

Dédicaces

A mes parents à qui je dois tout,

A mon petit frère Oussama,

A toi Hadjer,

A tous ceux qui croient en moi,

A ceux que j'aime beaucoup et qui semblent toujours moins aimés.

Moncef

Dédicaces

A ma très chère mère,

Ton encouragement et ton soutien étaient la bouffée d'oxygène qui me ressourçait dans les moments pénibles, de solitude et de souffrance. Merci d'être toujours à mes côtés, par ta présence, par ton amour dévoué et par ta tendresse, pour donner du goût et du sens à notre vie de famille. Aucune dédicace ne pourrait témoigner l'amour, l'admiration et la grande affection que j'ai pour toi, je te serai à tout jamais reconnaissante.

A la mémoire de mon très cher père,

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquents soient-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Grace à ta philosophie de vie tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés que je pourrais rencontrer sur mon chemin. Tu as été présent à mes côtés pour me soutenir et m'encourager jusqu'à ton dernier souffle. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. Que Dieu tout puissant t'accorde sa sainte miséricorde et t'accueille dans son vaste paradis.

A la mémoire de la grande dame, affable, honorable et aimable qu'était ma très chère grand-mère. Que Dieu ait son âme dans sa sainte miséricorde.

A mon cher petit frère Sidali, modèle de rigueur, de force et de combativité, qui répond toujours présent pour veiller sur moi.

A mes oncles, tantes et cousins qui m'ont toujours soutenue durant mes années d'études.

A tous mes enseignants de l'ENP pour qui j'atteste ma reconnaissance et mon profond respect.

A tous mes amis et à toutes personnes qui me sont chers.

Je dédie ce modeste travail.

Feriel

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout Puissant qui nous a donné la force de mener à terme ce modeste travail.

Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à nos encadreurs Pr F. MOHELLEBI et Dr F. KIES pour leur aide, la confiance qu'elles nous ont accordée, pour leur dévouement, leur motivation, leurs conseils avisés et fructueux, ainsi que pour leur grande disponibilité durant la préparation de ce travail.

Nous remercions les membres du jury pour avoir pris la peine d'examiner notre travail. Nous remercions Pr E-H BENYOUSSEF pour l'honneur qu'il fait de présider notre jury. Toute notre reconnaissance au Dr S. HADDOUM et au Dr S. SAHI pour avoir accepté d'examiner ce travail. Nous vous exprimons notre gratitude pour le temps que vous avez accordé à l'évaluation de ce travail.

Nous remercions Mlle R. BENOUGHLIS pour sa disponibilité et pour avoir mis à notre disposition les moyens matériels pour mener à bien notre travail.

Nous tenons aussi à remercier Dr M. OULDHAMOU, chef de Département Génie Minier et la technicienne Mlle H. BENAGROUBA de ce même département pour nous avoir permis de réaliser nos expériences au sein de leur laboratoire.

Nous remercions également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation ce travail.

Nous remercions l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE qui nous a donné l'occasion de faire un grand pas dans nos vies.

ملخص: امتزاز ملوث صيدلاني على فحم قشور البرتقال المنشط.

الغرض من هذه الدراسة هو إعطاء قيمة للنفايات الزراعي-غذائية (قشور البرتقال)، وهذا عن طريق استعمالها كمتص لمعالجة المياه المحملة بالملوثات الدقيقة التي تحتوي على مادة صيدلانية موجودة في البيئات المائية، والتي تعرف بالأوكسيتراسيكلين، عن طريق الامتزاز على فحم قشور البرتقال المنشط. مكنت التجارب، التي أجريت في وضع مغلق، من دراسة تأثير العديد من العوامل (تباين كتلة المادة الماصة، ووقت الاتصال، والتركيز الأولي للأوكسيتراسيكلين، وكتلة الممتص ودرجة الحموضة الأولية للمحلول ودرجة الحرارة) على القدرة الاستيعابية للقشور. أفضل نموذج لتمثيل حركية الامتزاز هو نموذج الدرجة الثانية. ونموذج لونجمير هو الأحسن لتمثيل إيزوثيرم امتزاز الأوكسيتراسيكلين. يفضل الامتزاز في البيئة الأساسية. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الظاهرة طاردة للحرارة وغير تلقائية.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، قشور البرتقال، ملوث ناشئ، أوكسيتراسيكلين، معالجة المياه.

Abstract: Adsorption of a pharmaceutical pollutant on activated carbon of orange peels.

The purpose of this study is to valorize an agro-food waste (orange peel) by its use as an adsorbent in the treatment of water loaded with pharmaceutical micropollutant present in aquatic environments, oxytetracycline. The tests, carried out in batch mode, made it possible to study the influence of several parameters (the variation of the adsorbent mass, the contact time, the initial concentration of oxytetracycline, adsorbent mass, the initial pH of the solution and the temperature) on the sorptive capacity of calcined orange peels. The pseudo-second-order model is best adapted to represent the adsorption kinetics. The Langmuir model best describes the adsorption isotherm of oxytetracycline. The adsorption is favored in basic environment. The thermodynamic study revealed the exothermicity of adsorption and its non-spontaneity.

Key words: adsorption, orange peel, emergent pollutant, oxytetracycline, water treatment.

Résumé : Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces d'oranges.

Cette étude a pour but la valorisation d'un déchet agroalimentaire (écorces d'oranges) par son utilisation en tant qu'adsorbant dans le traitement des eaux chargées en micropolluant pharmaceutique présent dans les milieux aquatiques, l'oxytétracycline. Les essais, réalisés en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en oxytétracycline, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température) sur la capacité sorptionnelle des écorces d'oranges calcinées. Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter les cinétiques d'adsorption. Le modèle de Langmuir décrit au mieux l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline. L'adsorption est favorisée en milieu basique. L'étude thermodynamique a révélé l'exothermicité de l'adsorption et sa non spontanéité.

Mots clés : Adsorption, écorces d'oranges, polluant émergent, oxytétracycline, traitement des eaux.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles et abréviations	
Introduction	20
Partie 1 : Revue bibliographique	
Chapitre 1 : L'orange	
1. L'orange	25
1.1. Historique de l'orange	25
1.2. L'orange	26
1.3. Variétés d'oranges	27
1.3.1 L'orange douce (<i>Citrus sinensis</i>)	28
a. Orange Washington Navel	28
b. Orange Navelina	28
c. Orange Thomson navel	28
d. Orange Double fine améliorée (Washington sanguine et Grosse sanguine)	29
e. Orange sanguine	29
f. Orange Salustiana	29
1.3.2. L'Orange amère (<i>Citrus aurantium</i> L)	29
1.4. Structure de l'orange	30
1.4.1. La peau d'orange	30
1.4.2. La pulpe d'orange	30
1.5. Composition de l'orange	31
1.6. Ecorces d'oranges	32
1.7. Utilisations et applications des écorces d'oranges	39

Chapitre 2 : L'adsorption

2. L'adsorption	42
2.1. Définition de l'adsorption	42
2.2. Types d'adsorption	42
2.2.1. Adsorption physique	42
2.2.2. Adsorption chimique	42
2.3. Mécanisme de l'adsorption	43
2.4. Paramètres affectant l'adsorption	44
2.4.1. Propriétés de l'adsorbant	45
a. La surface spécifique	45
b. La porosité	45
c. La structure de l'adsorbant	45
d. La nature de l'adsorbant	45
2.4.2. Propriétés de l'adsorbat	45
a. La nature de l'adsorbat	45
b. La solubilité	46
c. Taille des molécules adsorbées	46
2.4.3. Caractéristiques du milieu	46
a. La température	46
b. Le pH	47
c. L'agitation	47
2.5. Concept d'isothermes d'adsorption	47
2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	47
2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	49
2.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	50
a. Le modèle de Langmuir	50
b. Le modèle de Freundlich (1926)	51
c. Le modèle de BET	51
d. Le modèle de Sips	52
e. Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)	53
2.5.4. Cinétique d'adsorption	54

Table des matières

a. Le modèle de pseudo-premier ordre	54
b. Le modèle de pseudo-second ordre	55
c. Le modèle de diffusion	55
c.1. Le modèle de diffusion externe	55
c.2. Le modèle de diffusion intra-particulaire	56
Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques	
3. Les effluents pharmaceutiques	58
3.1. Contexte	58
3.2. Les origines des effluents liquides pharmaceutiques	59
3.2.1. Les rejets d'origine domestique	60
3.2.2. Les rejets des établissements de soins	62
3.2.3. Les rejets d'élevages	63
3.2.4. Les rejets d'origine industrielle	63
3.3. Consommation et devenir des médicaments dans l'environnement	64
3.4. Les antibiotiques	66
3.4.1. Classification des antibiotiques	66
3.4.2. Antibiotiques dans l'environnement	67
3.4.3. Les Tétracyclines	67
3.5. Molécule d'oxytétracycline	68
3.5.1. Propriétés physiques et chimiques	69
a. Propriétés chimiques	70
a.1. Caractère acido-basique	70
a.2. Propriétés chélatrices	70
b. Activité antibactérienne	71
b.1. Spectres d'activité	71
b.2. Relation structure activité	71
b.3. Mécanisme d'action d'oxytétracycline	72
3.5.2. Présence, toxicité et persistance	73

Partie 2 : Résultats expérimentaux

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4. Activation et caractérisation des écorces d'oranges	80
4.1. Préparation de l'adsorbant	80
a. Lavage	80
b. Séchage	80
c. Broyage et tamisage	81
d. Activation physique des écorces d'oranges	81
4.2. Caractérisation de l'adsorbant	82
4.2.1. Taux d'humidité	82
4.2.2. Masse volumique apparente	82
4.2.3. Masse volumique réelle	83
4.2.4. Porosité	84
4.2.5. Teneur en cendres	84
4.2.6. Détermination de pH	85
4.2.7. pH au point de charge nulle	85
4.2.8. Détermination de la surface spécifique	87
a. Spectrophotométrie UV-visible	87
b. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène	90
c. Modélisation de la cinétique d'adsorption	91
d. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges	93
e. Modélisation des isothermes d'adsorption	94

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

5. Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges	99
5.1. Introduction	99
5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	99
5.3. Adsorption de l'oxytétracycline	100
5.3.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges	101
5.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	103

Table des matières

5.3.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges	105
5.3.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	106
5.4. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant	109
5.5. Etude de l'influence de la température	111
5.6. Etude de l'influence du pH initial	114
Conclusion générale	118
Bibliographie	120

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	Classification botanique de l'orange.	27
Tableau 1.2	Composition biochimique de l'orange (g/100g d'orange).	31
Tableau 1.3	Composition de l'orange en vitamines (mg/100g d'orange).	32
Tableau 1.4	Composition en oligo-éléments de l'orange (g/100g d'orange).	32
Tableau 1.5	Composition chimique globale des écorces d'oranges (g/100g matière sèche).	33
Tableau 1.6	Composés aromatiques des huiles essentielles des écorces d'oranges.	34
Tableau 1.7	Teneurs en flavonoïdes des écorces d'oranges (mg/g matière sèche).	36
Tableau 1.8	Les différents acides hydroxycinnamiques.	36
Tableau 1.9	Teneurs en acides hydroxycinnamiques dans les écorces d'oranges ($\mu\text{g/g}$ matière sèche).	37
Tableau 1.10	Composition en caroténoïdes des écorces d'oranges ($\mu\text{g/g}$ matière sèche).	37
Tableau 1.11	Composition en fibres des écorces d'oranges (% matière sèche).	38
Tableau 1.12	Composition en minéraux des écorces d'oranges (mg/100g matière sèche).	38
Tableau 2.1	Principales différences entre les deux types d'adsorption.	43
Tableau 3.1	Dégradation des substances pharmaceutiques dans les STEP.	61
Tableau 3.2	Données de présence des substances médicamenteuses dans les effluents des stations d'épurations.	62
Tableau 3.3	Données de présence des substances médicamenteuse dans les eaux de rivières.	65
Tableau 3.4	Classification des antibiotiques (Vidal, 2017).	66
Tableau 3.5	Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.	74
Tableau 3.6	Demi-vies d'Oxytétracycline dans l'environnement (USEPA, 2000).	75
Tableau 3.7	Toxicité de l'oxytétracycline chez divers organismes.	75
Tableau 4.1	Taux d'humidité des écorces d'oranges.	82
Tableau 4.2	Masse volumique apparente des écorces d'oranges.	83

Liste des tableaux

Tableau 4.3	Masse volumique réelle des écorces d'oranges.	83
Tableau 4.4	Porosité des écorces d'oranges.	84
Tableau 4.5	Teneur en cendres des écorces d'oranges naturelles.	84
Tableau 4.6	pH des écorces d'oranges.	85
Tableau 4.7	pH au point de charge nulle des écorces d'oranges naturelles et calcinées.	87
Tableau 4.8	Conditions opératoires de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.	90
Tableau 4.9	Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.	93
Tableau 4.10	Conditions opératoires de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.	93
Tableau 4.11	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le charbon des écorces d'oranges.	96
Tableau 4.12	Paramètres des isothermes de Sips et de Dubinin Raduschkevich pour les écorces d'oranges naturelles.	96
Tableau 4.13	Surface spécifique des deux natures d'écorces d'oranges.	97
Tableau 5.1	Conditions opératoires.	101
Tableau 5.2	Quantités adsorbées et efficacité à l'équilibre.	102
Tableau 5.3	Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.	104
Tableau 5.4	Conditions opératoires.	105
Tableau 5.5	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le charbon d'écorces d'oranges.	108
Tableau 5.6	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Sips pour les écorces d'oranges naturelles.	108
Tableau 5.7	Conditions opératoires.	109
Tableau 5.8	Conditions opératoires.	111
Tableau 5.9	Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur le taux d'élimination.	111
Tableau 5.10	Paramètres thermodynamiques.	113
Tableau 5.11	Conditions opératoires.	114
Tableau 5.12	Comparaison entre les pH libres et les pH_{zpc} .	116

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1.1	Feuilles, fleurs et fruits d'oranger.	27
Figure 1.2	Coupe transversale de l'orange.	31
Figure 1.3	Structure de base des flavonoïdes.	35
Figure 1.4	Acides hydroxycinnamiques des écorces d'agrumes.	36
Figure 2.1	Étapes du processus d'adsorption/désorption sur un matériau poreux.	44
Figure 2.2	Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC (1985).	48
Figure 2.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Giles et al., 1960).	49
Figure 3.1	Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.	60
Figure 3.2	Structure de la molécule d'oxytétracycline.	69
Figure 3.3	Réactivité chimique de l'oxytétracycline.	71
Figure 3.4	Mécanismes de résistance liés au mode d'action de l'antibiotique.	73
Figure 4.1	Les écorces d'oranges après séchage.	80
Figure 4.2	Ecorces d'oranges après broyage (a) et Ecorces d'oranges après tamisage (b).	81
Figure 4.3	Charbon d'écorces d'oranges.	81
Figure 4.4	pH au point de charge nulle des écorces d'oranges naturelles.	86
Figure 4.5	pH au point de charge nulle des écorces d'oranges calcinées.	86
Figure 4.6	Principe de la loi de Beer-Lambert.	88
Figure 4.7	Balayage spectral de la solution de bleu de méthylène.	89
Figure 4.8	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	89

Liste des figures

Figure 4.9	Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles et calcinées ($m=0,2\text{ g}$; $C_0=50\text{mg/L}$; $V=100\text{mL}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	91
Figure 4.10	Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges calcinées ($C_0=50\text{ mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	92
Figure 4.11	Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($C_0=50\text{ mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	92
Figure 4.12	Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	94
Figure 4.13	Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	94
Figure 4.14	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	95
Figure 4.15	Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2\text{g}$; temps de contact = 60min ; $V=100\text{ mL}$; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	95
Figure 5.1	Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.	99
Figure 5.2	Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.	100
Figure 5.3	Dispositif expérimental utilisé.	101
Figure 5.4	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges calcinées ($m=0,2\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	102
Figure 5.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	103

Liste des figures

Figure 5.6	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).	103
Figure 5.7	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($C_0 =30$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=20^\circ\text{C}$; $W=500$ tr/min).	104
Figure 5.8	Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2$ g ; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).	105
Figure 5.9	Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2$ g ; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=22^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).	106
Figure 5.10	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2$ g ; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).	107
Figure 5.11	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2$ g ; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=22^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).	107
Figure 5.12	Influence de la masse de charbon sur le taux d'élimination ($C_0 =30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $V=100$ mL ; $T=20^\circ\text{C}$; $W=500$ tr/min).	110
Figure 5.13	Influence de la masse des écorces d'oranges naturelles sur le taux d'élimination ($C_0 =30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $V=100$ mL ; $T=20^\circ\text{C}$; $W=500$ tr/min).	110
Figure 5.14	Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges ($m = 0,2$ g ; $C_0 = 30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).	113
Figure 5.15	Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline par le charbon d'écorces d'oranges calcinées ($m = 0,2$ g ; $C_0 = 30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).	114

Liste des figures

Figure 5.16	Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($m = 0,2 \text{ g}$; $C_0 = 30 \text{ mg/L}$; temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).	115
Figure 5.17	Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.	116

Liste des symboles et abréviations

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unité
a_s	Concentration d'équilibre de Sips	L.mg/L
B	Constante BET qui caractérise la chaleur d'adsorption du couple adsorbant-adsorbat	Sans unité
C	Concentration de la substance absorbante	mg/L
C_e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre	mg/L
C_t	Concentration de la solution au temps t	mg/L
C_0	Concentration de la solution au temps t=0	mg/L
C'	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite	mg/g
CE_{50}	Concentration avec effet sur 50% des individus testés	mg/L
CL_{50}	Concentration létale causant la mortalité de 50 % des individus testés	mg/L
CL_{100}	Concentration létale causant la mortalité de 100 % des individus testés	mg/L
CMEO	Concentration minimale avec effet observé	mg/kg
CSEO	Concentration sans effet observé	mg/L
D_i	Coefficient de diffusion intra-particule	m^2/min
d_p	Diamètre de la particule de l'adsorbant	m
E	Taux d'élimination	%
E_m	Energie libre moyenne	kJ/mole
H	Taux d'humidité	%
K_{int}	Constante de diffusion interne	$mg/g/min^{1/2}$
K_t	Coefficient de diffusion externe	cm/s
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/mg.min

Liste des symboles et abréviations

k_d	Constante de distribution de l'adsorption	Sans unité
k_L	Constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption	L/mg
k_F	Constante de Freundlich	$\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
L	Longueur de la cellule	cm
m	Masse d'adsorbant	mg
m_i	Masse initiale de l'adsorbant avant séchage	mg
m_f	Masse de l'adsorbant après séchage (g)	mg
m_M	Masse du méthanol verse	mg
N_A	Nombre d'Avogadro	mole^{-1}
n	Nombre adimensionnel	Sans unité
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$Q_{m,cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg/g
$Q_{m,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg/g
Q_t	Quantité adsorbée au temps t	mg/g
Q_m	Quantité maximale de couverture de la monocouche	mg/g
R	Constante universelle de gaz	kJ/K/mole
S	L'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène	Å^2
S_{BM}	Surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat	m^2/g
T	Température	K
t	Temps de contact	min
V	Volume de la solution	mL
V_M	Volume de méthanol versé	mL
w	Vitesse d'agitation	tr/min
ΔG°	Enthalpie libre	J/mole
ΔH°	Enthalpie standard	J/mole
ΔS°	Entropie standard	J/mole/K
$\frac{1}{n_s}$	Exposant du modèle de Sips	Sans unité

Liste des symboles et abréviations

$\frac{A}{\bar{V}}$	Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution	cm^{-1}
β	Constante de Dubinin-Radushkevich	$\text{mole}^2/\text{kJ}^2$
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
ρ	Masse volumique réelle	g/cm^3
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g/cm^3
ρ_{M}	Masse volumique du méthanol	g/cm^3
ϵ	Potentiel de Polanyi	J/mole
ε	Porosité	%
$\varepsilon(\lambda)$	Coefficient d'absorption molaire.	Sans unité

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
ACIA	Agence Canadienne d'Inspection des Aliments
ANP	Académie nationale française de pharmacie
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BIAM	Banque d'Information Automatisée sur les Médicaments
cal	Calculé
DR	Dubinin-Radushkevich
exp	Expérimental
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
MADR	Ministère d'agriculture et de développement rural
OTC	Oxytétracycline
pH_{ZC}	pH au point de charge nulle
RM	Résidus de médicaments
STEP	Station d'épuration
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra-violet

Introduction

L'eau est une source vitale de la planète, elle est essentielle au bien être de l'humanité, elle constitue une denrée rare et doit être préservée des substances toxiques portant atteinte à la santé humaine et aux écosystèmes. Autrement dit, elle doit être préservée de la pollution par une utilisation raisonnée et des traitements efficaces et durables de la ressource exploitée avant rejet.

