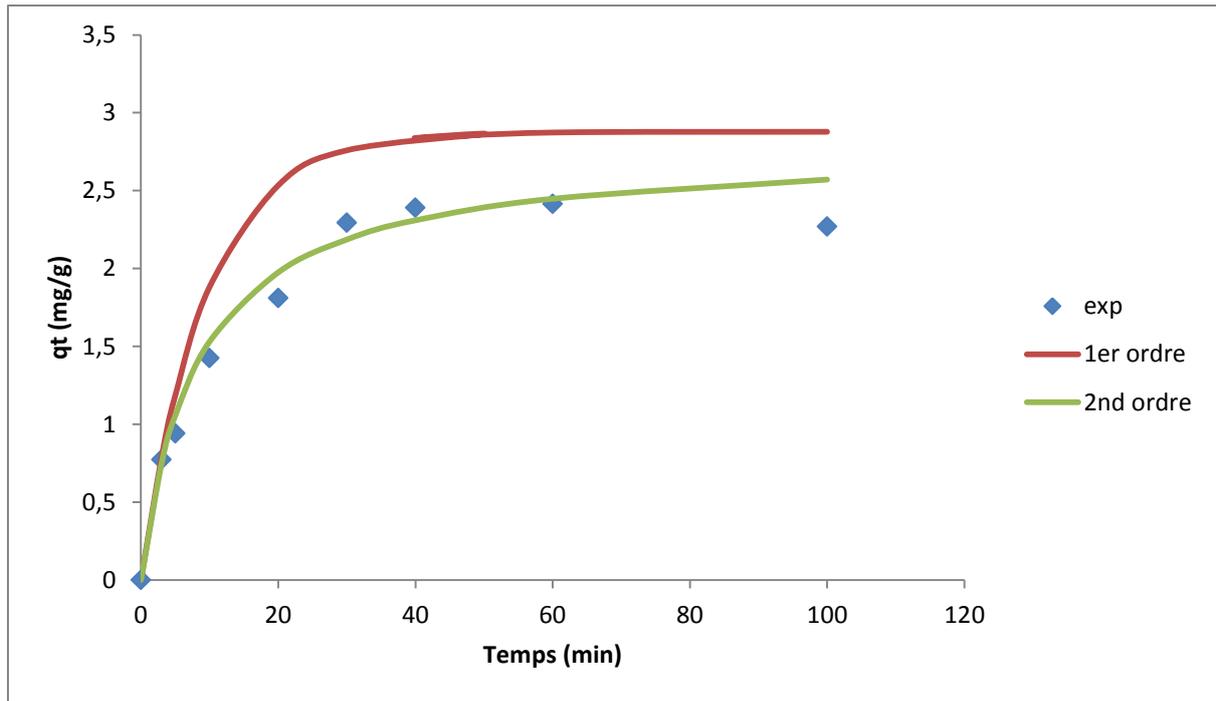


Figure III- 12 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=10$ mg/L).

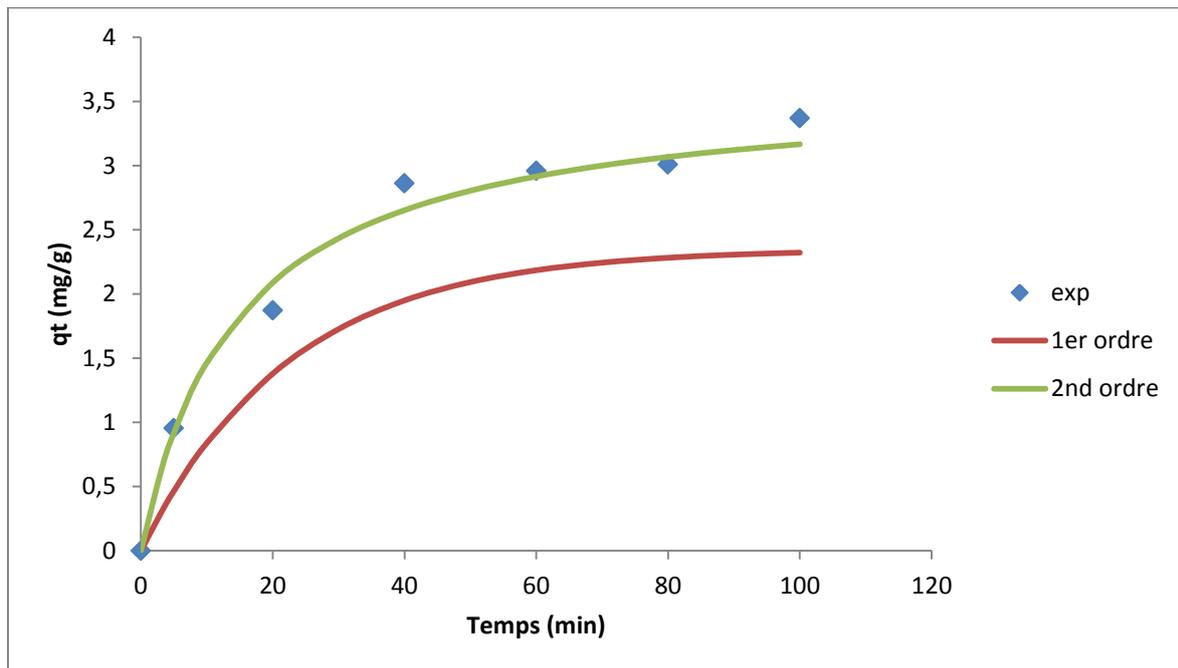


Figure III- 13 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=15$ mg/L).

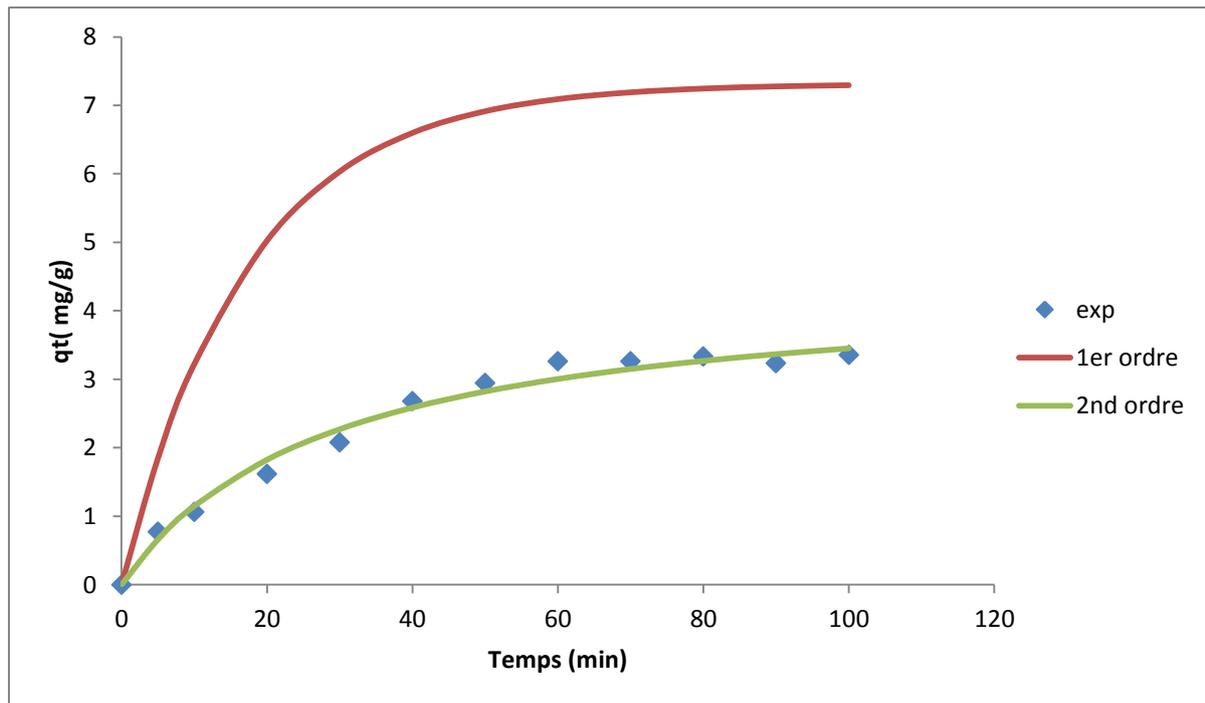


Figure III- 14 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=20$ mg/L).

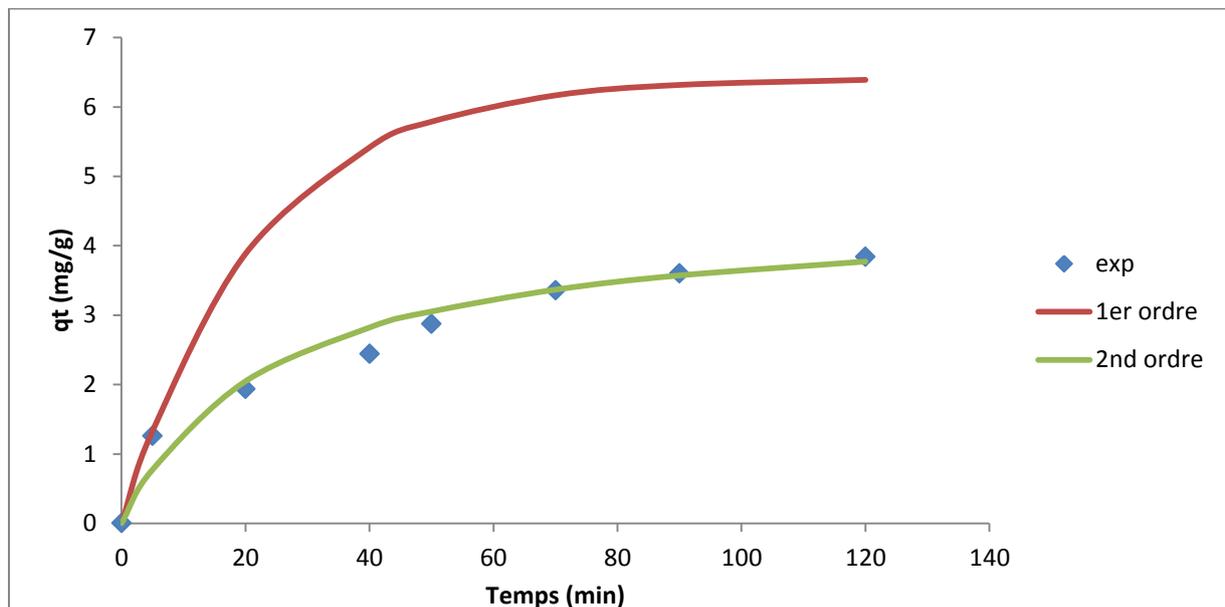


Figure III- 15 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales et théoriques ($C_0=30$ mg/L).

Les figures III-12 à III-15 confirment que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour représenter et modéliser la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange.

III-2-2 Etude de l'influence de la concentration initiale de l'adsorbat

a) Détermination du type d'isotherme d'adsorption

Le type d'isotherme a été déterminé sur la base du tracé de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale en oxytétracycline et ce, pour deux masses d'adsorbant.

Conditions opératoires :

- Granulométrie $dp \leq 100 \mu\text{m}$,
- Température ambiante $T = 22^\circ\text{C}$,
- Concentration initiale $C_0 = 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mg/L}$,
- Masse $m = 0,2$ et $0,8 \text{ g}$,
- Volume $V = 100 \text{ mL}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr/min}$,
- Temps de contact $t = 120 \text{ min}$ (temps suffisamment grand par rapport au temps d'équilibre).

Les résultats ainsi obtenus aboutissent aux courbes de la figure III-16.

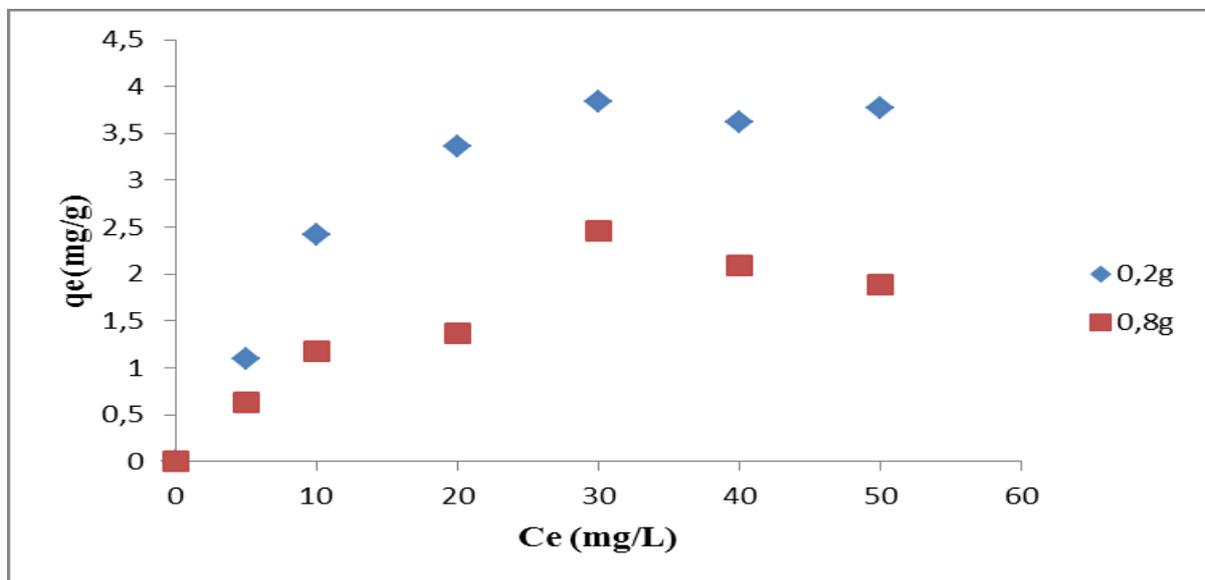


Figure III- 16 : Isothermes d'adsorption.