La pollution des eaux pose alors des problèmes sérieux en raison d'une part, de l'insuffisance de nos ressources en eau et d'autre part, de la dégradation des conditions de vie. En effet, le développement économique rapide, l'urbanisation accélérée et anarchique des villes, la croissance démographique, la densité de population et les changements de mode de consommation, ont engendré une dégradation inquiétante du cadre de vie qui a conduit à la prolifération des maladies à transmission hydriques. Pour remédier à cette problématique, beaucoup de scientifiques et d'écologistes ont mené leurs recherches afin de percer l'origine de cette pollution alarmante. Ces nombreuses études ont mis en lumière l'existence de substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres tels que les médicaments. Ces derniers font, tout récemment, l'objet d'une préoccupation majeure (Halling-Sorensen et al., 1998; Daughton et Ternes, 1999; Heberer, 2002).

Les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique (Zuccato et al., 2000), mais ils trouvent ensuite leur chemin vers l'environnement après consommation (Scheytt et al., 2005).

La première mise en évidence de la présence de ces produits pharmaceutiques dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff, 1977). De nombreux travaux ont depuis lors confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Ternes, 1998 ; Stumpf et al., 1999 ; Ternes et al., 2001).

La raison pour laquelle ces substances constituent un problème environnemental est liée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques (Doll et Frimmel, 2003). Des études, menées dans plusieurs pays, ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/L au µg /L (Kümmerer, 2001; Heberer, 2002 ; Miège et al., 2006) et leurs principales sources sont les eaux de rejet des usines, des hôpitaux, de l'aquaculture, de l'agriculture et des lisiers (Aus der Beek et al., 2016 ; Roig, 2010).

Introduction

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de ces polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc...., mais l'adsorption reste l'une des techniques les plus adoptées (Lardy-Fontan, 2008).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles obtenus au niveau des industries agroalimentaires qui génèrent chaque année des millions de tonnes de déchets de grande diversité et de variabilité saisonnière. Ces déchets de nature organique sont d'origines animale et végétale. Ce concept pourrait nous permettre de valoriser plus nos déchets et de réduire leur masse.

La performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, de son coût, de son abondance et de sa régénération.

Notre travail s'inscrit dans l'optique de valorisation d'un déchet agro-alimentaire abondant en Algérie, les écorces d'oranges. Ces écorces calcinées ont été utilisées dans le traitement d'eaux chargées en polluant pharmaceutique antibiotique, l'oxytétracycline. Ce mémoire se subdivise comme suit :

- Une première partie qui consiste en une revue bibliographique ayant trait aux :
 - généralités sur l'orange, ainsi que les différentes utilisations et applications des écorces d'oranges,
 - aspects théoriques de l'adsorption,
 - aux généralités sur les produits pharmaceutiques notamment les antibiotiques de la famille des tétracyclines, leur présence, leur persistance et leur toxicité dans l'environnement.
- Une seconde partie essentiellement expérimentale qui traite de :
 - la préparation des écorces d'oranges et de leur activation,
 - la caractérisation des écorces d'oranges activées et non activées,

Introduction

- l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, température et pH) sur la capacité sorptionnelle des écorces d'orange activées.

Partie 1 :
Revue
bibliographique

Chapitre 1 :

L'orange

1. L'orange

1.1. Historique de l'orange

La forme primitive des agrumes est apparue probablement il y a 20 millions d'années dans l'Archipel malais, à l'époque où ces îles du pacifique du sud faisaient encore partie d'une masse de terre englobant tout autant l'Asie que l'Australie (Ollitrault et al., 1997).

Les Chinois se consacrent à la culture des agrumes il y a 2 200 ans dans les montagnes d'Asie orientale, au cœur d'un petit paradis terrestre, réparti entre les contreforts himalayens et le sud-est de l'Asie. Le mot 'orange' est mentionné dans le Charaka-Samita, un livre médical de la littérature sanskrite. En chinois ancien comme en chinois moderne, le mot désignant l'orange est 'ju' (Harley et al., 2006 ; Bachèse et Bachèse, 2011).

En 1179 après J.C., Han Yen-Che, un agronome chinois du Zhejiang écrit son 'Traité des oranges' sur les variétés d'agrumes et leurs méthodes de cultures (Aubert et Vullin, 1997).

En Afrique du Nord, elle est cultivée depuis le IIe ou le IIIe siècle, bien avant d'être introduite dans le sud de l'Europe par les portugais, aux environs de l'an 1 000. La route méditerranéenne est empruntée, à l'époque des croisades (XIe siècle-XIIIe siècle) par l'orange amère ou bigarade transmis par les Perses aux Arabes. Ce fruit est implanté en Sicile, d'où il se diffuse vers le reste de l'Europe (Loussert, 1989 ; Spiegel-Roy et Goldschmidt, 1996).

Au cours de leur première grande halte en direction de l'Europe, sur le chemin de l'ouest en direction de l'Inde, les indiens d'Asie ont donné aux oranges la désignation de 'naranj', un mot que les musulmans transportèrent plus tard dans tout le bassin de la Méditerranée. En passant par le 'nerantzion byzantin', puis par le latin nouveau 'arangium', 'arantium' et 'aurantium', le terme devint en espagnol 'naranja', en italien 'arancia', en portugais 'laranja' pour devenir enfin 'orange' en français.

Les oranges se retrouvent en Espagne au début du XVe siècle. Elles ont probablement suivi la route de la soie vers l'Europe, traversant le Moyen-Orient et le Proche-Orient où elles ont trouvé un climat adapté à leurs besoins. De là, elles gagnent le sud de l'Europe.

Les Portugais rapportent des plants d'orangers de leurs escales à Ceylan et dans les comptoirs chinois en 1520. Son succès finit par évincer l'orange amère. Grâce à un intense travail de sélection et à la mise au point de nouvelles méthodes de culture, l'orange du Portugal devient la norme de

Chapitre 1 : L'orange

qualité et de référence dans toute l'Europe. Sa popularité est telle que, dans les pays arabes, on a cessé de l'appeler 'narandj' pour l'appeler 'bortugal', nom qui lui est encore accolé (Loussert, 1989).

Actuellement, l'orange provient essentiellement d'Espagne, du Portugal, du Maghreb (de novembre à mai, ce sont les meilleures), d'Italie, de Grèce, d'Afrique du Sud et des Etats-Unis (en été), de Chine et d'Australie.

En Algérie, la culture des agrumes remonte à une époque lointaine. Son développement a pris de l'ampleur à partir du XIVème siècle avec l'arrivée des musulmans d'Andalousie. L'essor du commerce des produits agrumicoles se situe au XIXème siècle avec le déclin de l'agrumiculture Espagnole. Durant les années soixante, l'Algérie exportait, en moyenne, 25% de sa production. La période 1970-1980 a connu la réorientation de la production destinée à l'exportation vers la satisfaction de la demande du marché intérieur.

Dans les années 90, l'agrumiculture a connu une régression dont les effets sont : un arrêt de développement, une érosion du savoir-faire due à un délaissement des vergers. Avec l'avènement des différents programmes, dès 1999, l'agrumiculture au même titre que les autres filières a bénéficié d'une relance grâce à des mesures incitatives aussi bien financières, socio-économiques, technico-scientifique qu'organisationnelles (Zmit et al., 2013).

La culture des agrumes représente pour notre pays un segment stratégique. Selon les statistiques (MADR, 2011), l'agrumiculture couvre une superficie totale de 64 323 ha, soit environ 8 % de la superficie totale occupée par les cultures pérennes. La production totale avoisine les 1 100.000 tonnes toutes variétés confondues pour un potentiel de 1,5 à 2 millions de tonnes dès l'entrée en production des jeunes vergers et l'assainissement du vieux verger.

1.2. L'orange

L'oranger est un petit arbre ou arbuste, pouvant atteindre 10 à 15 m de hauteur environ. L'arbre est à rameaux nombreux formant une cime touffue, avec un feuillage vert sombre, glabre, persistant et légèrement ailé. Les feuilles sont persistantes, cireuses, coriaces et alternes. La floraison blanche est très parfumée. Le fruit (figure1.1) est une baie, ronde ou allongée, souvent pourvue d'un mamelon proéminent du côté opposé au pédoncule fructifère (Teuscheretal., 2005). Les fruits mettent 10 à 12 mois pour murir, ils sont de taille moyenne et de couleur caractéristique

Chapitre 1 : L'orange

orange. L'intensité de la couleur et la forme du fruit sont caractéristiques pour chaque variété (Loussert, 1989).



Figure 1.1 : Feuilles, fleurs et fruits d'oranger.

1.3. Variétés d'oranges

L'orange est un agrume qui porte le nom de *Citrus sinensis* (L.) Osbeck ou *Citrus aurantium* var. *sinensis* L. Sa classification botanique est donnée par Tropicos (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Classification botanique de l'orange.

Classification botanique	
Règne	<i>Plantae</i>
Classe	<i>Equisetopsida</i>
Sous-classe	<i>Magnoliidae</i>
Super-ordre	<i>Rosanae</i>
Ordre	<i>Sapindales</i>
Famille	<i>Rutaceae</i>
Genre	<i>Citrus</i>
Espèce	<i>Citrus sinensis</i> - <i>Citrus aurantium</i>

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

1.3.1. L'orange douce (*Citrus sinensis*)

C'est une orange juteuse, sucrée et acidulée tant appréciée. L'oranger est un arbre qui atteint entre 8 et 13 m de hauteur. Ses fleurs dégagent un parfum suave. Il existe une grande variété d'oranges douces Jacquemond et al. (2009) :

a. Orange Washington Navel

Selon Brebion et al. (1999), les oranges Washington Navel se caractérisent par une excroissance plus ou moins prononcée, appelée ombilic (navel = ombilic en anglais) et par une quasi absence de pépins. Leur chair est peu croquante, juteuse et parfumée. Elles s'épluchent facilement et sont d'excellentes oranges à déguster «en fruits». On trouve la Naveline (naveline précoce), la Washington navel, la Thomson navel, grosse orange bien colorée et la Navel late, orange, ovale, à peau rugueuse et à chair bien sucrée.

Probablement originaire d'une mutation naturelle sélectionnée à Bahia au Brésil à la fin du XVIIIème siècle, elle est introduite aux Etats-Unis par les services de l'agriculture de la ville de Washington, dont elle prendra le nom. L'arbre de bonne vigueur a un port sphérique. Les fruits sont récoltés de Décembre à Février dans le bassin méditerranéen. Ils sont sans pépin, plutôt gros (100 à plus de 200 g).

b. Orange Navelina

L'orange Navel précoce a été sélectionnée aux Etats-Unis en 1910 à l'université de Riverside et introduite en Espagne en 1933. L'oranger est un arbre vigoureux à feuillage dense avec de grandes feuilles de couleur vert foncé. Les fruits, sans pépin, sont de couleur orange-rouge foncé et de calibre moyen (de 100 à 200 g). Elle est plutôt facile à éplucher avec une peau plus ou moins épaisse. C'est une variété sensible aux attaques de Cératite.

c. Orange Thomson navel

L'orange Thomson navel est issue d'une mutation précoce de Washington navel introduite en Californie. L'arbre est moins vigoureux que celui de la Washington navel, avec une frondaison dense et sphérique. Les fruits se récoltent de Novembre à Décembre dans les pays de la rive méditerranéenne et sont plutôt gros (100 à plus de 200 g) et sans pépin. Ils sont de couleur orange,

faciles à éplucher. Cette ancienne variété est aujourd'hui largement remplacée par des sélections de navels précoces de meilleure qualité.

d. Orange Double fine améliorée (Washington sanguine et Grosse sanguine)

L'arbre fruitier a un port sphérique à feuillage clairsemé. Les fruits oblongs se récoltent de Février à Mars en zone méditerranéenne. Ils sont oranges avec des reflets rouges sur la peau. La pulpe est demi-sanguine, peu juteuse, à goût agréable avec quelques pépins.

e. Orange sanguine

Selon Brebion et al. (1999), leur pulpe est rouge ou rouge violacée, couleur due à l'abondance des pigments. Elle est très juteuse et acidulée, parfois de saveur légèrement Musquée. On trouve la Maltaise provenant d'Algérie et de Tunisie qui est la plus réputée des sanguines récoltée de Décembre à Mai. C'est un petit fruit rond d'excellente qualité gustative. La Moro, la Taroco, la Sanguinelle sont originaires d'Italie (Novembre à Avril) et la Washington sanguine provient d'Espagne et du Maroc (Février à Avril).

f. Orange Salustiana

Selon Chapot et Huet (1963), l'orange Salustiana est issue d'une mutation d'orange commune sélectionnée en Espagne dans les années 1950. C'est une variété très productive, très juteuse, aromatisée utilisée aussi bien pour le frais que pour le jus. L'arbre est de forte vigueur avec une frondaison dense. Cette orange se récolte de Décembre à Février mais les fruits peuvent tenir sur l'arbre jusqu'au mois d'Avril. Ils sont de couleur orange, sphériques, avec une peau plutôt fine mais difficile à éplucher avec quelques pépins (de 0 à 5). Leur calibre est plutôt moyen de 80 à 150 g.

1.3.2. L'Orange amère (*Citrus aurantium L*)

L'oranger amer pousse sous un climat subtropical et est classé dans la famille des Rutaceae, genre Citrus (Chapot et Praloran, 1955). Il est aussi appelé oranger de Séville ou bigaradier. C'est un grand arbre de 10 m de haut avec des feuilles noires et vertes ovales et des fleurs à 5 pétales. Le fruit fait environ 7 cm de diamètre avec une écorce dure et une pulpe très acide. Il est très résistant au froid, à l'excès d'eau et à quelques maladies (Burdock, 1994).

1.4. Structure de l'orange

Tous les citrus sont identiques dans la structure sauf quand il s'agit des dimensions, de la forme et de la couleur. Le fruit est constitué d'une peau qui entoure une pulpe riche en eau (figure 1.2), Polese (2008).

1.4.1. La peau d'orange

La peau est constituée de l'extérieur vers l'intérieur (Kimball, 1999 ; Polese, 2008 ; Bachès et Bachès, 2011 ; Haineault, 2011) de :

- **l'épiderme** composé de cires épicuticulaires en forme de plaques. La quantité de cire dépend de la variété, des conditions climatiques et de la croissance.
- **le Flavédo** caractérisé par sa couleur jaune, verte ou orange. Il abrite les vésicules oléifères qui sont caractérisées par des parois très fines et fragiles qui renferment l'huile essentielle.
- **l'Albédo** composé de cellules à structures tubulaires qui forment une véritable toile avec la plupart du volume tissulaire comprimé dans l'espace intercellulaire. L'épaisseur de l'albédo varie selon le type d'agrumes et le type de cultures. Il est très riche en flavonoïdes, responsable de l'amertume du jus.

1.4.2. La pulpe d'orange

La pulpe est formée de (Kimball, 1999 ; Polese, 2008 ; Bachès et Bachès, 2011 ; Haineault, 2011):

- **l'endocarpe** : Le cœur est constitué de quartiers, issus chacun de la transformation d'un carpelle, entourés d'une fine peau correspondant à l'endocarpe. Dans les carpelles se trouvent des vésicules contenant le jus, qui, d'un point de vue biosynthétique devrait être considéré comme le liquide relâché par le cytoplasme et par les vacuoles des cellules internes des vésicules (10 à 14 sections).
- **la Moelle**, partie la plus interne du fruit, est formée par un tissu spongieux similaire à celui de l'albédo.
- **la Navalisation** correspond à la formation d'un autre petit fruit plus ou moins avorté, soit à l'intérieur soit repoussé l'extérieur, formant une protubérance comme on le rencontre chez l'orange navel.

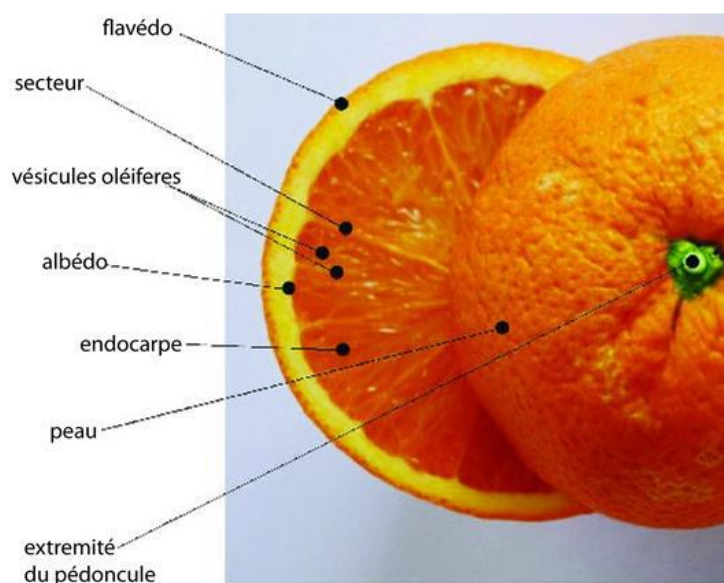


Figure 1.2 : Coupe transversale de l'orange.

1.5. Composition de l'orange

L'orange est riche en eau, en composés biochimiques, en vitamines et en oligo-éléments (Haineault, 2011) comme le montre les tableaux (1.2, 1.3 et 1.4).

Tableau 1.2 : Composition biochimique de l'orange (g/100g d'orange).

Composition biochimique	
Eau	85,7
Fibres alimentaires	2,2
Protéines	1,0
Lipides	0,2
Glucides	9,5

Tableau 1.3 : Composition de l'orange en vitamines (mg/100g d'orange).

Composition en vitamines	
Vitamine E	0,24
Vitamine B1	79,00
Vitamine B2	42,00
Vitamine B3	0,30
Vitamine B5	0,24
Vitamine B6	50,00
Vitamine B8	2,30
Vitamine B9	24,00
Vitamine C	50,00

Tableau 1.4 : Composition en oligo-éléments de l'orange (g/100g d'orange).

Composition en oligo-éléments	
Fer	0,4
Sodium	1,4
Magnésium	14,0
Potassium	177,0
Calcium	42,0
Nickel	10,0

1.6. Ecorces d'oranges

Les écorces d'oranges présentent des teneurs élevées en eau (60% à 75% en base humide) et en sucres solubles. De ce fait, c'est un coproduit hautement périssable qui fermente et présente un développement des moisissures (Espiard, 2002 ; Wang et al., 2008 ; Farhat et al., 2011). De plus, ce produit est riche en protéines et en minéraux alors que les lipides sont très peu abondants (Kammoun et al., 2011 ; Barros et al., 2012), tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Composition chimique globale des écorces d'oranges (g/100g matière sèche).

Composition chimique globale	
Eau	2,970
Lipides	0,950
Protéines	8,010
Glucides	15,010
Minéraux	3,310
Fibres	42,130
Caroténoïdes totaux	0,040
Phénols totaux	1,130
Huiles essentielles	0,600-1,000
Vitamine C	0,145

Les écorces sont particulièrement riches en composés digestibles et offrent de nombreuses possibilités d'utilisation pour l'alimentation fonctionnelle humaine et animale ainsi qu'en tant que complément alimentaire (Bampidis et Robinson, 2006). Cependant, l'utilisation des écorces fraîches en alimentation pour bétail est limitée à cause des maladies que peut provoquer la consommation de ce produit (mycotoxicose, parakératose du rumen), Duoss-Jennings et al. (2013).

Les écorces d'oranges sont une source importante d'essences odorantes et d'huiles essentielles de 0,6 à 1% (Oreopoulou et al., 2007; Yeoh et al., 2008 ; Hosni et al., 2010 ; Farhat et al., 2011).

Les écorces d'agrumes sont riches en huiles essentielles qui sont localisées dans des glandes situées dans le flavédo. Les huiles essentielles d'agrumes peuvent être extraites à froid (Dugo et al., 1997 ; Oreopoulou et al., 2007 ; Yeoh et al., 2008; Sahraoui et al., 2011) et peuvent aussi être extraites par distillation à la vapeur ou hydro-distillation (Gamiz-Garcia et Luque de Castro, 2000 ; Gamarra et al., 2006) et par des solvants organiques (Lin et al., 2010). Le tableau 1.6 présente la composition des huiles essentielles (Huet, 1991).

Tableau 1.6 : Composés aromatiques des huiles essentielles des écorces d'oranges.

Substance aromatique	% d'huiles essentielles
Monoterpènes	
α -pinène	0,21-0,45
β -pinène	0,04-1,82
Sabinène	0,10-0,60
Myrcène	0,03-2,00
Limonène	94,88-97,30
Terpinène	0,02-0,22
Terpinolène	<0,10
Sesquiterpènes	
Valencène	0,09-0,20
α -copaène	0,01-0,05
β -elemène	0,01-0,06
Composés carbonylés	
β -sinensal	<0,10
Nootkatone	<0,10
Décanal	0,18-0,60
Nonanal	0,10-0,20
Alcools	
Linalol	0,04-1,00
α -terpinéol	0,02-0,50
Terpinène-1-ol-4	0,01-0,20
Esters	
Acétate de néryles	<0,10
Acétate de géranyle	<0,10

Les hydrocarbures monoterpéniques sont les composés quantitativement les plus importants. Le limonène est le composé majoritaire dans les différentes variétés des écorces d'agrumes.

Chapitre 1 : L'orange

Les autres hydrocarbures monoterpéniques présents en quantités importantes sont : le β - pinène (0,04-1,82%) et le myrcène (0,03-2%). Les huiles essentielles des écorces d'agrumes contiennent aussi des composés carbonylés, des alcools (linalol), des esters et des aldéhydes.

Les écorces d'oranges sont riches en composés phénoliques, essentiellement des flavonoïdes et des acides phénoliques. Ces composés extraits des écorces d'agrumes sont utilisés comme antioxydants naturels, conservateurs principalement dans les aliments mais aussi dans les industries pharmaceutique et cosmétique (Ramful et al., 2010).

Les flavonoïdes des écorces d'agrumes sont caractérisés par leurs activités antioxydante, thérapeutique, antivirale, antifongique et antibactérienne (Bocco et al., 1998 ; Ma et al., 2009; Huang et al., 2010). Ils représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal. Ils sont de faible poids moléculaire et possèdent un squelette carboné en C₆-C₃-C₆. Ils sont constitués d'un squelette à 15 atomes de carbone (Figure 1.3) formant 2 noyaux aromatiques (A et B) et un hétérocycle (C) à oxygène dont la nature définit l'appartenance du flavonoïde à un groupe déterminé (Erdman et al., 2007; Ignat et al., 2011).

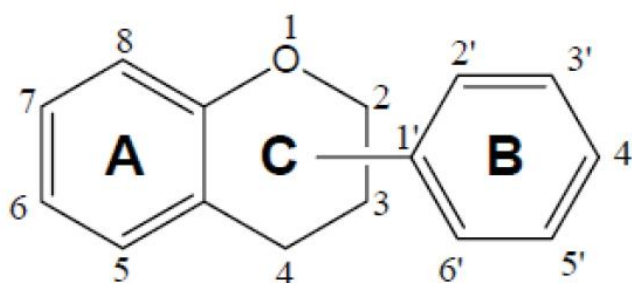


Figure 1.3 : Structure de base des flavonoïdes.

Les principaux groupes de flavonoïdes présents dans les écorces d'oranges sont les flavanones, les flavones et les flavonols. Chaque groupe comprend lui-même de nombreux composés qui diffèrent les uns des autres selon le degré d'hydroxylation et de glycosylation. Le tableau 1.7 illustre les teneurs des flavonoïdes dans les écorces d'oranges (Cheynier et al., 2006 ; Wang et al., 2008).

Tableau 1.7 : Teneurs en flavonoïdes des écorces d'oranges (mg/g matière sèche).

Composé	Teneur
Neohesperidine	0,38
Hespèridine	29,50
Néohespèridine	0,66
Narirutine	1,10
Sinensetine	0,22

Les acides phénoliques sont principalement représentés par les acides hydroxycinnamiques et les acides hydroxybenzoïques. Les acides hydroxycinnamiques, dérivés de l'acide cinnamique sont constitués d'un noyau phénolique de type C₆-C₃ (Figure 1.4). En fonction du groupement en présence, nous retrouvons les différents composés du tableau 1.8.

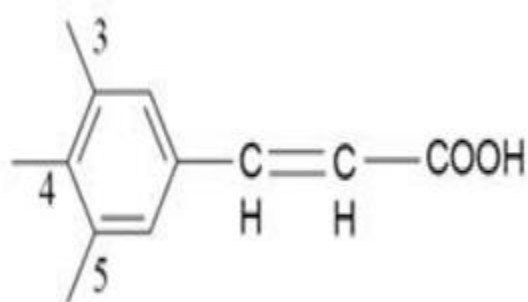


Figure 1.4 : Acides hydroxycinnamiques des écorces d'agrumes.

Tableau 1.8 : Les différents acides hydroxycinnamiques

Composé	3	4	5
Acide caféique	OH	OH	H
Acide férulique	OCH ₃	OH	H
Acide P-coumarique	H	OH	H
Acide sinapique	OCH ₃	OH	OCH ₃

Chapitre 1 : L'orange

Les acides hydroxycinnamiques présents dans les écorces d'oranges sont : l'acide caféique, l'acide sinapique, l'acide p-coumarique et l'acide férulique (Gorinstein et al., 2001), tableau 1.9.

Tableau 1.9 : Teneurs en acides hydroxycinnamiques dans les écorces d'oranges ($\mu\text{g/g}$ matière sèche).

Composé	Teneur
Acide caféique	95,00 \pm 0,80
Acide p-coumarique	279,00 \pm 2,50
Acide férulique	392,00 \pm 4,00
Acide sinapique	349,00 \pm 3,10

Les écorces contiennent aussi des pigments, essentiellement des caroténoïdes mais aussi des anthocyanes (cas des oranges sanguines). La couleur verte des oranges immatures est due aux chlorophylles. Au cours de la maturité, la couleur de l'épicarpe ou flavédo vire du vert au jaune orangé. Ce virage résulte de la dégradation des chlorophylles et l'augmentation de la synthèse des caroténoïdes associée à la disparition des chloroplastes et à la formation des chromoplastes (Meléndez-Martínez, 2007).

Ainsi, la couleur des écorces et de la pulpe de la plupart des oranges matures est due aux pigments caroténoïdes (Wang et al., 2008), tableau 1.10. La couleur de certaines variétés appelées orange sanguines telles que l'orange Maltaise est due aux caroténoïdes et aux anthocyanes. Une alimentation riche en caroténoïdes peut diminuer le risque du cancer, la dégénérescence musculaire, les dommages de la peau induits par les brûlures du soleil et les maladies cardiovasculaires (Aust et al., 2001; Wang et al., 2008).

Tableau 1.10 : Composition en caroténoïdes des écorces d'oranges ($\mu\text{g/g}$ matière sèche).

Composé	Teneur
Lutéine	29,30
Zeaxanthine	27,70
β -cryptoxanthine	0,76
β -carotène	50,30

Chapitre 1 : L'orange

D'autre part, plusieurs études montrent que les écorces d'oranges contiennent aussi des composés biologiquement actifs comme la vitamine C (0,109-1,150 g/100g matière sèche) (Goulas et al., 2012 ; Barros et al., 2012) et les fibres alimentaires (6,30-82,69 g/100g matière sèche) (Ghasemi et al., 2009). Ces fibres sont soit hydrosolubles (pectine) et soit insolubles (l'hémicellulose, la cellulose et la lignine), tableau 1.11 (Wang et al., 2008).

Tableau 1.11 : Composition en fibres des écorces d'oranges (% matière sèche).

Fibres	Teneur
Pectine	0,22-23,02
Lignine	7,52
Cellulose	37,08
Hémicellulose	11,04

Les écorces d'oranges sont riches en minéraux majeurs (Ca, Mg, K, Na) et en minéraux mineurs (Zn, Fe, Cu) comme le montre le tableau 1.12 (Kammoun et al., 2011; Ghanem et al., 2012).

Tableau 1.12 : Composition en minéraux des écorces d'oranges (mg/100g matière sèche)

Elément	Orange Maltaise	Orange Thomson
Potassium	220,40	816,24
Sodium	312,89	148,28
Calcium	1201,21	485,73
Magnésium	156,77	111,09
Zinc	1,86	1,43
Cuivre	1,13	1,58
Fer	1,58	7,96

1.7. Utilisations et applications des écorces d'oranges

Les écorces d'oranges constituent un gisement riche en ingrédients nutritionnels (eau, protéines, sucres et minéraux) et en ingrédients fonctionnels (huiles essentielles, fibres, caroténoïdes, vitamine C, composés phénoliques). Toutefois, la voie de la valorisation industrielle la plus répandue demeure l'extraction des essences et des huiles essentielles qui peuvent être utilisées comme une alternative aux fongicides synthétiques (Tian et al., 2001 ; Fisher et Phillips, 2006 ; Ververis et al., 2007 ; Fisher et Phillips, 2008 ; Virot et al., 2008 ; Chutia et al., 2009 ; Singh et al., 2010). D'autres valorisations ont été également rapportées telles que l'extraction des fibres comme la cellulose et la pectine (Fernandez-Lopez et al., 2004; Marin et al., 2007; Bicu et al., 2011; Wang et al., 2014) pour les utiliser dans la formulation des aliments diététiques mais aussi l'incorporation directe des écorces dans la filière de production des confiseries (bonbons, confitures, ..) (Bocco et al., 1998).

L'utilisation des écorces pour la production des biocarburants (éthanol) et des biogaz (Wilkins et al., 2007; Pourbafrani et al., 2010 ; Lohrasbi et al., 2010), pour la production du plastique biodégradable (Byrne et al., 2004) et comme inhibiteur de la corrosion des métaux et des alliages (Saleh et al., 1982 ; Da Rocha et al., 2010) est relativement récente.

Les polysaccharides comme les pectines contribuent à la formation de film protecteur sur les surfaces métalliques (Raja et Sethuraman, 2008 ; Da Rocha et al., 2010).

Les écorces d'orange amère renferment de la synéphrine et de la N-méthyltyramine, ce qui a donné lieu, à la création par des médecins chinois d'un produit pharmaceutique aux propriétés adrénérgiques (action stimulante similaire à celle de l'adrénaline). En concentrant ces 2 substances grâce à un procédé d'hémisynthèse, ils obtinrent un extrait qui était en fait un véritable médicament de la classe des sympathomimétiques, employé contre les effets du choc anaphylactique (Dionne, 2009).

D'autre part, le procédé de biosorption est devenu assez attractif dans la dépollution des effluents chargés en polluants inorganiques ou organiques, du fait de la valorisation de matériaux naturels, assez abondants et pratiquement sans coût. Les écorces d'oranges traitées ou non, ont été utilisées comme biosorbants avec succès dans de nombreux travaux.

Le taux d'élimination maximal d'un polluant pharmaceutique qui est l'oxytétracycline de concentration de 30 mg/L par un biosorbant qui est les écorces d'orange naturelles est de 71% pour un rapport solide/liquide de 10g/L. Ce taux d'élimination est quasi total pour les

Chapitre 1 : L'orange

concentrations de 5 et 10 mg/L de polluant avec un rapport solide/liquide 8g/L (Ait Amer Meziane, 2015).

L'activation chimique des écorces d'oranges induit une très bonne efficacité de rétention des colorants. Il y a renforcement des groupements fonctionnels carboxyles et lactones en traitant ces écorces chimiquement par l'acide sulfurique, parallèlement à l'élimination des groupements phénols (OH) et la création des fonctions basiques. En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas de la calcination à 500°C (Khalfaoui, 2012).

La peau d'orange a été testée pour éliminer quatre colorants acides de solutions aqueuses. Le modèle de vitesse de réaction de pseudo-second ordre décrit de manière adéquate la cinétique de sorption de ces colorants. Le modèle de Langmuir correspond bien aux données expérimentales. Une forte sorption de colorant a été observée avec ce matériau adsorbant. Pour le bleu de nylosane, une capacité de sorption maximale d'environ 65,88 mg/g a été obtenue, suivie du jaune d'Erionyl (64,14 mg/g), du rouge d' Nylomine (62,07 mg/g) et du rouge d'Erionyl (40,72 mg/g), respectivement (Benaissa, 2008).

El Nemer et al. (2009) ont étudié l'adsorption du colorant direct N bleu 106 sur charbon actif synthétisé à partir de pelures d'oranges. Ils ont trouvé que ce charbon actif est prometteur pour l'élimination des colorants anioniques.

Djilani et al. (2012) ont démontré que les résidus de peaux d'oranges peuvent être employés comme matières premières pour produire des charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs : o-nitrophénol et p-nitrotoluène. Les taux d'élimination de ces composés avoisinent les 70 à 90%, respectivement. L'activation chimique des écorces d'oranges par l'Isopropanol, la soude et l'acide citrique augmente le taux d'élimination des ions de plomb jusqu'à 1,10 méq/g (Xuan et al., 2006).

L'activation chimique des écorces d'oranges augmente la concentration des groupements fonctionnels carboxyles et lactones qui conduit à une bonne adsorption de colorants. La rétention de colorant est très rapide et l'équilibre est atteint au bout de 15 à 25 minutes. Le taux de réduction est supérieur à 95% pour un colorant pris à des concentrations initiales de 35mg/L (Remdani, 2015).

Chapitre 2 :

L'adsorption

2. L'adsorption

2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement adapté à l'élimination d'une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Arias et al., 2002 ; Chitour, 2004 ; Desjardins, 1990 ; El Azzouzi , 1999).

2.2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption (Chitour, 1992).

2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 kcal/mole (Calvet et al., 1980).

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques types dipôle, liaisons hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible), la physisorption est rapide et réversible (Senesi, 1989).

2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Chapitre 2 : L'adsorption

La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Chitour, 1992). Le tableau 2.1 présente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption (Chitour, 1992 ; Creanga, 2007).

Tableau 2.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Taux d'adsorption	Proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température.	Proportionnel à la température et l'adsorption n'est pas influencée par la pression.
Température	Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat.	N'est pas influencée par la température car se produit à toutes températures.
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 40kJ/mole.	Supérieure à 80kJ/mole et peut même excéder les 200 kJ/mole.
Quantité d'adsorption	Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.	Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.
Energie d'activation	Non nécessaire.	Nécessaire pour le processus.
Surface spécifique	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
Types de liaisons	Force de Van der Waals (faible).	Force de liaisons chimiques (ioniques et covalentes).
Couches	Plusieurs couches ou monocouches d'adsorption.	Monocouche d'adsorption.
Réversibilité et irréversibilité	Processus réversible.	Processus irréversible.
Désorption	Peut-être totale et augmente avec la température ou en baissant la pression.	Impossible.

2.3. Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (adsorbant). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant

d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques (Robel, 1989). De façon générale, le phénomène d'adsorption/désorption s'opère en 6 étapes (Weber et al., 1998), figure 2.1 :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite,
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe),
3. Diffusion dans le volume poreux (diffusion interne),
4. Adsorption en surface,
5. Diffusion de l'adsorbat en surface,
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à la corrélation de la réaction,
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.



Figure 2.1 : Étapes du processus d'adsorption/désorption sur un matériau poreux.

2.4. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés du support et du substrat peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance (Perrat, 2001). Les paramètres les plus importants sont:

2.4.1. Propriétés de l'adsorbant

a. La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules (m^2/g).

b. La porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui consiste à conditionner les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume du vide et le volume total du matériau (Mahuzier et al., 1999).

c. La structure de l'adsorbant

Ce paramètre joue un rôle déterminant dans la fixation de substrat, par la taille de ses particules. En effet plus cette dernière est petite, plus la surface de contact sera grande ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux (Bois, 2003).

d. La nature de l'adsorbant

La nature des groupements fonctionnels de surface influent sur la capacité d'adsorption, ces derniers jouent un rôle dans de la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat (Koller, 2005).

2.4.2. Propriétés de l'adsorbat

a. La nature de l'adsorbat

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 (Freundlich, 1906).

b. La solubilité

Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté, ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé (Sun et al., 2003).

c. Taille des molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Citons par exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longues chaînes carbonées par l'intermédiaire de leurs groupements carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH), respectivement, dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Chitour, 1992).

2.4.3. Caractéristiques du milieu

a. La température

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 (Silva, 2004). Néanmoins, l'adsorption peut se faire à la fois par physisorption et par chimisorption (Gurdeep, 2002 ; Putra et al., 2009). Compte tenu de la complexité du phénomène, l'influence de la température sur l'adsorption se doit d'être vérifiée expérimentalement. En effet, l'augmentation de la température peut activer de nouveaux sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).

b. Le pH

Le pH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine de l'adsorbant et de l'adsorbat. Il est donc judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différentes valeurs de pH (Bouchemal, 2007).

c. L'agitation

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain. Si ce transfert s'effectue à travers un film d'épaisseur μ , cette épaisseur de diffusion diminue quand la vitesse d'agitation augmente. Par ailleurs à l'équilibre, la vitesse d'agitation ne présente aucun effet sur la quantité adsorbée (Zlokarnik et Weinheim, 2001).

2.5. Concept d'isothermes d'adsorption

Un processus d'adsorption est décrit par une isotherme d'adsorption. Une isotherme est une courbe d'équilibre qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e ou X/m) et la concentration de soluté en solution (C_e), (Chitour, 1992).

Ces courbes permettent essentiellement de (Slejko et Dekker, 1985) :

- déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (figure 2.2).