Nous constatons, d'après l'allure de la courbe obtenue, que l'isotherme est de type (L). Pour modéliser cette isotherme, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich.

b) Modélisation des isothermes d'adsorption**b-1) Modèle de Langmuir**

En appliquant l'équation linéarisée (II-7), nous obtenons, en traçant C_e/q_e en fonction de la concentration à l'équilibre, le graphe suivant :

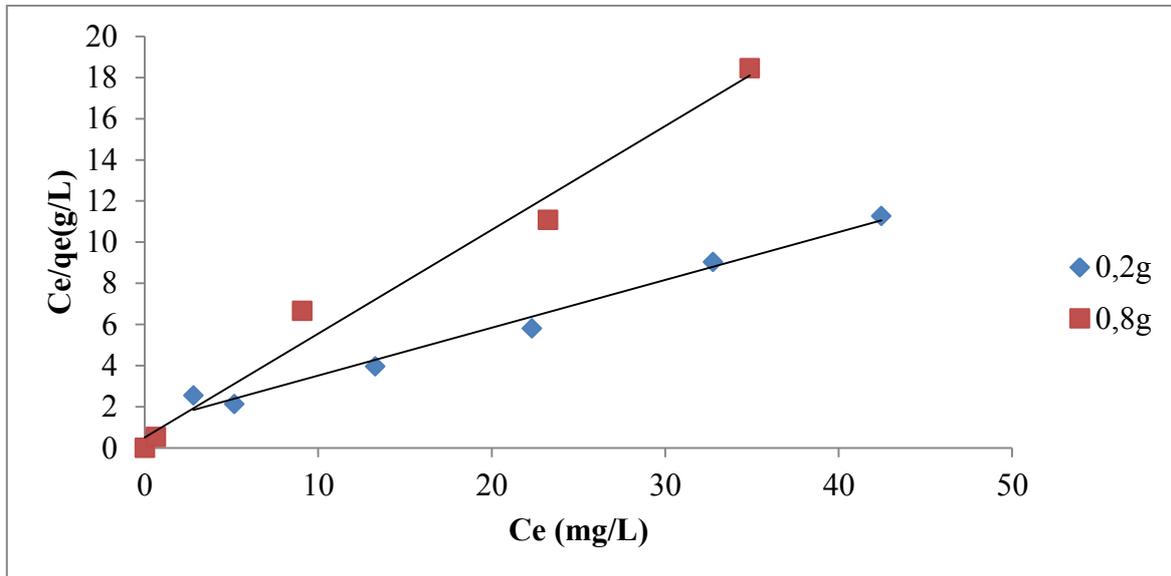


Figure III- 17 : Application du modèle de Langmuir.

b-2) Modèle de Freundlich

En appliquant l'équation linéarisée (II-9), nous obtenons, en traçant $\ln(q_e)$ en fonction du logarithme népérien de la concentration à l'équilibre, le graphe suivant :

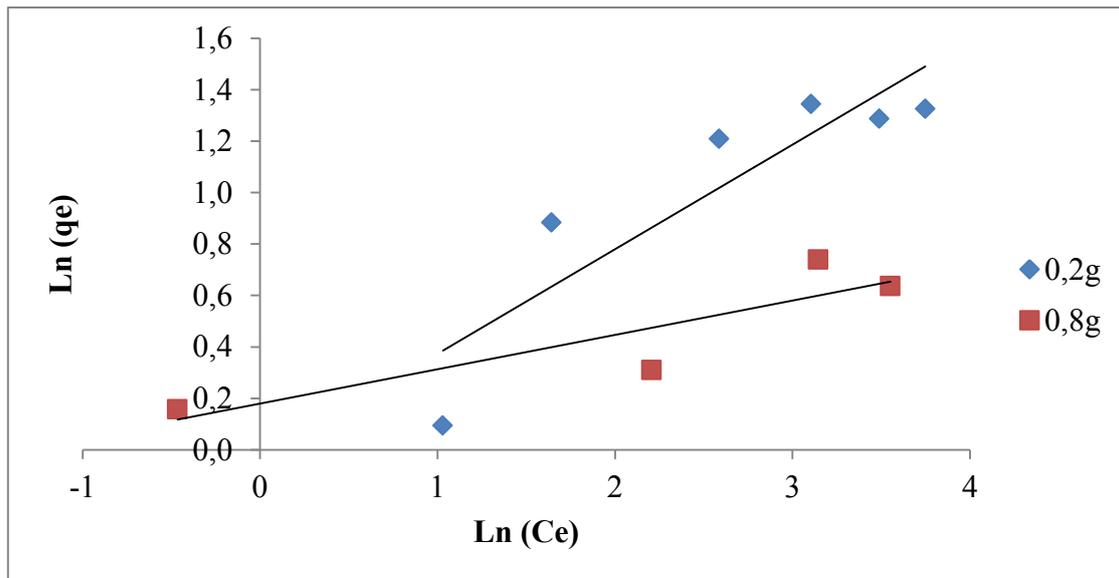


Figure III- 18 : Application du modèle de Freundlich.

Nous regroupons dans le tableau III-4 les différents paramètres obtenus par les deux modèles considérés.

Tableau III- 4 : Constantes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir	0,2g	0,8g
Pente	0,2325	0,5045
Ordonnée à l'origine	1,1916	0,503
R ²	0,984	0,9823
q _m en mg/g	4,301	1,982
k _L	0,195	1,003
Modèle de Freundlich	0,2g	0,8g
Pente	0,4064	0,1335
Ordonnée à l'origine	-0,0324	0,1798
R ²	0,8027	0,7834
(n)	2,461	7,490
k _F	0,968	1,197

Afin de confirmer le modèle le plus adéquat, nous rapportons graphiquement les courbes expérimentales et théoriques obtenues par les deux modèles et ce, pour les deux masses considérées.

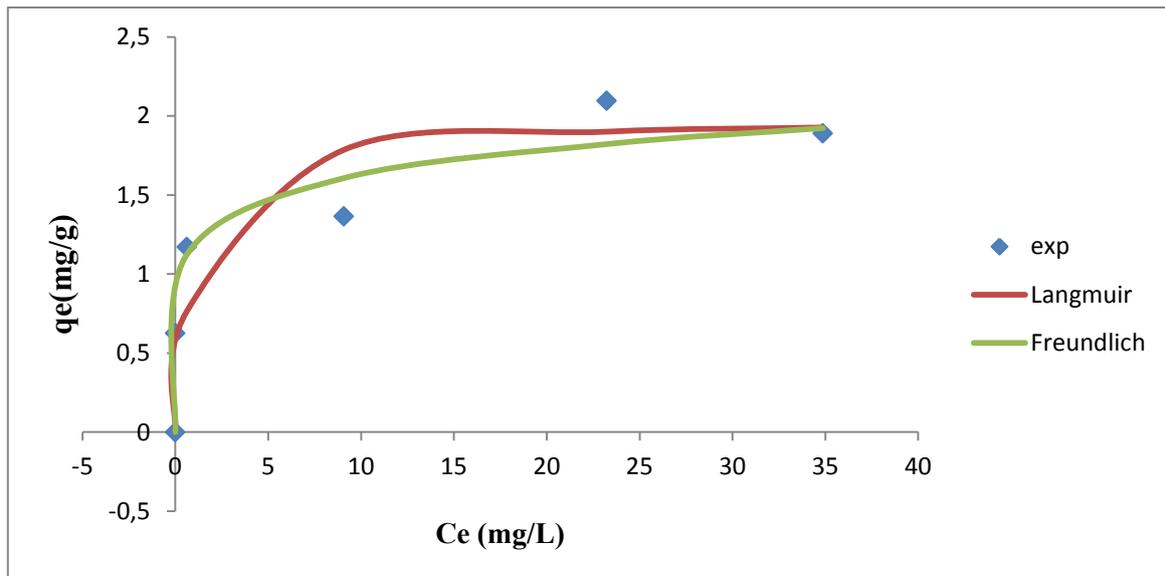


Figure III- 19 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théorique (m=0,8g).