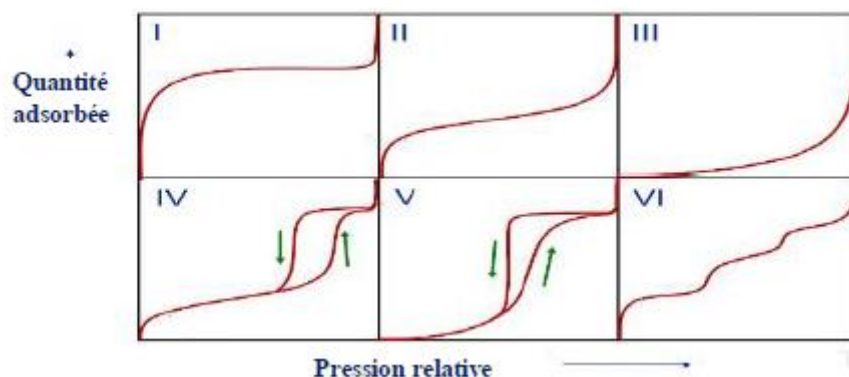


Figure 2.2 : Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC (1985).

- **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de pression, il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- **Type II :** Le milieu est non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- **Type III :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux et adsorbat sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- **Type IV :** L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions. Un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- **Type V :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux et adsorbat sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- **Type VI :** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précités. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale.

2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

Dans le cas des liquides, l'isotherme d'adsorption relie la quantité de la substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Plusieurs auteurs, dont Giles et al. (1960) ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (figure 2.3).

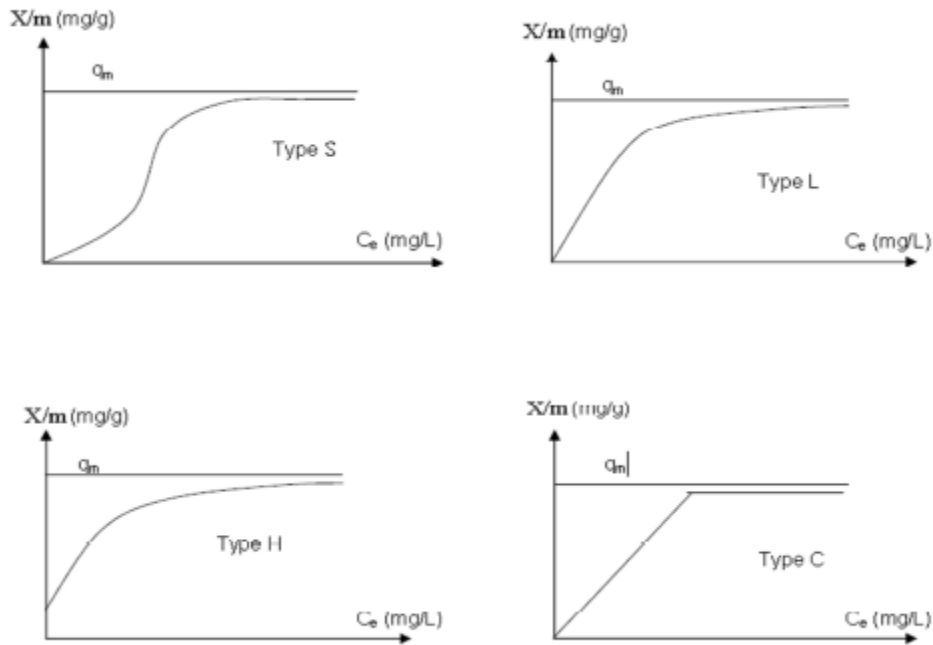


Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Giles et al., 1960).

Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent Giles (1960) :

a. Type S dit 'sigmoïdale' : Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant y est appréciable. Un effet de synergie coopératif existe entre le solvant et le soluté. L'adsorption se fait verticalement et les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

b. Type L dit de 'Langmuir' : Ces isothermes sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas

où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

c. Type C dit de 'partition constante' : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption, les isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

d. Type H dit de 'haute affinité' : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

2.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation pouvant comporter plusieurs paramètres.

a. Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption en monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. Ce modèle suppose des énergies d'adsorption uniformes sur la surface et aucune transmigration de l'adsorbat dans le plan de la surface. Sur la base de ces hypothèses, Langmuir (1918) a proposé l'équation (2.1).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Avec

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

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

Q_m : la quantité maximale de couverture de la monocouche (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption (L/mg).

b. Le Modèle de Freundlich (1926)

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience (Chitour, 1979).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2.2) :

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

La linéarisation de l'équation (2.2) aboutit à la relation suivante (2.3) :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

Avec

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

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

k_F et n : les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

c. Le modèle de BET

Proposée par Brunauer, Emmett et Teller (1938), la théorie BET prend en considération la formation des multicouches. L'équation est basée sur les hypothèses suivantes:

- Tous les sites ont la même énergie,
- Pas d'interactions entre les molécules adsorbées,
- Formation de plusieurs couches de molécules sur la surface de l'adsorbant,

Chapitre 2 : L'adsorption

- La chaleur d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation du gaz.

L'équation de BET est très utilisée pour la détermination de la surface spécifique des solides poreux et est définie par l'équation (2.4).

$$Q_e = \frac{B.C_e.Q_m}{(1-C_e).(C_e.(B-1)+1)} \quad (2.4)$$

Avec

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

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

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

B : la constante BET qui caractérise la chaleur d'adsorption du couple adsorbant-adsorbat.

d. Modèle de Sips

Le modèle de Sips est prévu pour décrire les surfaces hétérogènes. C'est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Aux faibles concentrations d'adsorbat, il se réduit à une isotherme de Freundlich alors qu'aux de fortes concentrations d'adsorbat, il prédit une capacité d'adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir (Sips, 1948) Le modèle peut se mettre sous la forme de l'équation (2.5).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot a_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + a_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (2.5)$$

Avec

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

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

Q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g),

a_s : la concentration d'équilibre de Sips (L.mg/L),

$\frac{1}{n_s}$: l'exposant du modèle.

e. Le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores (Dubinin, 1960).

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation (2.6).

$$Q_e = Q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2.6)$$

La forme linéaire de l'équation (2.6) aboutit à la relation (2.7).

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.7)$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.8)$$

La constante β donne une idée de l'énergie libre moyenne E (kJ/mol) de l'adsorbant par mole d'adsorbat ($\text{mole}^{-2} \cdot \text{kJ}^2$). Cette énergie peut être calculée en utilisant la relation (2.9) :

$$E_m = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.9)$$

Le paramètre E fournit des informations sur le type de mécanismes d'adsorption, chimique ou physique. Selon la littérature (Meneghel et al., 2013), si la valeur de E_m se situe entre 1 et 8 kJ/mole cela correspond à la physisorption et si la valeur de $E_m > 8$ kJ/mole cela correspond à une chimisorption.

Avec

ε : le potentiel de polanyi (J/mole),

Q_e : la quantité du polluant adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g),

C_e : la concentration en équilibre (mg/L),

β : la constante de D-R ($\text{mole}^2/\text{kJ}^2$),

R : la constante universelle de gaz (kJ/K/mole),

T : la température (K).

2.5.4. Cinétique d'adsorption

L'adsorption d'un soluté par un solide dans une solution aqueuse est un phénomène où la cinétique est souvent complexe. Cette cinétique est fortement influencée par plusieurs paramètres reliés à l'état du solide, généralement ayant une surface hétérogène réactive, et aux conditions physicochimiques sous lesquelles l'adsorption est dirigée. Il existe divers modèles cinétiques pour décrire le procédé d'adsorption.

a. Le modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergreen (1898) suppose que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t (2.10).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.10)$$

L'intégration de l'équation (2.10) aboutit à la relation (2.11).

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{k_1 \cdot t}{2.303}\right) \quad (2.11)$$

Avec

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

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}),

t : le temps de contact (min).

b. Le modèle de pseudo-second ordre

Ho et Mc Kay (1999) ont proposé le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit par l'équation (2.12).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.12)$$

L'intégration de l'équation (2.12) conduit à la relation (2.13).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2.13)$$

Avec

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

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_2 : la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min),

t : le temps de contact (min).

c. Le modèle de diffusion

c.1. Le modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, l'adsorption peut être décrite par l'équation (2.14).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_t \cdot \frac{A}{V} \cdot t \quad (2.14)$$

Avec

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

C_0 : la concentration de la solution au temps t=0 (mg/L),

K_t : le coefficient de diffusion externe (cm/s),

$\frac{A}{V}$: le rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm⁻¹),

t : le temps de contact (min).

c.2. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Proposé par Urano et Tachikawa (1991), le modèle suppose que la diffusion externe est négligeable. Le coefficient de diffusion intra-particule est estimé par l'équation (2.15) :

$$\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = \frac{-4 \cdot \pi^2 \cdot D_i}{d_p^2} \cdot t \quad (2.15)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée après un temps de contact t (mg/g),

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

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

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

Pour les temps courts, la diffusion intra-particulaire est décrite par l'équation (2.16) développée par Weber et Morris (1963).

$$Q_t = K_{\text{int}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C' \quad (2.16)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

C' : la constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g),

K_{int} : la constante de diffusion interne ($\text{mg/g}/\text{min}^{1/2}$),

t : le temps de contact (min).

Chapitre 3 :
Les effluents
pharmaceutiques

3. Les effluents pharmaceutiques

3.1. Contexte

Jusqu'à présent les programmes de surveillance des eaux portaient leurs efforts sur des substances rejetées ou produites par l'industrie compte tenu de leur utilisation dans la nature ou de leur accumulation dans les organismes et/ou sédiments. Lors de recherches analytiques spécifiques, certaines de ces molécules ont été retrouvées jusque dans les eaux. Certaines molécules peu métabolisables sont excrétées sous forme inchangée, elles sont donc potentiellement actives sur le matériel biologique Thernes (2001). Les premières études effectuées sur des molécules pharmaceutiques à usage médical portèrent sur les hormones et notamment les oestrogènes. Il a été démontré dans les années soixante-dix que ces molécules n'étaient pas facilement biodégradables. Ces substances, que l'on retrouve dans les écosystèmes aquatiques suite à des déversements industriels ou urbains, perturbent la reproduction de nombreuses espèces dont les poissons (Garric et al, 2006).

Dans ce contexte, la problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques devient de plus en plus importante. En effet les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon (Roig, 2008) :

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (ANP, 2008). Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre (Roig, 2008). Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff, 1977). De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

(Miège, 2006). Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface (Heberer, 2002).

3.2. Les origines des effluents liquides pharmaceutiques

Selon ANP (2008), il faut distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique.

- **Les sources diffuses :** Les sources d'émissions diffuses sont consécutives aux rejets de substances médicamenteuses dérivés des rejets biologiques de la population humaine, des animaux de compagnie et d'élevage et des déchets des usagers.

En effet, les médicaments administrés à l'homme et à l'animal vont être plus ou moins transformés dans l'organisme et rejetés principalement par les urines, accessoirement dans les selles, sous forme soit de la molécule-mère, soit de métabolites (molécules issues de la transformation de la molécule-mère au sein de l'organisme par oxydation ou conjugaison).

On regroupe sous l'appellation "résidus de médicaments" (RM) :

- La molécule mère,
- les métabolites excrétés,
- les métabolites environnementaux résultant de la transformation dans l'environnement (par hydrolyse, photolyse...) des molécules excrétées.

- **Les sources ponctuelles :** Les sources d'émissions ponctuelles sont liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels d'animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs.

Les origines des effluents pharmaceutiques sont nombreuses et diverses. La figure 3.1 récapitule les différents origines et cheminements de ces polluants (Heberer, 2002).

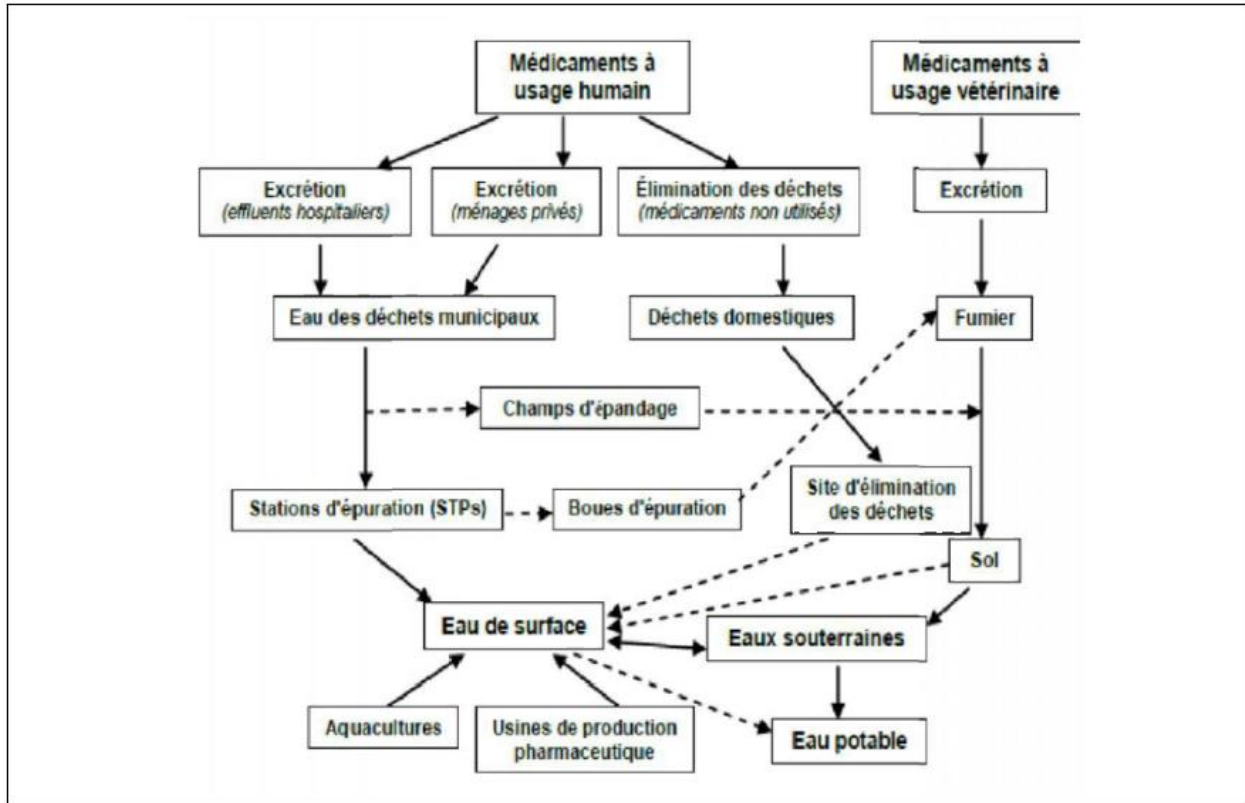


Figure 3.1 : Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.

3.2.1. Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Ainsi, alors que les oestrogènes par exemple, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol ont un taux d'abattement inférieur à 20 % (Gabet-Giraud, 2009). Une partie des RM retenus dans les boues est ultérieurement déposée sur les sols, si celles-ci sont épandues. En cas de système d'assainissement individuel, ce sont les eaux souterraines qui constituent le milieu récepteur.

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP), les produits pharmaceutiques sont exposés à la biodégradation due à l'action des micro-organismes vivants. Ces derniers provoquent, par leur système enzymatique, une transformation biochimique de ces micropolluants. La biodégradation et l'adsorption sur les boues constituent les deux principales étapes d'élimination dans les STEP (Kümmerer et al, 2000 ; Joss et al, 2006 ; Yu et al, 2006). Or cette élimination est incomplète et variable selon les molécules (Ternes, 1998 ; Ternes et Hirsch, 2000), tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Dégradation des substances pharmaceutiques dans les STEP.

Substances pharmaceutiques	Références
Les composés comme le gemfibrozil, le diclofénac, le bézafibrate, les estrogènes EE2 et E2 ainsi que l'ibuprofène montrent une affinité importante pour le sol et les sédiments.	Beausse, (2004)
Les anticancéreux comme le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été détectés à des niveaux moyens de 146 et 2900ng/L dans les effluents de centres hospitaliers.	Steger-Hartmann et al. (1997)
Le méthotrexate et la bléomycine ne sont pas ou peu dégradés par les stations d'épuration.	Kümmerer et al. (2004)
Comme la dégradation dans les boues n'est pas significative, les EE2 apparaissent dans les sédiments à des concentrations de 17 ng/g.	Ternes et al. (2000)
Le diclofénac n'est significativement biodégradé que lorsque le temps de rétention sur les boues est d'au moins huit jours.	Kreuzinger et al. (2004)
Le carbamazépine est faiblement éliminé (moins de 10%) indépendamment du temps de rétention.	Metcalfe et al. (2003a) Metcalfe et al. (2003b)
Les métabolites médicamenteux excrétés sous forme conjuguée, peuvent être clivés lors du traitement dans les stations d'épuration, libérant le composé parent actif comme cela a été montré pour l'E2 et l'EE2.	Panter et al. (1999) Ternes et al. (1998) D'Ascenzo et al (2003)
L'élimination varie de 7 à 8% pour la carbamazépine, jusqu'à 81% pour l'aspirine, 96% pour le propranolol et 99% pour l'acide salicylique.	Clara et al. (2004) Heberer (2002)
Les taux moyens d'élimination, sont de pour le diclofénac 26% et de 81% pour le naproxène.	Lindqvist et al. (2005)
Les produits opaques aux rayons X (diatrizoate, iopamidol, iopromide, ioméprol) ne sont pas significativement éliminés.	Ternes et Hirsch (2000)
L'anti-estrogène tamoxifène n'est pas éliminé dans les STEP.	Roberts et Thomas (2005)
L'ibuprofène, rapidement décarboxylé va être principalement transformé en CO ₂ .	Stamatelatos et al. (2003)
Les tétracyclines rapidement précipitées sous forme de complexe avec des cations tels que le calcium et le magnésium s'accumulent dans les boues ou les sédiments.	Beausse (2004)
Les fluoroquinolones comme la ciprofloxacine, la norfloxacine et l'ofloxacine ont été retrouvées à des concentrations de 0,06-3,00 µg/g de matière sèche.	Beausse (2004)
Les médicaments acides comme l'ibuprofène, l'aspirine et leurs métabolites respectifs sont presque totalement éliminés durant le traitement d'épuration.	Ternes et al. (1998)
Les produits radiopharmaceutiques contenant de l'iode 131 et du technétium 99m sont fréquemment détectés dans les STEP.	Adam et al. (2006)
Les sulfonamides sont incomplètement dégradés.	Richter et al. (2007)
Le sulfaméthoxyypyridazine résiste plus de 30 h à la biodégradation dans les STEP.	García-Galan (2012) Khaleel et al. (2013)

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Les STEP ne permettent pas une élimination complète des produits pharmaceutiques comme le montre le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Données de présence des substances médicamenteuses dans les effluents des stations d'épurations.

Composé	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées (µg/L)	
		Concentration	Source
Carbamazépine	Antidépresseur	6,5	Thernes et al. (1998)
Diazépam		4,6	Boyd et al. (2003)
Caféine		1,5	Boyd et al. (2003)
Bézafibrate	Hypolipémiant	1,6	Thernes et al. (1998)
Gemfibrozil		0,2	Thernes et al. (1998)
Ac. Chlofidrique		0,1	Stumpf et al. (1996)
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,3	Bound et Voulvoulis (2006)
Propanolol	Bêtabloquant	22,0	Thernes et al. (1998)
Métoprolol		11,0	Thernes et al. (1998)
Iopromide	Agent de contraste	15,0	Sacher et al. (2005)
Iopamidole		29,0	Sacher et al. (2005)
Aspirine	Anti-inflammatoire	54,0	Thernes et al. (1998)
Paracétamol		6,0	Kolpin et al. (2004)
Naproxène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	2,6	Thernes et al. (1998)
Kétoprofène		0,4	Thernes et al. (1998)
Indométhacine		0,6	Thernes et al. (1998)
Ibuprofène		4,6	Thernes et al. (1998)
Diclofénac		2,5	Buser et Müller (1998)

3.2.2. Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables des rejets des produits radiopharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5- fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine. Ces composés sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation. L'augmentation de l'incidence des

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

cancers ne fera qu'amplifier leur présence dans l'environnement avec des risques pour le système immunitaire et génétique de la faune et de la flore. Comme le prédisent Castegnaro et Hansel (2006), des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitaliers universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng/L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng/L pour le platine (Pillon et al., 2005). Des fluoroquinolones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5 à 100 µg/L (Hartmann et al, 1998).

3.2.3. Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones. Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture (Bouvier et al., 2010) ou en traitement des animaux d'élevage (bovidés, caprins, chevaux, porcs, volailles, ...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez longues mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules (Pierini et al. 2004). Les RM contenues dans les déjections rejoignent en partie les eaux souterraines en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et de celles des sols. Dans ces effluents, Carlson et al. (2004) ont trouvé dans le cas des tétracyclines des concentrations pouvant aller jusqu'à plusieurs milligrammes par gramme de lisier de porcs ou de moutons.

Pour les animaux de compagnie, les RM suivent la destination des déjections de ces animaux : déchets ménagers, eaux de lavage des rues...

3.2.4. Les rejets d'origine industrielle

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires.

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement (Besse, 2010). Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et de diméthylaminophénazone (jusqu'à 95 µg/L). De même, des rejets de 45 kg/jour de diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production (Ternes et al., 2001).

3.3. Consommation et devenir des médicaments dans l'environnement

Le médicament est défini de la manière suivante : « On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier des fonctions organiques » (Touitou, 2003)

Ce sont les pays les plus industrialisés avec le niveau de vie le plus élevé qui consomment le plus de médicaments. Ainsi 80 % de cette consommation mondiale, et donc des sources de contamination, concernent l'Europe (L'Allemagne avec 27 668 M\$ et la France avec 25 630 M\$), l'Amérique du Nord (les États-Unis avec 197 802 M\$) et le Japon (56 675 M\$). Ces médicaments concernent aussi bien les usages vétérinaires qu'humain. Les statistiques étant données en valeur monétaire, les données quantitatives font souvent défaut ce qui gêne les études d'évaluation des risques (Haguenoer, 2010).

La biodégradation intervenant dans le milieu naturel s'exerce de manière plus faible que celle qui a lieu dans les STEP. On note dans les eaux de rivière une biodégradation plus importante qu'une photo dégradation pour certaines molécules comme le kétoprofène, le propranolol, le gemfibrozil et l'ibuprofène (Togola, 2006). La dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte. Les réactions de photodégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés comme le naproxène et le diclofénac (Lin et Reinhard, 2005) produisant des composés parfois plus toxiques que la molécule mère (Isidori et al., 2005). Lam et Mabury(2005) ont mis en évidence des photoproduits issus de la défluorination de la fluoxétine par photodégradation. La carbamazépine semble être très faiblement dégradée dans le milieu naturel selon Andreozzi et al. (2003). Néanmoins, certaines molécules persistent dans l'environnement (tableau 3.3).

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Tableau 3.3 : Données de présence des substances médicamenteuse dans les eaux de rivières.

Composé	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées (µg/L)	
Carbamazépine	Antidépresseur	1,10	Thernes et al. (1998)
Diazépam		0,06	Boyd et al. (2003)
Caféine		0,05	Boyd et al. (2003)
Bézafibrate	Hypolipémiant	3,10	Thernes et al. (1998)
Gemfibrozil		0,51	Thernes et al. (1998)
Ac. Chlofidrique		0,55	Stumpf et al. (1996)
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,19	Bound et Voulvoulis (2006)
Propanolol	Bêtabloquant	0,59	Thernes et al. (1998)
Métoprolol		22,00	Thernes et al. (1998)
Iopromide	Agent de contraste	0,09	Sacher et al. (2005)
Iopamidole		0,18	Sacher et al. (2005)
Aspirine	Anti-inflammatoire	4,10	Thernes et al. (1998)
Paracétamol		0,11	Kolpin et al. (2004)
Naproxène	Anti-inflammatoire non stéroïdien	0,39	Thernes et al. (1998)
Kétoprofène		0,12	Thernes et al. (1998)
Indométhacine		0,20	Thernes et al. (1998)
Ibuprofène		0,53	Thernes et al. (1998)
Diclofénac		1,20	Buser et Müller (1998)
Erythromycine		Antibiotiques	0,10-1,70
Triméthoprim	0,013-0,300		Kolpin et al. (2002)
sulfaméthoxazole	0,15		Kolpin et al. (2004)
Chlorotétracycline	0,42		Kolpin et al. (2004)
Anxiolytique	0,02		Kolpin et al. (2004)

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

3.4. Les antibiotiques

Les antibiotiques sont des substances d'origine naturelle (élaborées par des champignons), ou des molécules obtenues par synthèse qui ont le pouvoir de s'opposer à la multiplication des germes microbiens. Leur action s'exerce de deux façons (Ekorezock, 2006) :

- en inhibant leur multiplication : c'est l'action bactériostatique,
- en les détruisant : c'est l'action bactéricide.

Les antibiotiques forment un des plus importants groupes de médicaments à cause de leur niveau de consommation, de leur fréquence de détection dans les milieux aquatiques et de leur action spécifique sur les bactéries, notamment celle potentiellement néfaste qu'ils peuvent avoir sur les bactéries mises en œuvre dans les systèmes de traitement biologique des eaux résiduaires urbaines. Globalement, la charge en antibiotiques est faible dans les eaux usées urbaines mais elle est forte dans les effluents des hôpitaux. Les rendements d'élimination sont, quant à eux très variables, allant de 0 % pour le nitrothiazole à 95 % pour la tétracycline (Alighardashi et al. , 2008).

3.4.1. Classification des antibiotiques

Il existe plusieurs familles d'antibiotiques qui se différencient par leur mode d'emploi, leur fréquence d'utilisation, leurs contre-indications et leurs effets indésirables (tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Classification des antibiotiques (Vidal, 2017).

Classification	Quelques principes actifs
Bêta-lactamines	Les pénicillines type G et de type A (amoxicilline) ; les céphalosporines, les carbapénèmes
Aminosides	Spectinomycine
Macrolides	Erythromycine, tilmicosine phosphate, tylosine phosphate
Quinolones	Enrofloxacin, Acide Oxolinique, fluméquine
Lincosamides	Clindamycine, Lincomycine, Pirlimycine
Acide fucidique	Fucidine
Sulfamides	Sulfachloropyridazine, Sulfadiméthoxine, Sulfathiazole
Cyclines	Tétracyclines, Chlorotétracycline, Doxycycline, Oxytétracycline

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

3.4.2. Antibiotiques dans l'environnement

Au cours des 20 dernières années, l'amélioration des capacités analytiques a permis la détection de résidus d'antibiotiques dans pratiquement tous les habitats naturels (Bell et al., 2013 ; Kümmerer, 2009a ; Thiele-Bruhn, 2003). De nombreuses études font état d'un inventaire des gènes de résistance aux antibiotiques (Nesme et al., 2014) et de nombreuses autres traitent des bactéries présentes dans les environnements aquatiques (Kümmerer, 2009b) ou dans les sols (Gatica et Cytryn, 2013). La résistance des espèces bactériennes utilisées comme indicateurs fécaux a également été souvent étudiée (Luczkiewicz et al., 2013 ; Servais et Passerat, 2009). Cependant, malgré la multitude d'études sur les antibiotiques dans l'environnement en général, relativement peu ont examiné l'impact des antibiotiques sur leurs effets sur les écosystèmes (Gu, 2014).

Les résidus d'antibiotiques rejetés dans l'environnement sans être transformés peuvent rester biologiquement actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ils peuvent se concentrer dans les chaînes alimentaires, comme c'est le cas de l'érythromycine. Ils peuvent influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit des eaux, des sols, des stations de traitement des eaux, ou des réseaux de distribution d'eau potable. Des bactéries antibiorésistantes ont été mises en évidence autour d'établissements d'élevage, de fermes, de cliniques. Ce phénomène concerne toutes les eaux y compris les eaux embouteillées. Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme, les exemples étant assez nombreux. Des phénomènes d'hépatotoxicité et de génotoxicité se sont exercés sur diverses espèces : poissons, micro-algues, crustacés, la cible variant avec l'antibiotique. Sur les écosystèmes terrestres, les antibiotiques peuvent aussi affecter la qualité des sols en perturbant la communauté bactérienne ou en créant des résistances parmi les bactéries environnementales en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et les purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux (Haguenoer, 2010).

3.4.3. Les Tétracyclines

Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline (Halling-Sorensen et al., 2002). Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication (BIAM, 2001).

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlorotétracycline sont administrés aux animaux d'élevage pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails (ACIA, 2006). L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes et fongiques affectant les végétaux et les cultures céréalières (USEPA, 1998). En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des ulcères, des furoncles et des maladies infectieuses affectant les poissons (maladies des eaux froides et de la bouche rouge) (ACIA, 2006). Les données sur la consommation annuelle des tétracyclines à des fins humaines et vétérinaires demeurent fragmentaires. Les données disponibles pour divers pays indiquent une consommation totale de tétracyclines variant entre 1 et 2575 tonnes annuellement (Thiele-Bruhn, 2003 ; Esac, 2005). Selon Sanderson et al. (2005), 60 % des antibiotiques utilisés en 1997 pour la médecine animale en Europe étaient des tétracyclines. En 2001, plus de 2500 tonnes de tétracyclines ont été utilisées en Europe pour des soins vétérinaires (Halling-Sorensen, 2002).

3.5.Molécule d'oxytétracycline

L'oxytétracycline est une molécule appartenant à la classe des tétracyclines, qui doivent leur nom à leur structure tétracyclique : noyau naphtacéne-carboxamide.

La 1ère tétracycline fut l'Auréomycine, élaborée par des champignons Actinomycètes : Streptomycesauréofaciens et doit son nom au fait qu'à un certain stade de son développement, le champignon donne naissance à un pigment jaune d'or.

On peut distinguer les tétracyclines (Ekorezock, 2006) :

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

L'oxytétracycline (figure 3.2) se caractérise par :

- Un squelette de base dérivé du naphthalène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

- Une structure très oxygénée comportant notamment :
 - ✓ Un noyau phénol,
 - ✓ Un enchainement β -dicétophénolique, structure à double 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.

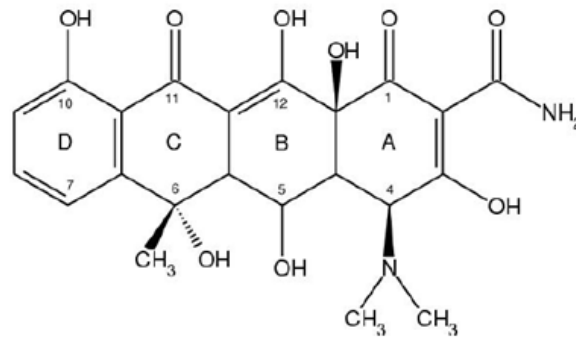


Figure 3.2 : Structure de la molécule d'oxytétracycline.

De formule chimique (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacene-2-carboxamide, elle est commercialisée 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 .

3.5.1. Propriétés physiques et chimiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune de masse molaire 460,4 g/mole 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 insoluble dans les solvants organiques.

La présence de plusieurs carbones asymétriques confère à l'oxytétracycline une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/L (Delépé, 2003).

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

a. Propriétés chimiques

a.1. Caractère acido-basique

La présence d'un groupement diméthylamine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pKa à 3,3 (fonction énolique, carboxamide et cétone du cycle A), à 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et à 9,1 (groupement diméthylamine). En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Le 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 (Delépé, 2003).

a.2. Propriétés chélatrices

L'enchaînement β -dicétophénolique en positions 11 et 12 ainsi que le groupe énoicarboxamide 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, 1953; 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). Elles expliquent également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les Mammifères.

La figure 3.3 résume les différentes propriétés chimiques de l'oxytétracycline.

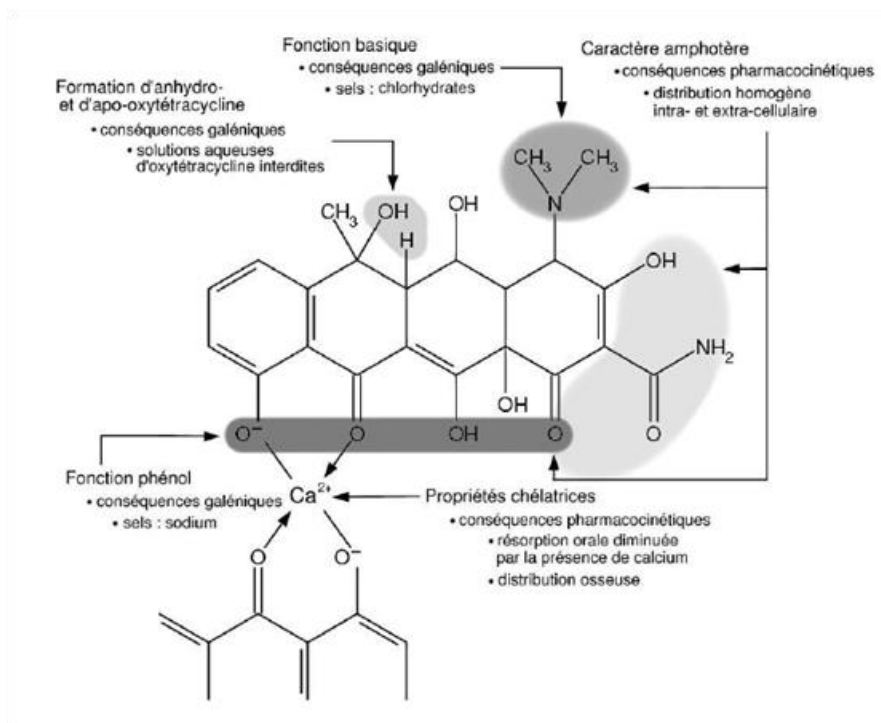


Figure 3.3 : Réactivité chimique de l'oxytétracycline.

b. Activité antibactérienne

b.1. Spectres d'activité

L'oxytétracycline possède un spectre d'activité large étendu des bactéries à Gram positif à celles à Gram négatif. La molécule est également active sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les rickettsies, les chlamydiae et les leptospires. Elle possède enfin une activité sur les amibes, les coccidies ainsi que sur les histomonas. Par ailleurs, l'activité antibactérienne de l'oxytétracycline contre l'aeromonassalmonicida, la vibriosalmonicida, la vibrioanguillarum et la yersinia ruckeri est, in vitro, deux à huit fois plus faible à 4 °C qu'à 15 °C (Martinsen et al., 1992).

b.2. Relation structure activité

Le pharmacophore des tétracyclines est composé de l'enchaînement à plat des quatre cycles à six chaînons, de la configuration stéréochimique α des carbones 4a et 12a (jonction des cycles A et B), de la fonction diméthylamine en position 4 et de la conservation de l'enchaînement dicéto-énolique (carbones 11, 12 et 12a) à proximité du cycle phénolique D. 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

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

pharmacocinétiques tant que l'enchaînement céto-énolique 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).

b.3. Mécanisme d'action d'oxytétracycline

Il est aujourd'hui largement reconnu que les tétracyclines inhibent la synthèse protéique bactérienne en empêchant l'association de l'aminocyl-ARNt avec le ribosome bactérien (Chopra et al., 1992). 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 3.4).

L'oxytétracycline, sous la forme de complexes cationiques, traverse la membrane externe des bactéries à Gram négatif. Le complexe cation métallique-oxytétracycline est attiré à travers la membrane externe par le potentiel de Donnan. Il s'accumule ensuite dans le périplasma où il est probablement dissocié pour libérer de l'oxytétracycline non ionisée, molécule faiblement lipophile capable de diffuser à travers la bicouche lipidique de la membrane cytoplasmique (Chopra et Roberts, 2001).

De la même façon, la forme non ionisée lipophile est probablement l'espèce transférée à travers la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram positif. Le passage des tétracyclines à travers la membrane cytoplasmique est actif et dépendant de la différence de pH entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. En fait, il est probable que l'espèce active de l'antibactérien qui se fixe au ribosome soit le complexe métallique d'oxytétracycline. La liaison de l'oxytétracycline avec le ribosome est réversible, ce qui explique l'effet bactériostatique de cet antibiotique (Chopra et al., 1992).

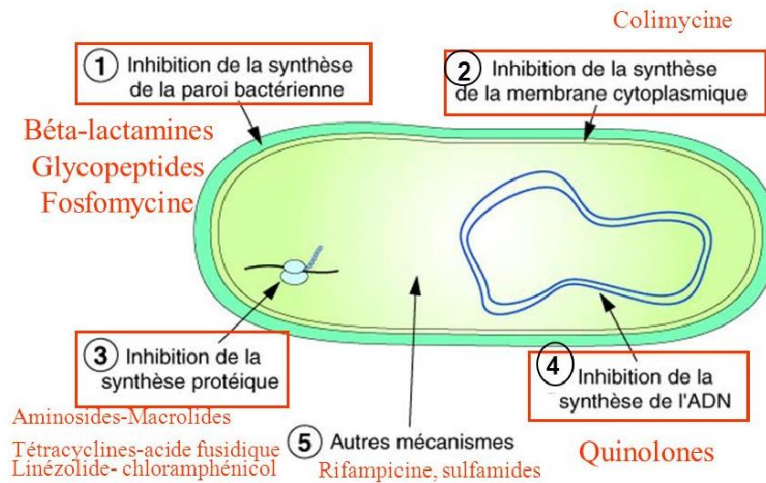


Figure 3.4 : Mécanismes de résistance liés au mode d'action de l'antibiotique.

3.5.2. Présence, toxicité et persistance

L'oxytétracycline est consommé en quantités importantes à échelle mondiale et rejeté dans l'environnement notamment aquatique via diverses voies de transfert. De ce fait, des rejets sont possibles à chaque étape du cycle de vie de ce médicament, de sa fabrication à son élimination comme déchet.

Selon Allaire (2003), les rejets des usines de fabrication de médicaments représentent une part relativement infime dans les rejets totaux des antibiotiques dans l'environnement ; moins de 1% des quantités mises en œuvre Aumonier (2003). En revanche, les rejets issus de leur utilisation en médecine humaine et vétérinaire représenteraient des voies majeures d'entrée dans l'environnement (Allaire, 2003).

Les antibiotiques entrent dans les systèmes d'assainissement, ils passent ensuite dans les stations d'épuration urbaines via les eaux usées brutes puis, les eaux traitées sont rejetées aux milieux récepteurs (eaux de surface en général). Quelques études (Brown, 2004 ; McArdeil et al., 2003 ; Ternes et al, 2003) tendent à montrer que les antibiotiques ne sont pas complètement éliminés des effluents liquides urbains. Les eaux de surface peuvent ainsi être contaminées par des antibiotiques. Les boues de stations d'épuration, pouvant concentrer ces molécules, peuvent être valorisées en agriculture et ainsi contaminer les sols. Les eaux souterraines peuvent être exposées

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

à des antibiotiques par infiltrations et ruissellements à partir de ces sols et des eaux de surface. Le tableau 3.5 met en relief cette présence dans les différents écosystèmes.

Tableau 3.5 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.