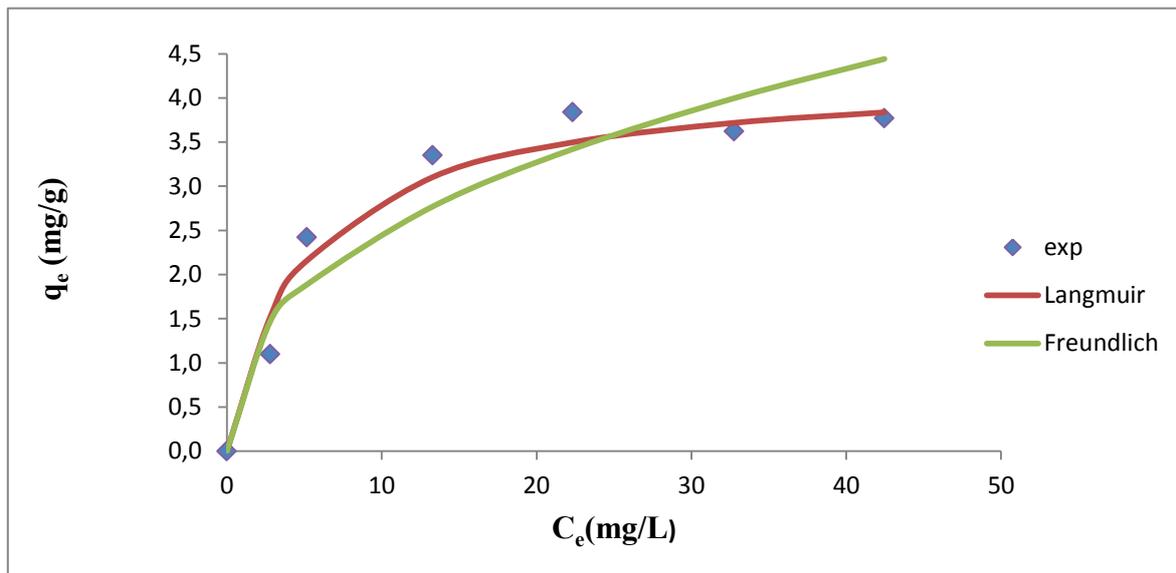


Figure III- 20 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théorique (m=0,2g).

En se basant sur le facteur de corrélation, l'isotherme de Langmuir modélise mieux l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange. La comparaison sur les courbes des figures III-19 et III-20 pencherait également vers une modélisation par Langmuir.

Dans ces conditions, l'adsorption est limitée à seulement quelques couches moléculaires, elle est donc de type mono moléculaire, les interactions avec la surface de l'adsorbant sont faibles étant donné que le nombre de couches ne peut croître librement.

III-2-3 Etude de l'influence de la masse de l'adsorbant

Nous avons fait varier la masse de l'adsorbant pour une concentration initiale de 30 mg/L.

Conditions opératoires :

- Granulométrie $dp \leq 100\mu\text{m}$,
- Température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$,
- Volume $V = 100 \text{ mL}$,
- Concentration initiale de l'adsorbant $C_0 = 30 \text{ mg/L}$,
- Masse de l'adsorbant $m = 0,2 ; 0,4 ; 0,6, 0,8 ; 1 ; 1,5 \text{ g}$,
- Vitesse d'agitation $w = 500 \text{ tr/min}$,
- Temps de contact $t = 120 \text{ min}$,
- pH initial = 5,2.

Afin de mieux visualiser l'impact du rapport solide-liquide sur la capacité d'adsorption des écorces d'orange, le taux d'élimination E a été utilisé et il est défini par l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (\text{III-7})$$

Avec

C_0 : concentration initiale d'adsorbât (mg/L) ,

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L).

Les résultats obtenus sont portés dans la figure III-21.

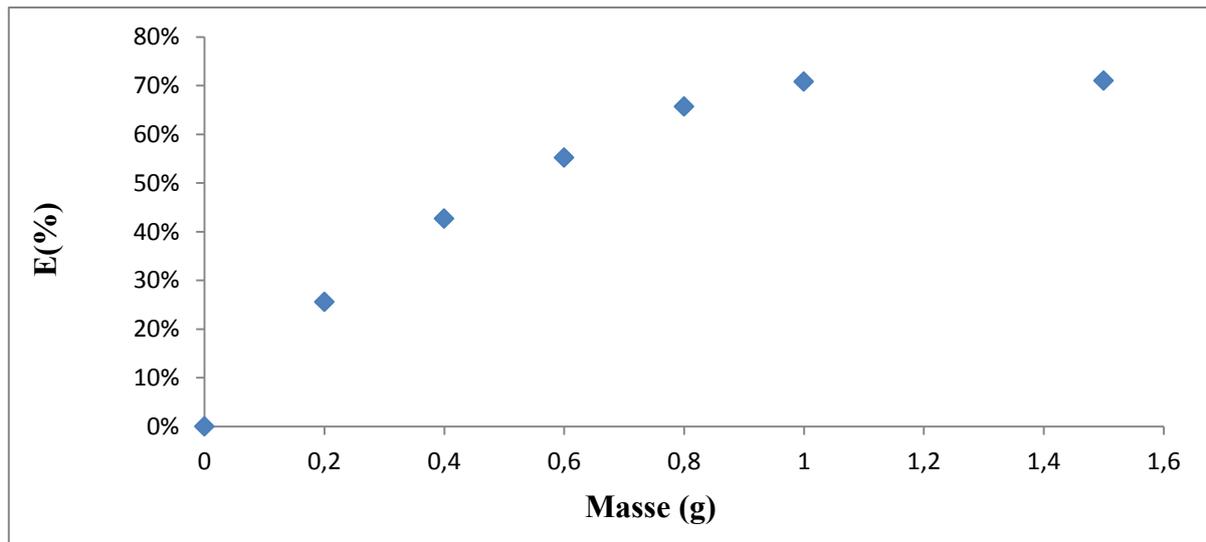


Figure III- 21 : Influence de la masse des écorces d'orange sur l'adsorption de l'oxytétracycline ($C_0=30\text{mg/L}$; $w=500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2$; $t=120\text{min}$).

Nous constatons que l'adsorption de l'oxytétracycline augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant et l'allure tend vers une valeur constante car l'écart de pourcentage diminue pour une augmentation de masse régulière. Cette constance signifie le maximum d'adsorption possible sur les écorces d'orange, au-delà du quel aucune amélioration de l'élimination ne peut être observée. Elle est, pour la concentration choisie, au voisinage des 71%.