Médicament	Localisation	Concentrations dans l'environnement		Références
		Minimale	Maximale	
Oxytétracycline	Eau de surface (USA)	< 0,10 µg/L	0,34 µg/L	Kolpin et al. (2002)
	Sédiments (aquaculture)	0,1 mg/kg	11 mg/kg	Halling-Sorensen et al. (1998)
	Sédiments (aquaculture)	0,1 mg/kg	4,9 mg/kg	
	Sédiments	0,1 mg/kg	285 mg/kg	
	Sol agricole	-----	< 0,01 mg/kg	Hamscheret al. (2004)
	Sédiments organiques	10,9 mg/kg	285 mg/kg	Thiele-Bruhn (2003)
	Sol	2,5 mg/kg	50 mg/kg	
	Sédiments (aquaculture)	200 mg/kg		Hektoenet al. (1995)

La molécule d'oxytétracycline, en solution aqueuse, est susceptible de subir une dégradation rapide. Elle peut donner naissance à la 4-épi-oxytétracycline par suite d'une réaction d'épimérisation à pH compris entre 2 et 6 (MacCormick et al., 1957). Elle peut aussi subir une déshydratation en milieu acide. L'anhydro-oxytétracycline ainsi formée est instable et facilement transformée en α - et β -apo-oxytétracycline (Khan et al., 1987 ; Khan et al., 1992). La dégradation de l'oxytétracycline est d'autant plus rapide que la lumière naturelle ou artificielle est intense, et que la température est élevée. Des études ont montré que l'oxytétracycline est dégradée très rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle. La dégradation totale est obtenue en moins de 9j mais la cinétique de dégradation n'a cependant pas été étudiée (Lunestad et al., 1995). Une étude récente montre que l'oxytétracycline est détectée dans l'eau d'une pisciculture uniquement pendant la période d'administration de l'antibiotique (Dépélée, 2003).

Le tableau 3.6 présente les demi-vies de l'oxytétracycline dans les différents compartiments de l'environnement.

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Tableau 3.6 : Demi-vies d'Oxytétracycline dans l'environnement (USEPA, 2000)

Milieu	Demi-vie
Atmosphère	0,5 heure
Eau douce	60 jours
Sols	120 jours
Sédiments	540 jours

Le traitement de l'eau par les stations d'épuration a une efficacité limitée sur les antibiotiques. En effet, l'adsorption sur les boues activées est un phénomène faisant intervenir principalement des interactions hydrophobes qui sont limitées pour des molécules polaires comme l'oxytétracycline (Hirsch et al., 1999). Les boues de stations d'épuration peuvent également être épandues sur les champs. Les antibiotiques contenus dans ces boues subissent donc le même sort que ceux contenus dans le lisier.

Les données concernant la létalité des antibiotiques tétracyclines sur les organismes aquatiques et terrestres sont plutôt rares (tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Toxicité de l'oxytétracycline chez divers organismes.

Organismes	Toxicité	Durée des tests	Effets observés	Références
Daphnia magna	CE ₅₀ = 46,2 mg/L	48 heures	Inhibition de la mobilité	Carlsson et al. (2005)
Phaseolus vulgaris	(Eau d'arrosage) CL ₁₀₀ = 160 mg/L CE ₅₀ < 160 mg/L	Non spécifiée	Mortalité Réduction de la biomasse	Halling-Sorensen et al. (1998)
Raphanus sativus	(Eau d'arrosage) CE ₅₀ < 160 mg/L		Stimulation de la croissance	
Panaeus tetiferus	CL ₅₀ > 5 mg/L	24 heures	Mortalité	Webb (2001)
Morone saxatilis	CL ₅₀ > 62,5 mg/L	96 heures		
Salvelinus namaycush	CL ₅₀ < 200 mg/L	96 heures		

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Microsystisaeruginosa	CE ₅₀ =0,207mg/L	Non spécifiée	Non spécifiés	
Selenastrumcapricornutum	CE ₅₀ = 5mg/L			
Rhodomonas salina	CE ₅₀ = 1,7mg/L			
Enchytraeuscripticus	CE ₅₀ = 4420 mg/kg CME0=5000mg/kg CSEO =3000mg/kg	21 jours	Inhibition de la reproduction	Baguer et al. (2000)
Aporrectodeacaliginosa et Folsomiafimetaria	CE ₅₀ > 5000 mg/kg CME0>5000mg/kg CSEO=5000mg/kg			
Selenastrumcapricornutum	CE ₅₀ = 0,342 mg/L CSEO=0,183 mg/L	21 jours	Inhibition de la croissance	Eguchi et al. (2004)
Chlorella vulgaris	CE ₅₀ = 7,05mg/L CSEO = 3,58mg/L	21 jours		Carlsson et al. (2005)
Lemma minor	CE ₅₀ = 4,92mg/L	7 jours		De Liguoro et al. (2003)
Bactéries non spécifiées (eau)	CE ₅₀ = 0,14mg/L	5 jours		Thiele-Bruhn (2003)
Bactéries non spécifiées (sol)	CME0=0,81mg/kg	Non spécifiée		Halling-Sorensen et al. (2002)
Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE ₅₀ =0,08mg/L			

Avec

CL₅₀ : Concentration létale causant la mortalité de 50 % des individus testés (mg/L),

CL₁₀₀ : Concentration létale causant la mortalité de 100 % des individus testés (mg/L),

CE₅₀ : Concentration avec effet sur 50% des individus testés (mg/L),

CME0 : Concentration minimale avec effet observé (mg/kg),

CSEO : Concentration sans effet observé (mg/L).

Le tableau 3.7 montre que la crevette ligubam du Nord (*Panaeussetiferus*) est l'espèce aquatique la plus sensible aux tétracyclines. La CL₅₀ est supérieure à 5mg/L après 24 heures d'exposition de cette espèce pour l'oxytétracycline (Webb, 2001). Une CL₅₀ de 220 mg/L a été déterminée pour l'omble de lac (*Salvelinusnamaycush*) exposé à la tétracycline pendant 96 heures (Webb, 2001).

Chapitre 3 : Les effluents pharmaceutiques

Une CL_{50} inférieure à 200 mg/L a été observée pour l'oxytétracycline chez cette même espèce (Webb, 2001).

Parmi les espèces terrestres, des concentrations létales d'oxytétracycline et de chlorotétracycline ont été déterminées pour le haricot commun (*Phaseolus vulgaris*); leurs CL_{100} sont de 160 mg/L dans l'eau d'arrosage (Halling-Sorensen et al, 1998).

Tel qu'indiqué dans le tableau 3.7, la lentille mineure (*Lemnaminor*) semble être l'espèce aquatique la plus sensible à la tétracycline avec des concentrations sublétales de 1 et 10 μ g/L (Backhaus et Grimme, 1999 ; Pamonti et al., 2004). Une réduction de la biosynthèse des protéines a été observée chez la bactérie *Vibrio fisheri* traitée avec 25 μ g/L de tétracycline (Backhaus et Grimme, 1999). Des effets toxiques sublétaux pour la tétracycline ont aussi été mesurés à des concentrations variant entre 25 μ g/L et 29,4 mg/L chez d'autres espèces aquatiques (Pépin, 2006).

Des bactéries terrestres et aquatiques non spécifiées sont également des organismes sensibles aux tétracyclines. Des CE_{50} de 0,08 et 0,14 mg/L ont été mesurées chez des bactéries aquatiques à la suite d'expositions à l'oxytétracycline pendant une période indéterminée. Des CE_{50} de 0,03 et 0,05 mg/L de chlorotétracycline ont aussi été respectivement mesurées pour des bactéries présentes dans des boues municipales (durée non spécifiée) et pour l'algue d'eau douce *Microcystisaeruginosa* (durée de 3 jours).

L'inhibition de la croissance de certaines bactéries de sol non spécifiées a été observée à des CMEO des concentrations de tétracycline variant entre 1 et 10 μ g/L dans l'eau d'arrosage des sols (Thiele-Bruhn, 2003). Ce même effet a été constaté chez d'autres bactéries de sol exposées à des concentrations d'oxytétracycline variant entre 0,81 et 0,93 mg/kg de sol (Thiele-Bruhn, 2003).

Des effets toxiques ont été observés chez des vers de terre *Enchytraeus crypticus* et *Aporrectodea coliginosa* et chez le collembole *Folsomia fimetaria* exposés à des concentrations supérieures à 4420 mg d'oxytétracycline par kg de sol pendant 21 jours (Bagner et al., 2000). Une réduction de la biomasse a été remarquée chez le haricot commun (*Phaseolus vulgaris*) exposé pendant un temps indéterminé à la chlorotétracycline ; cet effet est survenu à une CMEO de 10 mg/L de cette substance dans l'eau d'arrosage (Thiele-Bruhn, 2003).

Partie 2 :
Résultats
expérimentaux

Chapitre 4 :
Activation et caractérisation
des écorces d'oranges

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4. Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4.1. Préparation de l'adsorbant

Les écorces d'oranges, utilisées dans notre étude, sont obtenues à partir de plusieurs sources, notamment les déchets ménagers et les déchets des cafeterias qui préparent le jus d'orange naturel. Ces écorces ont été séchées pour éviter les moisissures avant d'être traitées.

a. Lavage

Cette étape consiste à immerger les écorces d'oranges dans l'eau du robinet plusieurs fois jusqu'au moment où l'eau en contact avec ces écorces devient claire. Cette action consiste à enlever la grande partie des impuretés. De nombreux lavages à l'eau distillée s'en sont suivis.

b. Séchage

Les écorces d'oranges ainsi lavées sont par la suite séchées à l'air libre pendant quelques jours puis à l'étuve sous une température de 45°C (figure 4.1).



Figure 4.1 : Les écorces d'oranges après séchage.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

c. Broyage et tamisage

Le broyage répétitif a été effectué avec un moulin à café (Moulinex). Après broyage, la poudre a été tamisée manuellement de manière à obtenir une granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (figure 4.2).



(a)



(b)

Figure 4.2 : Ecorces d'oranges après broyage (a) et Ecorces d'oranges après tamisage (b).

d. Activation physique des écorces d'oranges

L'activation des écorces d'oranges a été faite par calcination dans le but d'améliorer leurs propriétés d'adsorption. Pour ce faire, les écorces d'oranges broyées ($100\mu\text{m}$) ont été calcinées dans un four régulé sous une température de 800°C pendant 150 minutes pour obtenir un charbon. Le résultat de calcination n'a pas été satisfaisant, car on avait une très grande perte de masse de l'échantillon. Donc comme deuxième approche on a utilisé une température de 500°C pendant une heure de calcination, et ça a donné un meilleur résultat (figure 4.3) en optimisant le temps et le taux de cendres obtenu.



Figure 4.3 : Charbon d'écorces d'oranges.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4.2. Caractérisation de l'adsorbant

Plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées pour caractériser les écorces d'oranges à l'état naturel et à l'état activé.

4.2.1. Taux d'humidité

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

Le taux d'humidité est donné par la relation (4.1).

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

Avec

H : le taux d'humidité (%),

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

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

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4.1).

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

Taux d'humidité (%)	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
14,2940	3,5060

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

4.2.2. Masse volumique apparente

La mesure de cette caractéristique a été faite en utilisant une éprouvette graduée de 5 mL, qui a été remplie avec une masse m connue de matériau occupant un volume V donné. La masse volumique apparente ρ_{app} est calculée par le biais de l'équation (4.2).

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Le tableau 4.2 présente les valeurs obtenues.

Tableau 4.2 : Masse volumique apparente des écorces d'oranges.

Masse volumique apparente (g/cm ³)	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
0,4530	0,1818

La calcination des écorces d'oranges réduit notablement la masse volumique.

4.2.3. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle ρ a été déterminée en utilisant un pycnomètre de volume V_p de 5mL, dans lequel une masse connue m_0 d'écorces d'oranges a été introduite. Le vide dans le pycnomètre a été rempli avec du méthanol de masse volumique ρ_M égale à 0,792 g/cm³. Le méthanol a la propriété d'occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol m_M a été mesurée par pesée différentielle du pycnomètre avant et après remplissage.

La masse volumique réelle est alors donnée par la relation (4.3).

$$\rho = \frac{m_0}{V_p - V_M} = \frac{m_0}{V_p - \frac{m_M}{\rho_M}} \quad (4.3)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau (4.3).

Tableau 4.3 : Masse volumique réelle des écorces d'oranges.

Masse volumique réelle (g/cm ³)	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
1,2520	1,1520

On remarque que la masse volumique réelle des écorces d'oranges non calcinées est plus élevée que celle des écorces calcinées.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4.2.4. La porosité

La porosité externe est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux. C'est une grandeur physique, entre 0 et 1 ou en pourcentage entre 0 et 100%, qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat.

Pour déterminer la porosité des écorces d'oranges, nous avons utilisé une éprouvette graduée de 5mL que nous avons rempli avec une masse de matériau équivalente à un volume V_1 . Nous versons un volume V_2 de méthanol avec une burette jusqu'à saturation du vide et recouvrement total des écorces. La porosité est alors déterminée par la formule (4.4).

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} 100 \quad (4.4)$$

Les résultats obtenus pour les deux types des écorces sont regroupés dans le tableau (4.4).

Tableau 4.4 : Porosité des écorces d'oranges.

Porosité (%)	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
56	63

Contrairement au cas du taux d'humidité, l'activation physique des écorces d'oranges conduit à une augmentation de la porosité externe.

4.2.5. Teneur en cendres

La teneur en cendres a été évaluée par la détermination de la perte de masse, lors de la calcination. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie après calcination. Le résultat obtenu se trouve dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Teneur en cendres des écorces d'orange naturelles

Teneur en cendres (%)
10,56

Nous remarquons que la teneur en cendres est très basse (10,56 %), ça veut dire une très grande perte de masse, ce qui est un inconvénient de la calcination à une température de 500°C.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

4.2.6. Détermination de pH

La procédure adoptée pour mesurer ce paramètre selon la norme NSX 31-103 consiste à mettre en solution une masse de 5g d'adsorbant avec 50mL d'eau distillée. L'ensemble est mis ensuite sous agitation pendant 30 minutes pour avoir un équilibre entre les deux phases. Après une décantation de 3 heures, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, pH 210) et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : pH des écorces d'oranges.

pH	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
4,95	12,42

Après calcination, les écorces d'oranges présentent un caractère basique.

4.2.7. pH au point de charge nulle

Le point de charge nulle (ou Point of Zéro Charge, pH_{ZC} , en anglais) se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter. Si à la fois l'adsorbant et la molécule de polluant sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer (en partie) une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée (Franz et al., 2000 ; Canizares et al., 2006).

Le pH au point de charge nulle a été déterminé pour les écorces d'oranges naturelles et calcinées. La méthode utilisée est inspirée des travaux de Lopez-Ramon et al. (Lopez-Ramon et al., 1999). Des masses de 0,8 g d'écorces d'oranges sont mises en contact avec 50 mL solutions à 0,01 mole/L de NaCl dont le pH est compris entre 2 et 14,5. L'ajustement du pH s'est par ajout de NaOH ou de HCl. Les différents mélanges sont mis sous agitation continue pendant 48 heures à température ambiante. Après décantation, le pH a été mesuré.

Les figures 4.4 et 4.5 donnent l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour les deux natures d'écorces d'oranges.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

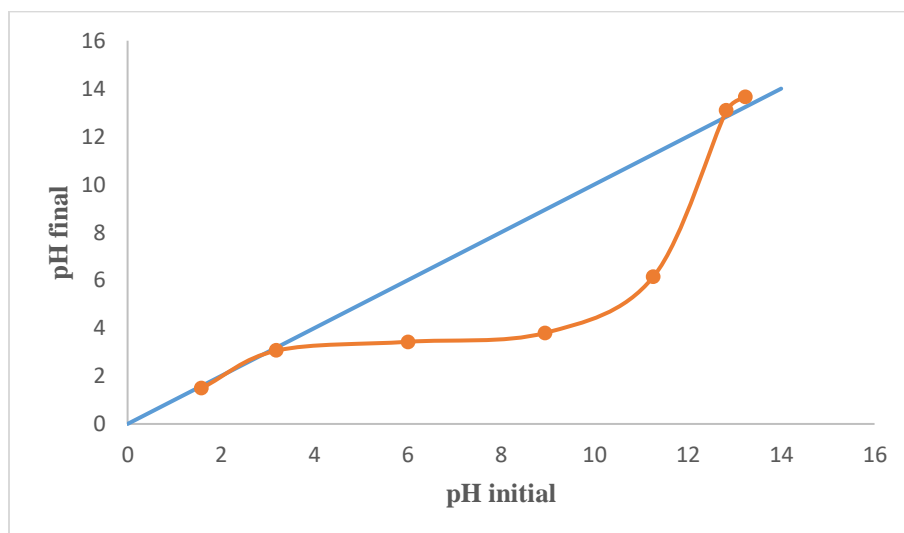


Figure 4.4 : pH au point de charge nulle des écorces d'oranges naturelles.

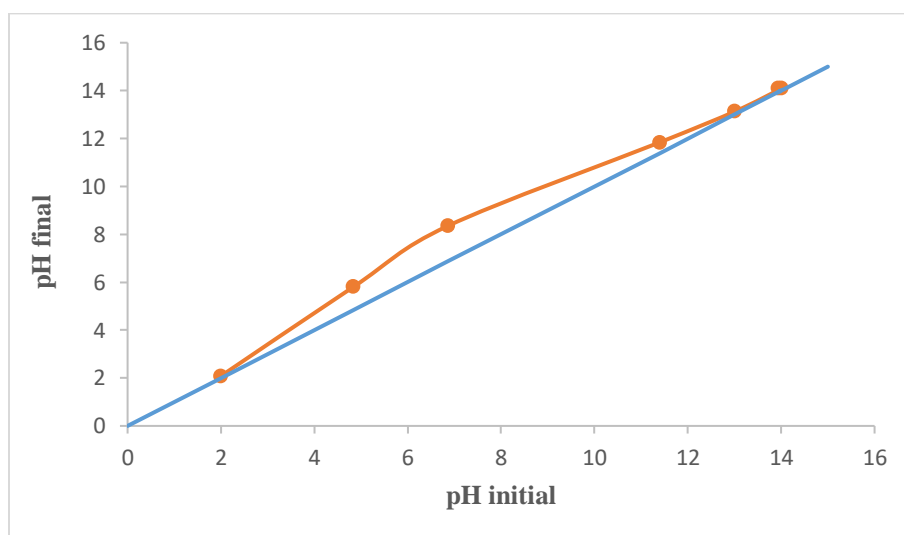


Figure 4.5 : pH au point de charge nulle des écorces d'oranges calcinées.

Les valeurs de pH au point de charge nulle sont présentées dans le tableau 4.7.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Tableau 4.7 : pH au point de charge nulle des écorces d'oranges naturelles et calcinées.

pH _{ZC}	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
3,19	14,00

Le pH au point de charge nulle est proche du pH d'équilibre en solution aqueuse.

4.2.8. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique désigne le rapport entre la surface réelle d'un objet et sa masse, parfois son volume apparent. On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse (m^2/g).

Lors de cette étude, cette caractéristique a été déterminée par adsorption du bleu de méthylène. La spectrométrie UV-visible a été utilisée pour déterminer les concentrations résiduelles en bleu de méthylène en solution.

a. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement. Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée. Le domaine de l'UV s'étale de 200-380 nm et le domaine du visible de 380 – 800 nm.

Considérons une radiation monochromatique (de longueur d'onde λ) incidente, d'intensité $I_0(\lambda)$. Cette radiation traverse une épaisseur L de solution du composé X de concentration C qui absorbe la lumière partiellement. L'intensité transmise est $I_t(\lambda) < I_0(\lambda)$, figure 4.6.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

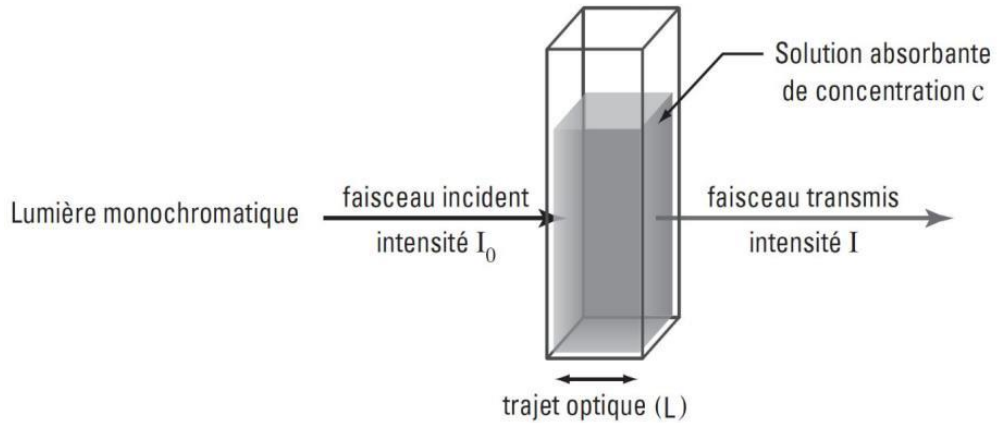


Figure 4.6 : Principe de la loi de Beer-Lambert.

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, la relation suivante, dite loi de Beer-Lambert, est vérifiée par la relation (4.5).

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot c \quad (4.5)$$

Avec

A : l'absorbance,

L : la longueur de la cellule (cm),

C: la concentration de substance absorbante (mg/L),

$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'absorption molaire qui est fonction de la nature de la substance, de la longueur d'onde de la lumière λ , de la nature du solvant et de la température T.

Pour augmenter la précision et limiter l'incertitude sur les mesures, il faut se placer à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption molaire de la substance est maximum. Dans le cas du bleu de méthylène, La longueur d'onde d'absorption maximale a été observée à 665 nm, figure 4.7.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

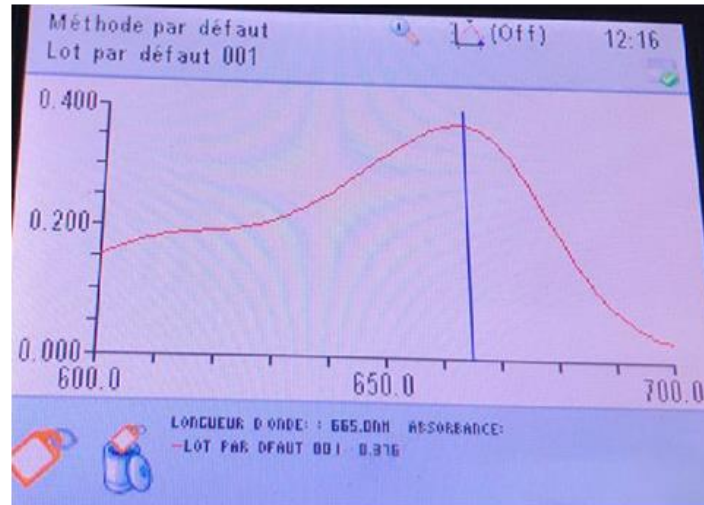


Figure 4.7 : Balayage spectral de la solution de bleu de méthylène.

La courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C), a été établie à une longueur d'onde de **665nm** pour une série de solutions de bleu de méthylène de concentrations allant de 0 à 12,5 mg/L, figure 4.8.

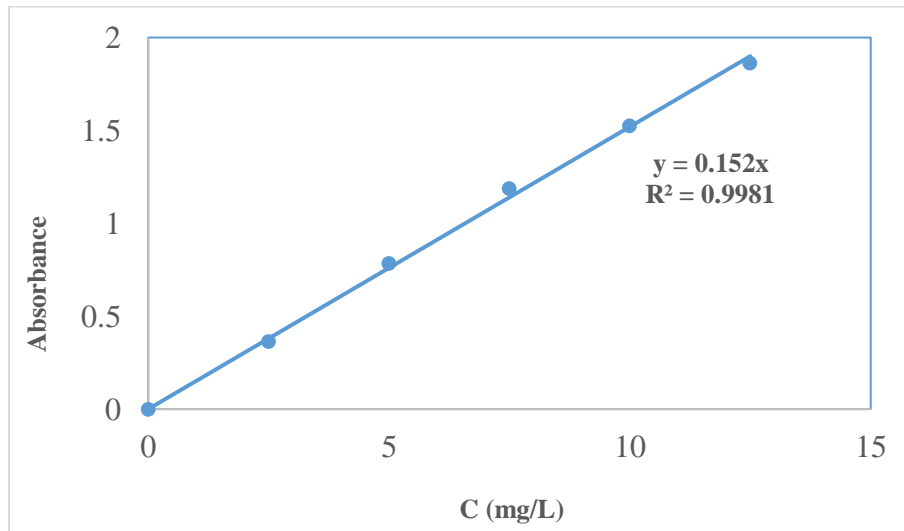


Figure 4.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

b. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Un volume de 100mL d'une solution de bleu de méthylène à une concentration de 50 mg/L est mis en contact avec une masse de 0,2g d'adsorbant. Les solutions adsorbat-adsorbant sont mises sous agitation continue pendant un temps bien déterminé. Les conditions opératoires sont reprises par le tableau 4.8.

Tableau4.8 : Conditions opératoires de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

Adsorbant	Ecorces d'oranges naturelles et calcinées
Adsorbat	Bleu de méthylène
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie (µm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	50
Volume de la solution de bleu de méthylène (mL)	100
Temps de contact (min)	1 à 120 min
Température (°C)	20±1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Après adsorption, les solutions décantées sont centrifugées et filtrées sur un filtre seringue (0,45µm) avant analyse avec par spectrophotométrie UV-visible. Les concentrations résiduelles sont obtenues à l'aide de la courbe d'étalonnage préalablement établie (figure 4.8).

La quantité de bleu de méthylène adsorbée est calculée par l'équation (4.6).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.6)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée à un temps t (mg/g),

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

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

V : le volume de la solution (mL),

m : la masse d'adsorbant (mg).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

L'évolution temporelle de la quantité adsorbée en bleu de méthylène par les écorces d'oranges naturelles et calcinées est représentée par la figure 4.9.

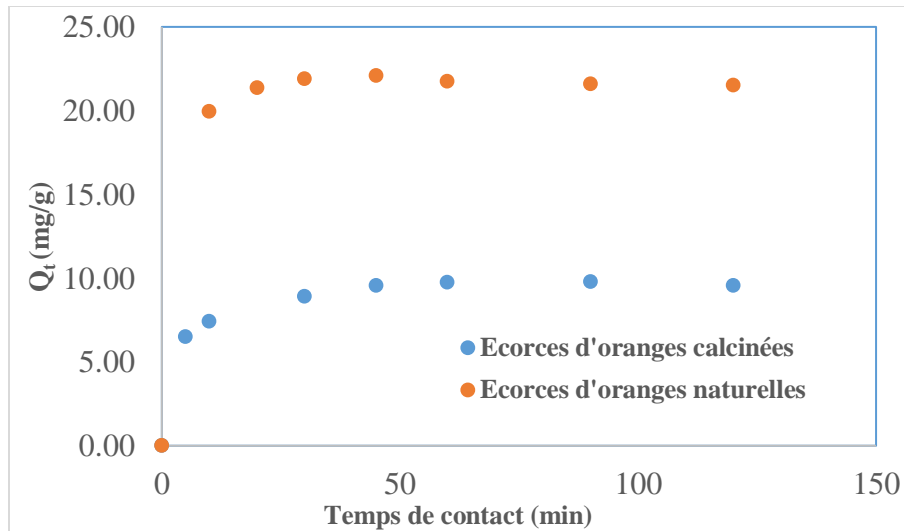


Figure 4.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles et calcinées ($m=0,2$ g ; $C_0=50$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=20^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min)

D'après la figure 4.9, nous remarquons que les deux cinétiques ont la même allure. L'équilibre est atteint au bout de 40 minutes. La quantité adsorbée par les écorces d'oranges naturelles est largement plus élevée que celle des écorces d'oranges calcinées, cela peut-être dû à l'effet Buvard de l'albédo vis à vis du bleu de méthylène.

c. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles et calcinées s'est basée sur deux modèles : le modèle du pseudo-premier ordre (équation 2.10) et le modèle du pseudo-second ordre (équation 2.12) en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Pour voir lequel des deux modèles décrit mieux les résultats expérimentaux obtenus.

Les résultats obtenus sont schématisés par les courbes de figures 4.10 et 4.11.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

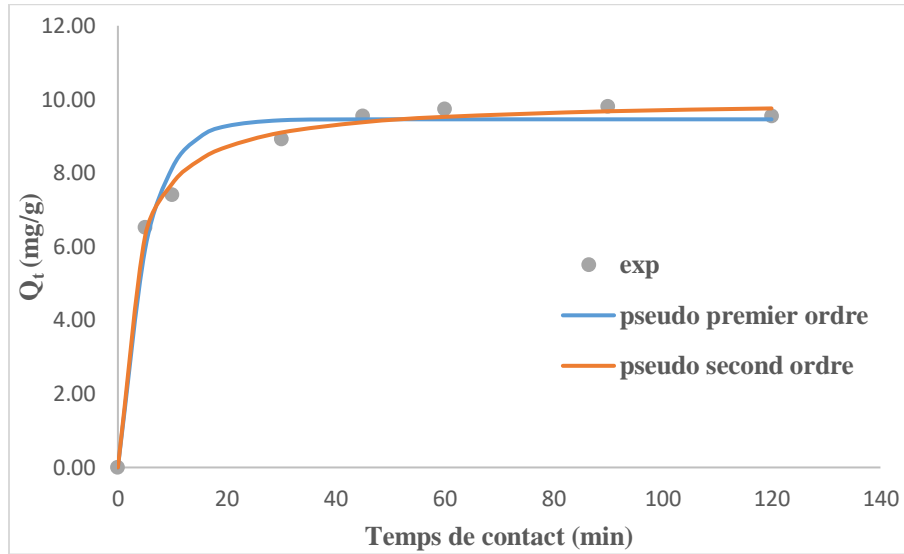


Figure 4.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges calcinées ($C_0=50$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

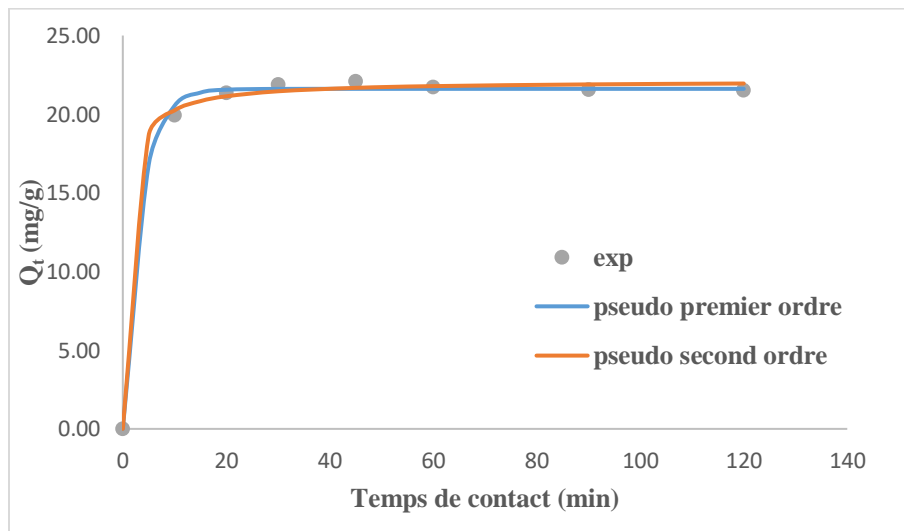


Figure 4.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($C_0=50$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 4.9.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Tableau 4.9 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.

Pseudo-premier ordre		
Absorbant	Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
k_1 (min⁻¹)	0,3000	0,1974
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	21,510	9,540
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	21,610	9,458
R^2	0,9981	0,9825
Pseudo-second ordre		
Adsorbant	Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
k_2 (g/mg/min)	0,0487	0,0339
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	21,510	9,540
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	22,120	9,994
R^2	0,9977	0,9952

En comparant les quantités adsorbées (expérimentales et calculées) à l'équilibre, le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui décrit au mieux la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux natures d'écorces d'oranges.

d. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène les écorces d'oranges

Les isothermes ont été obtenues sur la base des conditions opératoires suivantes (tableau 4.10).

Tableau 4.10 : Conditions opératoires de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.

Adsorbant	Ecorces d'oranges naturelles et calcinées
Adsorbat	Bleu de méthylène
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie (µm)	≤100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	5 à 300
Volume de la solution de bleu de méthylène (mL)	100
Temps de contact (min)	60 min
Température (°C)	20±1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Les deux isothermes obtenues sont schématisées par les figures 4.12 et 4.13.

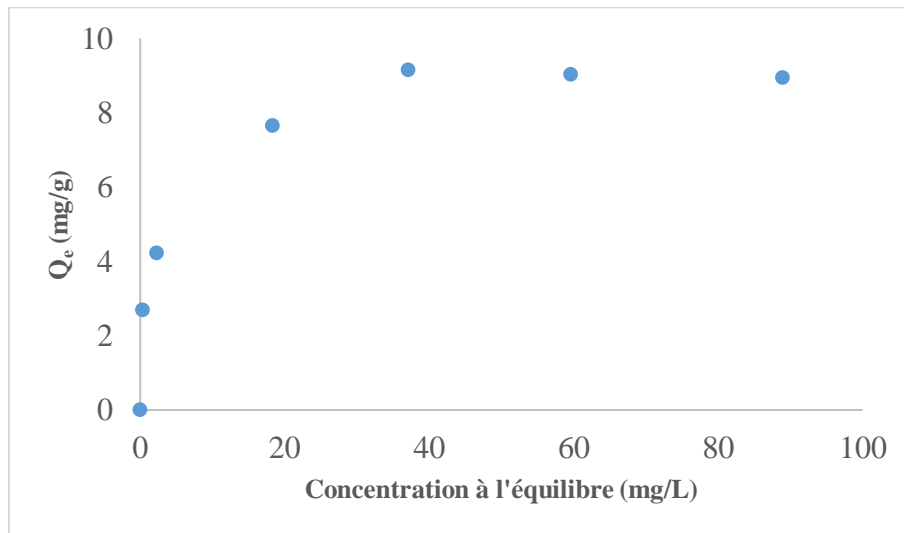


Figure 4.12 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2g$; temps de contact = 60min ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ C$; $w=500$ tr/min).

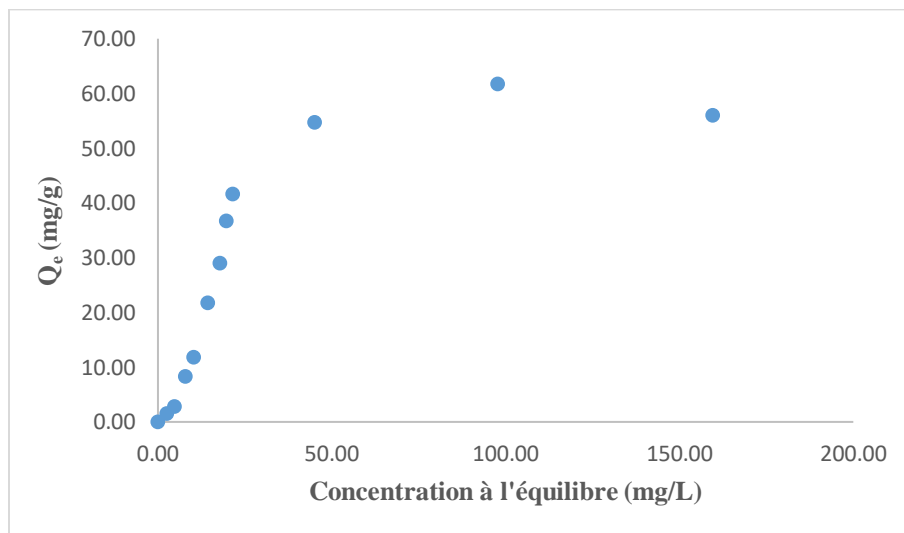


Figure 4.13 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2g$; temps de contact = 60min ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ C$; $w=500$ tr/min).

e. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans notre étude, nous avons choisi quatre modèles ; le modèle de Langmuir (équation 2.1), le modèle de Freundlich (équation 2.2) pour le charbon des écorces d'oranges (figure 4.14), les

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

modèles de Dubinin Raduschkevich (équation 2.6) et Sips (équation 2.5) pour les écorces d'oranges naturelles (figure 4.15).

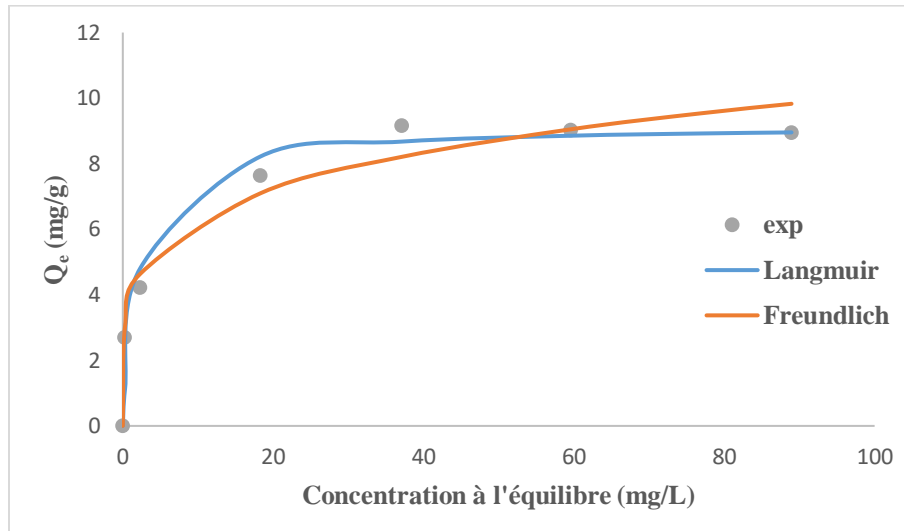


Figure 4.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2g$; temps de contact = 60min ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ C$; $w=500$ tr/min).

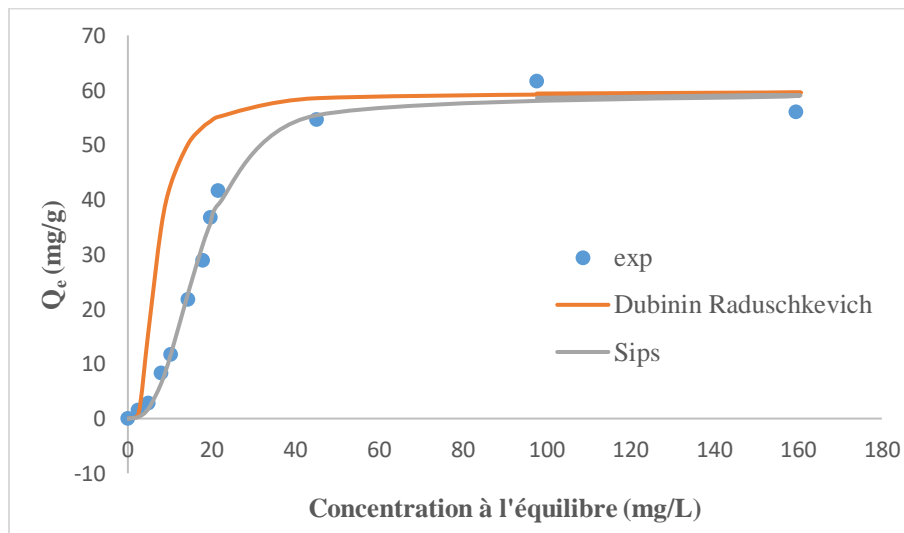


Figure 4.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2g$; temps de contact = 60min ; $V=100$ mL ; $T=20 \pm 1^\circ C$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Les paramètres des quatre modèles sont répertoriés dans les tableaux 4.11 et 4.12.