III-2-4 Etude de l'influence de la granulométrie

Afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur la capacité sorptionnelle des écorces d'orange, nous avons choisi différentes classes granulométriques.

Conditions opératoires :

- Granulométrie $dp= 0-100$; $100-224$; $224-500$; $500-1000 \mu\text{m}$,
- Température ambiante $T=22\pm 1^\circ\text{C}$,
- Concentration initiale de l'adsorbant $C_0=30 \text{ mg/L}$,
- Masse de l'adsorbant $m= 0,8 \text{ g}$,
- Volume $V=100 \text{ mL}$,
- Vitesse d'agitation $w= 500\text{tr/min}$,
- Temps de contact $t=120\text{min}$,
- $\text{pH initial}= 5,2$.

Les résultats expérimentaux sont rapportés sur la figure (III-22).

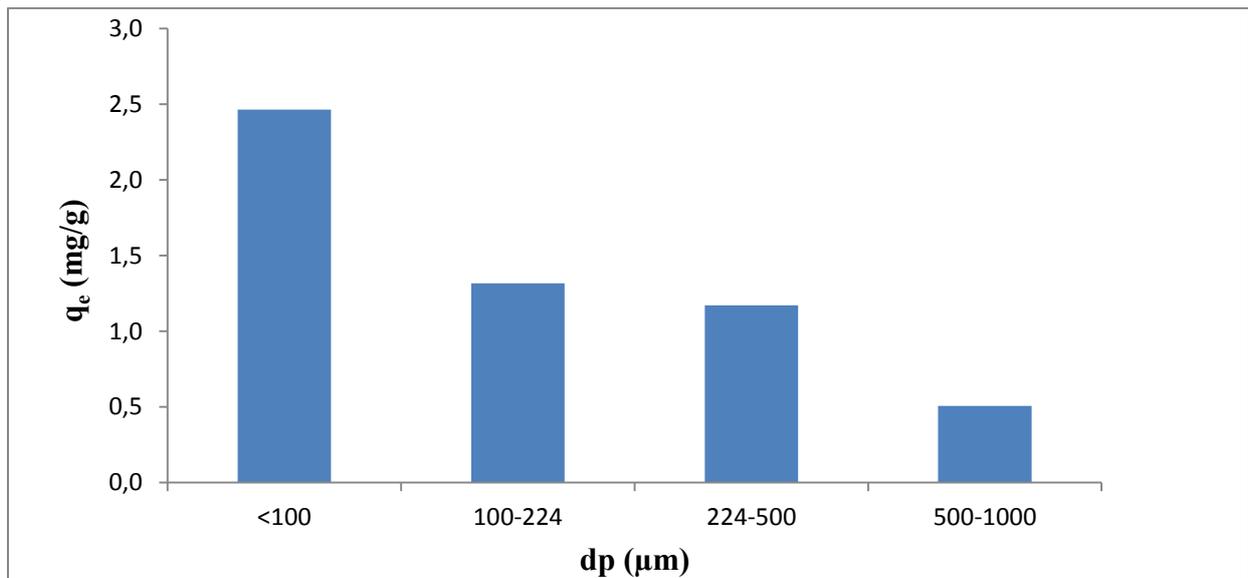


Figure III- 22 : Influence de la taille des particules sur l'adsorption de l'oxytétracycline ($C_0=30\text{mg/L}$; $w=500\text{tr/min}$; $V=100\text{mL}$; $T=22 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2$; $t=120\text{min}$).

On remarque que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la granulométrie

Ce résultat peut reposer sur les hypothèses suivantes :

- Dans la fraction $dp < 100\mu\text{m}$, il y aurait plus de partie albédo de l'orange, qui à priori est la principale couche responsable de l'adsorption (Bailey et al., 1999).
- A partir de $dp > 100\mu\text{m}$, la surface spécifique deviendrait faible et le contact solide/liquide serait altéré et par conséquent, l'adsorption diminue. De plus, cette fraction contient principalement la partie orange flavédo riche en huiles essentielles et donc peu adsorbante.

III-2-5 Etude de l'influence du pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline

Pour étudier ce paramètre, nous avons fait varier le pH sur une plage allant du milieu acide au milieu basique.

Conditions opératoires :

- Granulométrie $dp \leq 100\mu\text{m}$,
- Température ambiante $T=22\pm 1^\circ\text{C}$,
- Concentration initiale $C_0= 30 \text{ mg/L}$,

- Masse de l'adsorbant $m = 0,2$ g,
- Volume $V = 100$ mL,
- Vitesse d'agitation $w = 500$ tr/min,
- Temps de contact = 120 min,
- pH initial = 2,28 ; 3,76 ; 5,20 ; 7,85 ; 10,75 ; 11,95.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés par la figure (III-23).

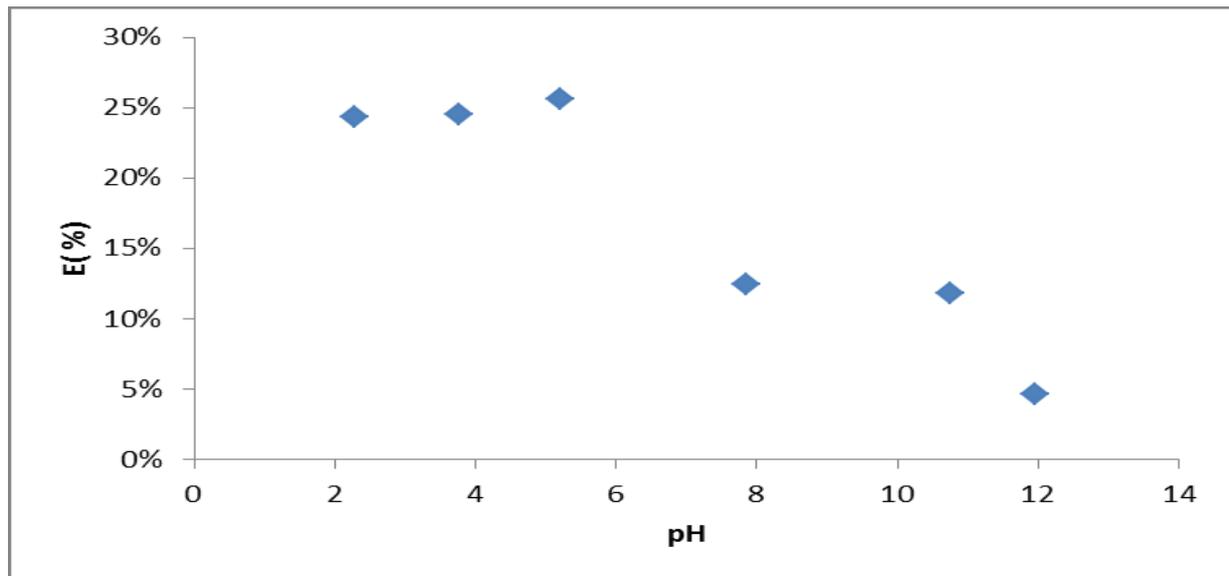


Figure III- 23 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline ($C_0 = 30$ mg/L ; $w = 500$ tr/min ; $V = 100$ mL ; $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,2$; $t = 120$ min).

A partir de la figure III-23, nous constatons qu'en milieu acide, le pH n'influe pas sur l'adsorption de l'oxytétracycline tandis qu'en milieu basique la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH. L'élimination passe de 24% à 4% lorsque le pH passe de 2,28 à 12.

Afin de mieux comprendre le phénomène et le rapport entre la variation du pH et l'adsorption nous nous référons aux figures (III-24) et (III-25) (Sun et al., 2012)

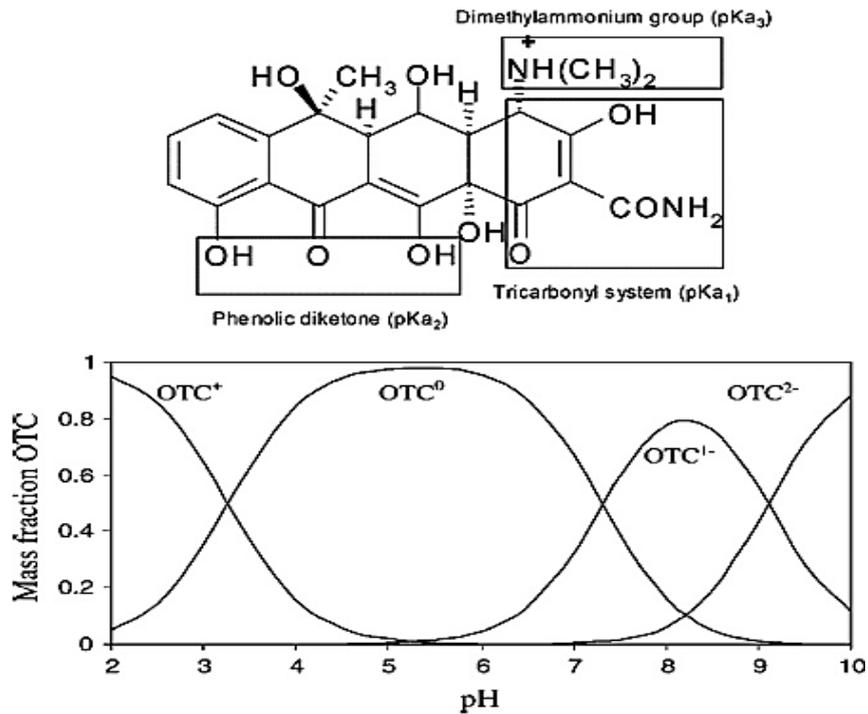


Figure III- 24 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.

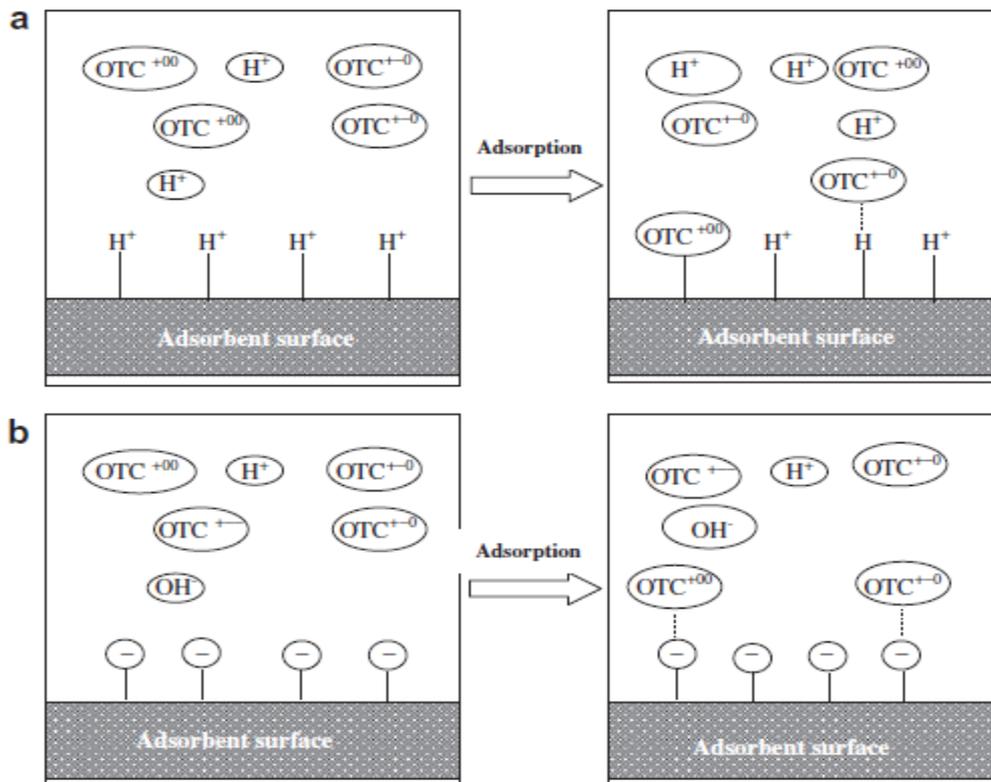


Figure III- 25 : Schéma de l'échange d'ions et l'interaction électrostatique entre l'OTC et la surface de l'écorce d'orange a) avant 4,3 b) après 4,3.

L'oxytétracycline (OTC) a des groupements fonctionnels ioniques multiples qui dépendent du pH (figure III-24) :

- Pour des $\text{pH} < 3,3$, l'OTC existe sous sa forme cationique OTC^{+00} .
- Pour des pH compris entre 3,3 et 7,3, l'OTC existe comme zwitterion à charge positive dans les groupements amines tertiaires et négative pour les groupements hydroxyles déprotonés de forme OTC^{+0} .
- Pour des $\text{pH} > 7,3$, la forme prépondérante de l'OTC après déprotonation du zwitterion OTC^{+0} est anionique OTC^{+-} .

En ce qui concerne l'adsorbant, le pH d'équilibre mesuré est de 4,3 (Tableau III-1). Pour une valeur de $\text{pH} < 4,3$, l'écorce d'orange présente une surface à charge positive. Au-delà de cette valeur, la surface devient à charge négative (figure III-25).

A partir de ces données, la variation de la quantité adsorbée d'oxytétracycline en fonction du pH du milieu peut être expliquée comme suit :

- Pour des valeurs de $\text{pH} < 5,2$, les charges présentes en solution sont OTC^{+0} et OTC^{+00} . Les OTC^{+0} sont attirées puis, liées avec les protons de la surface du biosorbant. En parallèle les OTC^{+00} sont attirées à la surface de l'adsorbant où elles remplacent les ions H^+ . ces deux phénomènes contribuent favorablement à l'adsorption de l'oxytétracycline sur l'orange. En milieu acide (2,3- 5,2), la capacité sorptionnelle maximale des sites est atteinte et varie peu avec le pH.
- Pour des valeurs de $\text{pH} > 5,2$, les ions OTC^{+0} décroissent au fur et à mesure que le pH augmente laissant place aux ions OTC^{+-} et OTC^{0--} . Ces ions sont en contact avec un biosorbant de surface chargée négativement, ce qui crée alors une répulsion électrostatique entre ces ions et cette surface. par conséquent, la capacité sorptionnelle diminue considérablement.

Les résultats indiquent une dégradation plus importante en milieu basique. Ces taux ont été additionnés aux valeurs expérimentales trouvées afin de mettre en relief l'effet de l'interaction moléculaire

Nous pouvons alors dire que le mécanisme intervenant dans cette adsorption est l'échange d'ions. Le pH adéquat pour l'élimination de ce polluant serait alors celui du milieu réactionnel naturel sans control du pH.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'utiliser les écorces d'orange à l'état brut pour le traitement et élimination d'un polluant pharmaceutique qu'est l'Oxytétracycline et ce, dans le cadre d'apporter non seulement une alternative écologique et économique aux méthodes conventionnelles de traitement des eaux mais aussi participer à la gestion des déchets agricoles.

Cette étude nous a permis de comprendre le comportement de la biomasse vis-à-vis des polluants organiques, ainsi que les mécanismes mis en jeu.

Une première partie a porté sur une synthèse bibliographique sur les caractéristiques et propriétés de la molécule utilisée et des écorces d'orange à l'état brut. Cette étude a mis en évidence que cette écorce regroupe plusieurs groupements fonctionnels oxygénés et que sa structure surfacique relativement poreuse lui permet d'être un bon adsorbant.

Après la caractérisation de l'écorce d'orange, nous nous sommes intéressées au contact solide/liquide avec l'oxytétracycline. L'adsorption a eu lieu en mode batch. Les résultats nous indiquent que l'adsorption dépend de plusieurs paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant, notamment le temps de contact, la masse de l'écorce, la concentration initiale de l'oxytétracycline, la granulométrie ainsi que le pH. Les résultats obtenus ont abouti aux conclusions suivantes :

- ✚ L'adsorption est un phénomène rapide où le temps d'équilibre n'excède pas les 100min.
- ✚ La quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la concentration initiale
- ✚ Le taux d'élimination maximale observé est de 71% pour un rapport solide/liquide de 10g:1L et ce pour une concentration de 30mg/L en oxytétracycline. Ce taux d'élimination est quasi total pour les concentrations de (5 et 10 mg/L) avec un rapport solide/liquide 8g : 1L.
- ✚ Le modèle de Langmuir est celui qui est le plus adapté pour décrire cette adsorption.
- ✚ La quantité adsorbée dépend fortement du pH. L'adsorption est favorisée dans le milieu environnant initial à savoir au pH imposé par l'écorce d'orange qui est acide.

Conclusion générale

Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont prometteurs et méritent d'être poursuivis.

Cette étude ouvre un portail de recherches relatif à l'usage des biosorbants pour le traitement des effluents pharmaceutiques présents dans les différentes matrices d'eau. Ces recherches pourraient porter sur :

- ✚ L'étude des caractéristiques des biomasses et l'effet de la modification de leur structure sur leur capacité sorptionnelle.
- ✚ La faisabilité de ce procédé à l'échelle industrielle et la rentabilité qui en découlerait

Bibliographie

Bibliographie

-A-

- Adamson, A. W., 1960. *Physical Chemistry of Surfaces*. 2e ed. New York: Interscience.
- Albert, A. et Rees, T., 1956. Avidity of the tetracyclines for the cations of metals. *Nature*, Volume 177, pp. 433-434.
- Almardani, F., 2008. *Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles*, Thèse doctorat. s.l.:Université de Poitiers.
- Andrejak, M., Laurans, G. et Orfila, J., 1988. Tetracyclines : pharmacology, microbiological data, current indications and complications.. *La Revue du praticien*, 38(8), pp. 477-485.
- Ardejani, F., Badii, K., Limaee, N. et Mahmoodi, N., 2007. "Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Direct Red23 and Direct Red80 dyes from textile effluents using orange peel, a lowcost adsorbent. *Dyes Pigments*, Volume 73, pp. 178-185.
- Azza, K., Ahmed, E. N., Amany, E.-S. et Ola, A., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, Volume 238, pp. 210-232.

-B-

- Bailey, S. E., Olin, T. J. et Brick, M. R., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, Volume 33, p. 2469–2479.
- Bennani, K. A., Mounir, B., Hachkar, M. et Bakasse, M., 2010. Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science*, 23(4), pp. 375-388.
- Boxall, A. B., Fogg, L. A., Blackwell, P. A. et Kay, P., 2004. Veterinary medicines in the environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Issue 180, pp. 1- 91.

-C-

- Cabello, F., 2006. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, p. 1137–1144.
- Chopra, I., Hawkey, P. et Hinton, M., 1992.. Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 29(3), pp. 245-277.

Bibliographie

Chopra, I. et Roberts, M., 2001. Tetracycline antibiotics : Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance.. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* , 65(2), pp. 232-260.

Clara, M., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, p. 4797–4807.

Creanga, M. C., 2007. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique): thèse de doctorat*. institut national polytechnique de Toulouse.

-D-

De Kalbermatten, J.-M., 1953. *Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique et de la désorption sélective d'un mélange binaire de gaz*. Zurich: l'École Polytechnique Fédérale.

Delépée, R., 2003. *Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole: thèse de doctorat*, Université de Nantes.

Diaz-torres, M., McNab, R., spratt, D. et Villedieu, A., 2003. Novel tetracycline resistance determinant from the oral metagenome. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47(4), pp. 1430-1432.

Doi, A. et Stoskopf, M., 2000. The kinetics of oxytetracycline degradation in deionized water under varying temperature, pH, light, substrate, and organic matter.. *Journal of Aquatic Animal Health*, 12(3), pp. 246-253.

-F-

FAO, 2011. *"States Which Produce the Most of Popular Kids Food"*. [Online] Available at: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> [Accessed 17 novembre 2011].

FAO, 2012. *FAO (Food and Agriculture Organisation of the United Nations): Citrus Fruit: Fresh and Processed*. [Online] Available at: http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Citrus/Documents/CITRUS_BULLETIN_2012.pdf

Feng, N.-c. et Guo, X.-y., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, p. 1224–1231.

-G-

Giles, C. H., Smith, D. et Huitson, A., 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3).

Bibliographie

Goldman, R. F., Hasan, T., Hall, C. C. et Strycharz, W. A., 1983. Photoincorporation of tetracycline into *Escherichia coli* ribosomes. Identification of the major proteins photolabeled by native tetracycline and tetracycline photoproducts and implications for the inhibitory action of tetracycline on protein synthesis. *Biochemistry*, Volume 22, pp. 359-368.

-H-

Hashmi, S., Ghatge, P., Machewad, G. et Pawar, S., 2012. Studies on Extraction of Essential Oil and Pectin from Sweet Orange.. p. 1:291. doi:10.4172/scientificreports.291

Heuer, H., Kopmann, C., Binh, C. et Top, E., 2009. Spreading antibiotic resistance through spread manure: characteristics of a novel plasmid type with low %G plus C content. *Environmental Microbiology*, Volume 11, p. 937–949.

Ho, Y. S. et McKay, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), p. 822–827.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T. et Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones. *water research*, pp. 1432 -1442.

-I-

Iqbal, M. J. et Ashiq, M. N., 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoa. *Journal of Hazardous Materials B*, Volume 139, p. 57.

-K-

Kay, P., Blackwell, P. et Boxall, A., 2004. Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 23, p. 1136–1144.

Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment.. *Ecological Indicators*, 1(8), pp. 1-13.

Kohn, K., 1961. Mediation of divalent metal ions in the binding of tetracycline to macromolecules.. *Nature*, Volume 191, pp. 1156-1158.

Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M. et Thurman, E., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance survey. *Environmental Science et Technology*, Volume 36, pp. 1202-1211.

Kong, W., Qiao, M., Li, C. et Dolhi, J. M., 2012. Characteristics of oxytetracycline sorption and potential bioavailability in soils with various physical–chemical properties. *Chemosphere*, Volume 87, p. 542–548.

Kong, W. et Zhu, Y., 2007. A review on ecotoxicology of veterinary pharmaceuticals to plants and soil microbes.. *Asian Journal of Ecotoxicology*, pp. 1-9.

Bibliographie

Kong, W., Zhu, Y. F. B., Marschner, P. et He, J., 2006. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil microbial community. *environment pollution*, p. 129–137.

-L-

Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. . *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, Volume 24, p. 1–39.

Lalumera, G., Calamari, D., Galli, P. et Castgiglioni, S., 2004. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy. *Chemosphere*, Volume 54, p. 661–668.

Liang, S., Guo, X., Feng, N. et Tian, Q., 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials* , 170(1), pp. 425-9 .

Lim, L. B., Priyantha, N. et Tennakoon, D., 2013. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Arabian Journal of Chemistry*.

Li, X., Tang, Y., Cao, X. et Lu, D., 2008. “Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloids and Surfaces. *PhysicoChemical and Engineering.*, Volume 317, pp. 512-521.

Li, X., Tang, Y. et Xuan, Z., 2007. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, Volume 55, p. 69–75.

Loftin, K., Adams, C., Meyer, M. et Surampalli, R., 2008. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *Journal of Environmental Quality*, Volume 37, p. 378–386.

-M-

Mafra, M. R., Igarashi-Mafra, L., Zuim, D. R. et Vasques, É. C., 2013. Adsorption of Remazol Brilliant blue on an orange peel adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(3), pp. 657 - 665.

Margot, j., Kienle, C., Magnet, A. et Weil, M., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, Volume 461–462, p. 480–498.

Martinez, J. L., 2009. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental pollution*, pp. 2893-2902.

Martin, M., Siles, J., El Bari, H., A. Chica et A. Martin, 2010. «Orange peel: organic waste or energetic resource?». *Poster, Ramiran 2010*, pp. 12-15.

Bibliographie

Matsui, Y., Ozub, T., Inouec, T. et Matsushitaa, T., 2008. Occurrence of a veterinary antibiotic in streams in a small catchment area with livestock farms. *Desalination*, Volume 226, pp. 215-221.

Middleton, E. J., Kandaswami, C. et Theoharides, T., 2000. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacological Reviews*, 52(4), pp. 673-751.

Morales, S. et Miranda, R., 2014. Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 109, p. 65-78.

Morikawa, K., Nonaka, M., Mochizuki, H. et Handa, K., 2008. Naringenin and hesperetin induce growth arrest, apoptosis, and cytoplasmic fat deposit in human preadipocytes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(22), p. 11030.

-N-

Naib, N., 2006. "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", mémoire de Magister. Boumerdes: Université M'Hamed Bougara.

Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K. et Ranganathan, M. R. et K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, Volume 57, pp. 37-43.

Narayana, K. R., Reddy, M. S., Chaluvadi, M. R. et Krishna, D. R., 2001. Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effect and therapeutic potential. *Indian journal of pharmacology*, Volume 33, pp. 2-16.

Nepejchalová, L., Svobodová, Z., Kolárová, J. et Frgalová, K., 2008. Oxytetracycline Assay in Pond Sediment. *Acta Veterinaria Brno*, Volume 77, p. 461-466.

Nicolosi, E., Deng, Z., Gentile, A. et Lamalfa, S., 2000. Citrus phylogeny and genetic origin of important species as investigated by molecular markers. *Theoretical and Applied Genetics*, 100(8), pp. 1155-1166.

-P-

Paillet, J.-Y., Krein, A., Pfister, L. et Hoffmann, L., 2009. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Science of The Total Environment*, 407(16), p. 4736-4743.

Pickens, L. B. et Tang, Y., 2010. Oxytetracycline biosynthesis. *The Journal of Biological Chemistry*, Volume 285, p. 27509-27515.

Prabasari, I., Pettolino, F., Liao, M.-L. et Bacic, A., 2011. Pectic polysaccharides from mature orange (*Citrus sinensis*) fruit albedo cell walls: Sequential extraction and chemical characterization. *Carbohydrate Polymers*, Volume 84, p. 484-494.

Bibliographie

-R-

Robert, J. et Braddock, A., 1999. "Handbook of citrus, by products and processing technologie". pp. 103-105.

-S-

Sarmah, A., Meyer, M. et Boxall, A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, Volume 65, p. 725–759.

Schmitt, H., Van Beelen, P., Tolls, J. et Van Leeuwen, C., 2004. Pollution-induced community tolerance of soil microbial communities caused by the antibiotic sulfachloropyridazine. *Environmental Science and Technology*, Volume 38, p. 1148–1153.

Seyoum, A., Asres, K. et El-Fiky, F., 2006. Structure–radical scavenging activity relationships of flavonoids. *Phytochemistry*, Volume 67, pp. 2058-2070.

Silva, J. P., Sousa, S., Rodrigues, J. et Antunes, H., 2004. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains.. *Separation and Purification Technology*, Volume 40, p. 309.

Sim, W., Lee, J., Lee, E. et Shin, S., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures.. *Chemosphere*, Volume 82, pp. 179-186.

Sivaraj, R., Namasivayam, C. et Kadirvelu, K., 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, Volume 21, pp. 105-110.

Sun, Y., Yue, Q., Gao, B. et Li, Q., 2012. 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*, Volume 368, p. 521–527.

-T-

Thurman, E. M., Dietz, J. E. et Scribner, E. A., 2002. Occurrence of antibiotics in water from fish hatcheries. . *U.S. Geological Survey Fact Sheet* , pp. 120-02.

-V-

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. et Vassileva, C. G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, Volume 105, p. 40–76.

Velmurugan, P., kumar Rathina, V. et Dhinakaran., 2011. Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *International Journal of Environmental Science*, 1(7).

Bibliographie

-W-

Wuithier, P., 1972. *Le pétrole, raffinage et génie chimique*. 2e ed. Paris: Technip.

Wu, N., Qiao, M., Zhang, B. et Cheng, W., 2010. Abundance and diversity of tetracycline resistance genes in soils adjacent to representative swine feedlots in China. *Environmental Science and Technology*, Volume 44, p. 6933–6939.

-Z-

Zhang, W., Sturm, B., Knapp, C. et Graham, D., 2009. Accumulation of tetracycline resistance genes in aquatic biofilms due to periodic waste loadings from swine lagoons. *Environmental Science and Technology*, Volume 43, p. 7643–7650.

Zhu, Y., 2009. Soil science in the understanding of the security of food systems for health. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, Volume 18, p. 516–519.