Tableau 4.11 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le charbon des écorces d'oranges.

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,cal}(\text{mg/g})$	9,165
$Q_{m,exp}(\text{mg/g})$	8,94
$k_L (\text{L/mg})$	0,4748
R^2	0,9495
Modèle de Freundlich	
$k_F(\text{mg/g})(\text{L/g}^{1/n})$	3,9
n	4,857
R^2	0,9662

Tableau 4.12 : Paramètres des isothermes de Sips et de Dubinin Raduschkevich pour les écorces d'oranges naturelles.

Modèle de Sips	
$Q_{m,cal}(\text{mg/g})$	59,04
$Q_{m,exp}(\text{mg/g})$	61,68
$a_s (\text{L.mg/L})$	0,000381
n_s	0,3594
R^2	0,9927
Modèle de Dubinin Raduschkevich	
$Q_{m,cal}(\text{mg/g})$	59,61
$Q_{m,exp}(\text{mg/g})$	61,68
$\beta (\text{mol}^2/\text{KJ}^2)$	4,892
R^2	0,9828

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des écorces d'oranges

Nous remarquons que les modèles de Langmuir et Sips sont les plus représentatifs pour les deux isothermes.

Connaissant la quantité adsorbée pour former une monocouche (Q_m), nous pouvons accéder à la valeur de la surface spécifique par le biais de la relation (4.7).

$$S_{BM} = Q_m \cdot N_A \cdot S \quad (4.7)$$

Avec

S_{BM} : la surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat (m^2/g),

Q_m : la quantité maximale adsorbée (mole/g),

N_A : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$),

S : l'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène (130 \AA^2), Hang et Brindley (1970).

Le calcul de la surface spécifique pour les deux natures d'écorces d'oranges conduit aux résultats du tableau 4.13.

Tableau 4.13 : Surface spécifique des deux natures d'écorces d'oranges.

Surface spécifique (m^2/g)	
Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
144,5	22,4

La calcination des écorces d'oranges sous une température de 500°C pendant une heure a réduit considérablement la surface spécifique. Celle-ci a certainement été modifiée par l'activation thermique à cette température.

Chapitre 5 :
Adsorption de
l'oxytétracycline sur
charbon d'écorces
d'oranges

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

5. Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

5.1. Introduction

L'objet de cette étude purement environnemental a pour buts d'une part de valoriser les déchets ménagers que sont les écorces d'oranges et d'autre part, d'étudier ses capacités sorptionnelles vis-à-vis d'un polluant pharmaceutique qui est l'oxytétracycline.

5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Après adsorption, les concentrations résiduelles d'oxytétracycline sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Cependant, une courbe d'étalonnage est nécessaire.

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'oxytétracycline s'est faite sur la base d'un balayage spectral entre 300nm et 400nm (figure 5.1).

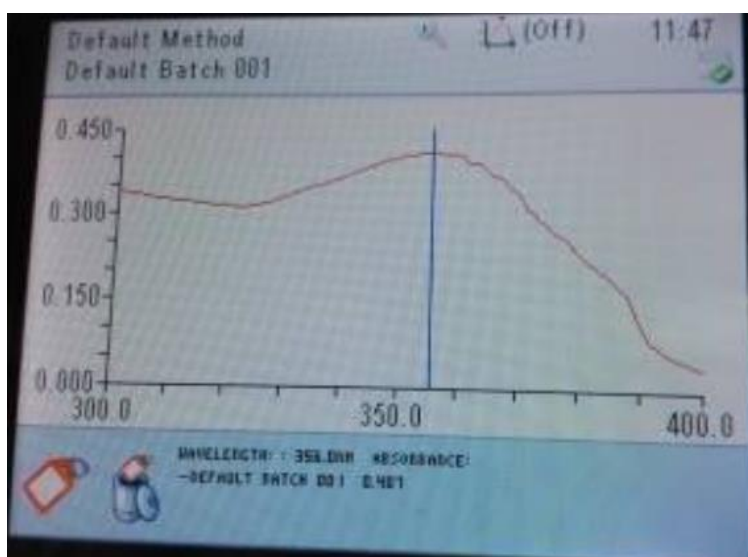


Figure 5.1: Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline.

A partir de la figure 5.1, nous remarquons que l'absorbance maximale est observée à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$.

La courbe d'étalonnage qui représente la variation de l'absorbance en fonction la concentration en antibiotique a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par analyse spectrophotométrie UV-visible

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir d'une solution mère ($C_0=50\text{mg/L}$) en oxytétracycline. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.2.

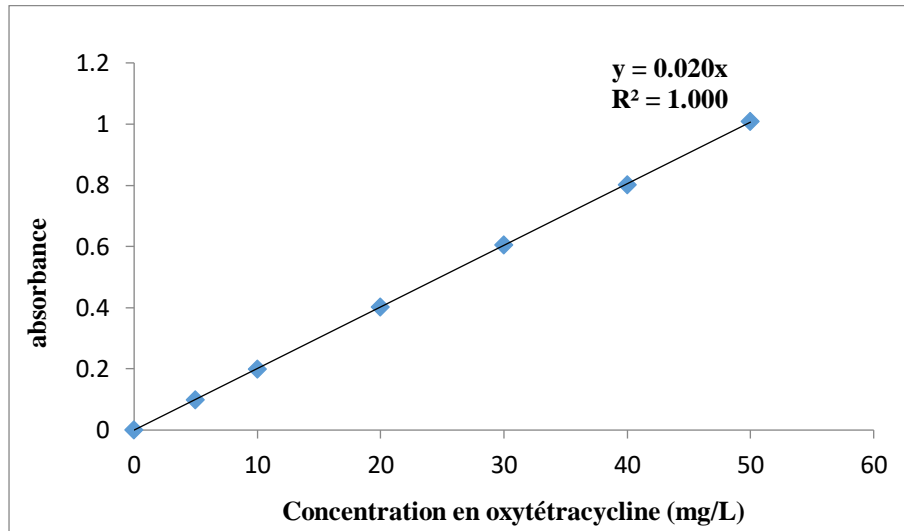


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

5.3. Adsorption de l'oxytétracycline

Les expériences d'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon des écorces d'oranges ont été réalisées en mode batch (réacteur fermé). Une masse d'adsorbant séchée à 55° est mise en contact avec un volume de 100 mL d'une solution d'oxytétracycline de concentration connue. Les erlenmeyers contenant les différentes solutions ont été recouverts de papier aluminium afin d'éviter la dégradation de l'oxytétracycline par effet de lumière. Les solutions adsorbat-adsorbant sont mises sous agitation continue (figure 5.3) pendant un temps bien déterminé. Après adsorption, les solutions décantées, centrifugées, filtrées avec un filtre seringue ($0,45\mu\text{m}$) puis sont analysées avec un spectromètre UV-visible. L'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en oxytétracycline, température, pH, masse initiale de charbon) sur la capacité sorptionnelle du charbon a été étudiée.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

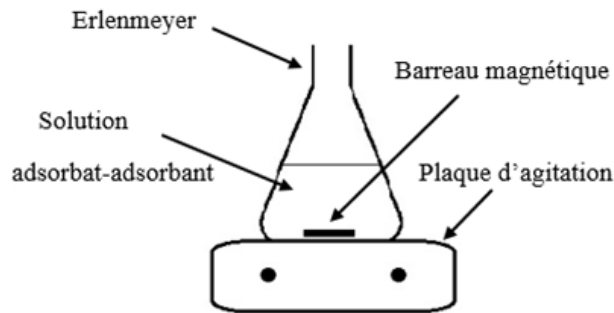


Figure 5.3 : Dispositif expérimental utilisé.

5.3.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges

Les essais d'adsorption ont été réalisés sous les conditions présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées
Masse de l'adsorbant (g)	0,2 et 0,8
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)	10 et 30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
Temps de contact (min)	1 à 120
Température ($^{\circ}\text{C}$)	16 ± 1
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

La quantité d'oxytétracycline adsorbée est calculée par l'équation (4.6).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.6)$$

Les résultats obtenus pour une masse de charbon de 0,2 g sont schématisés sur la figure 5.4.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

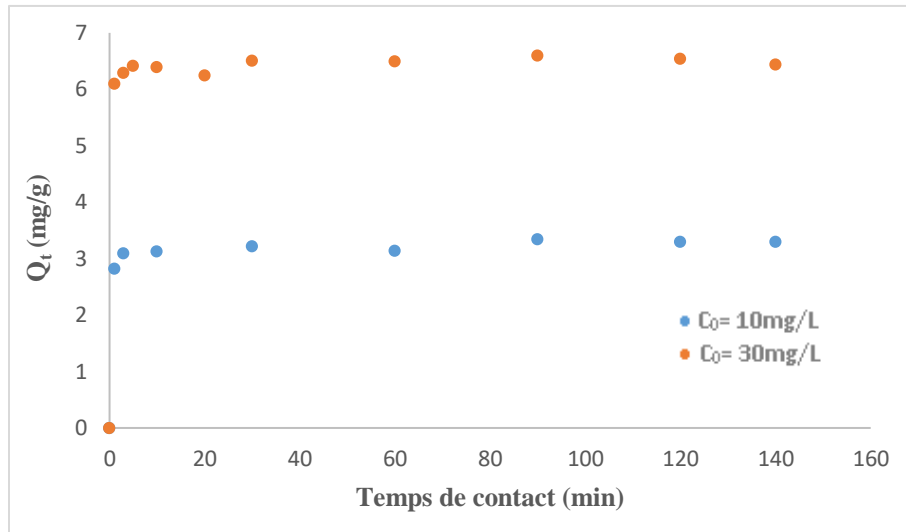


Figure 5.4 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges calcinées (m=0,2g ; V=100mL ; T=16°C ; w=500tr/min).

D'après la figure 5.4, nous constatons que la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon des écorces d'oranges est très rapide. Elle atteint l'équilibre au bout de 10mn. On peut voir aussi que la quantité adsorbée par une même masse de charbon augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'oxytétracycline. Elle passe de 3,26mg/g pour une concentration de 10mg/L à 6,48mg/g pour une concentration de 30mg/L (tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacité à l'équilibre

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées		Ecorces d'oranges naturelles Ait Amer Meziane (2015)
	10	30	30
C₀ (mg/L)	10	30	30
Q_{e,exp} (mg/g)	3,26	6,48	3,85
E (%)	65,7	43,4	25,0

La quantité maximale adsorbée par les écorces d'oranges calcinées est près du double de celle enregistrée par les écorces d'oranges naturelles.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

5.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption s'est faite sur la base de deux modèles : le modèle de pseudo-premier ordre (équation 2.10) et le modèle de pseudo-second ordre (équation 2.12) en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Les résultats obtenus sont schématisés par les figures 5.5, 5.6 et 5.7.

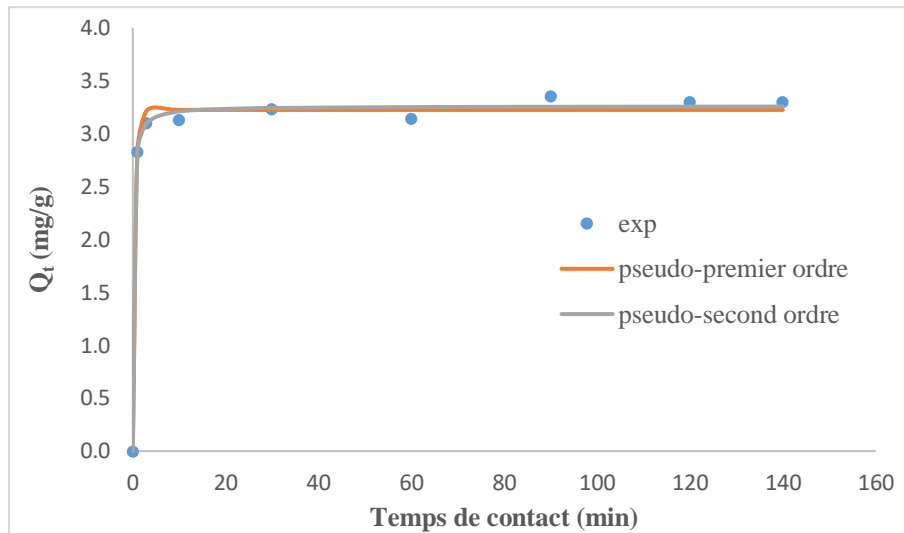


Figure 5.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

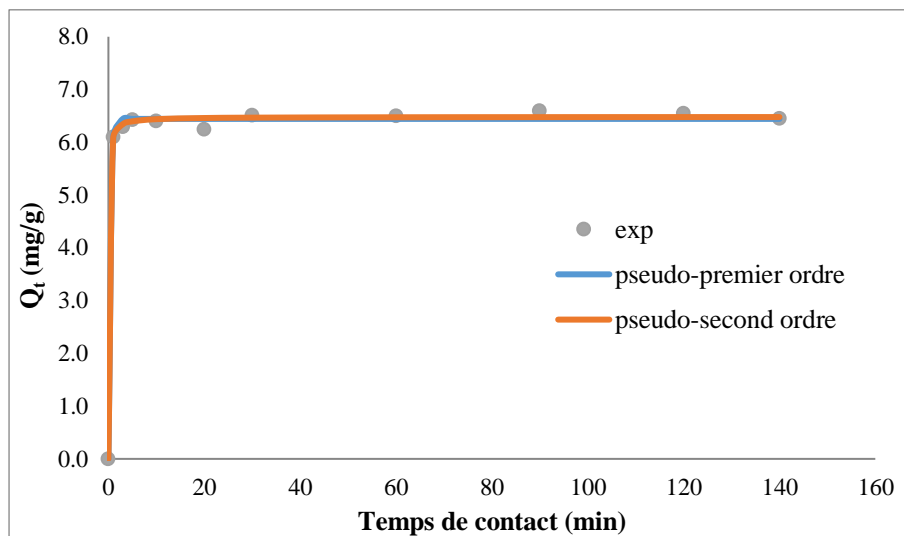


Figure 5.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=16^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

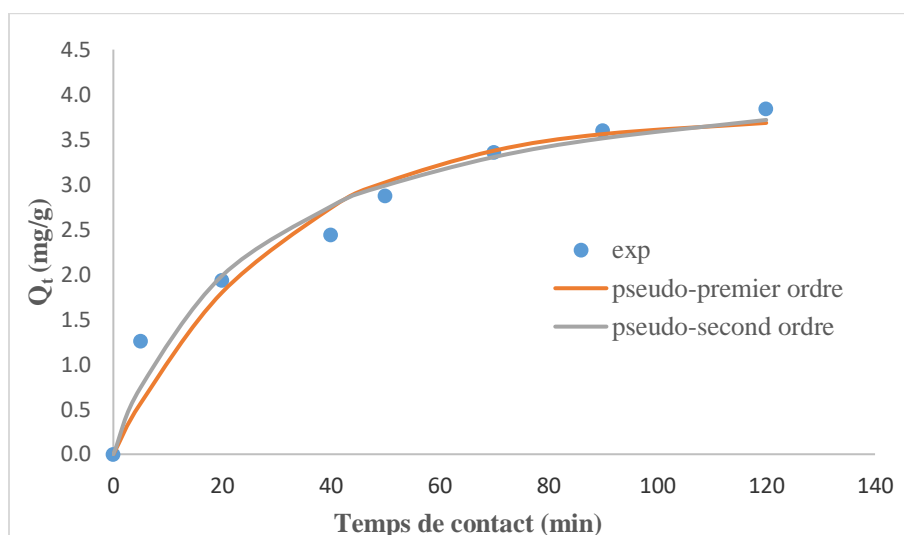


Figure 5.7 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($C_0 = 30$ mg/L ; $m = 0,2$ g ; $V = 100$ mL ; $T = 20^\circ\text{C}$; $W = 500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques découlant de ces modèles sont résumés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.

Modèle de pseudo-premier ordre			
Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées		Ecorces d'oranges naturelles
C_0 (mg/L)	10	30	30
k_1 (min^{-1})	2,091	2,929	0,033
$Q_{m,\text{exp}}$ (mg/g)	3,260	6,480	3,850
$Q_{m,\text{cal}}$ (mg/g)	3,223	6,443	3,760
R^2	0,9937	0,9972	0,9471
Modèle de pseudo-second ordre			
Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées		Ecorces d'oranges naturelles
C_0 (mg/L)	10	30	30
k_2 (g/mg/min)	1,975	2,336	0,009
$Q_{m,\text{exp}}$ (mg/g)	3,260	6,480	3,850
$Q_{m,\text{cal}}$ (mg/g)	3,258	6,481	4,503
R^2	0,9965	0,9979	0,9604

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

Pour les écorces d'oranges calcinées, le modèle de pseudo-second ordre décrit au mieux les cinétiques d'adsorption. Par contre pour les écorces d'oranges naturelles, le modèle de pseudo-premier ordre représente de meilleure façon cette cinétique.

5.3.3. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges

Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	5 à 300
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
Temps de contact (min)	120
Température ($^{\circ}\text{C}$)	16 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

L'isotherme d'adsorption est schématisée par la courbe de la figure 5.8.

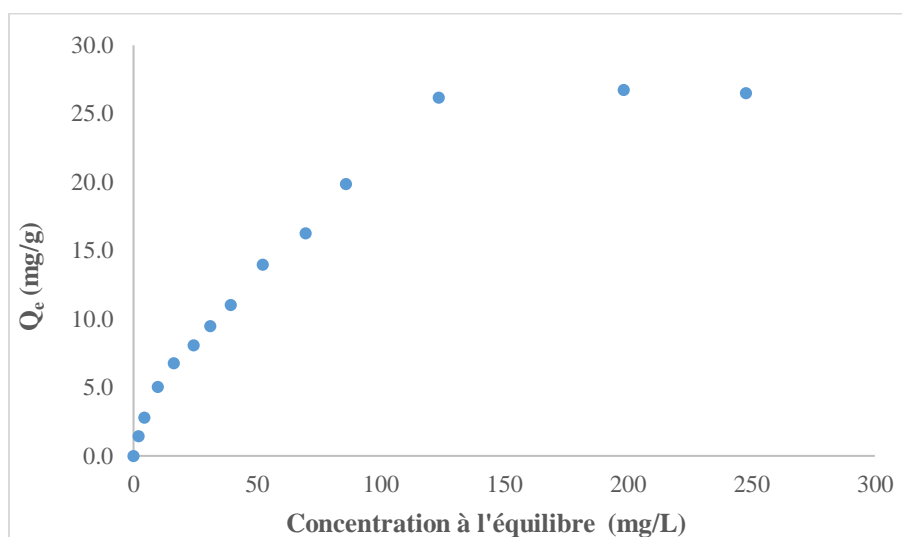


Figure 5.8 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=16^{\circ}\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

L'isotherme d'adsorption sur les écorces d'oranges naturelles déterminée par Ait Amer Meziane (2015) est représentée par la figure 5.9.

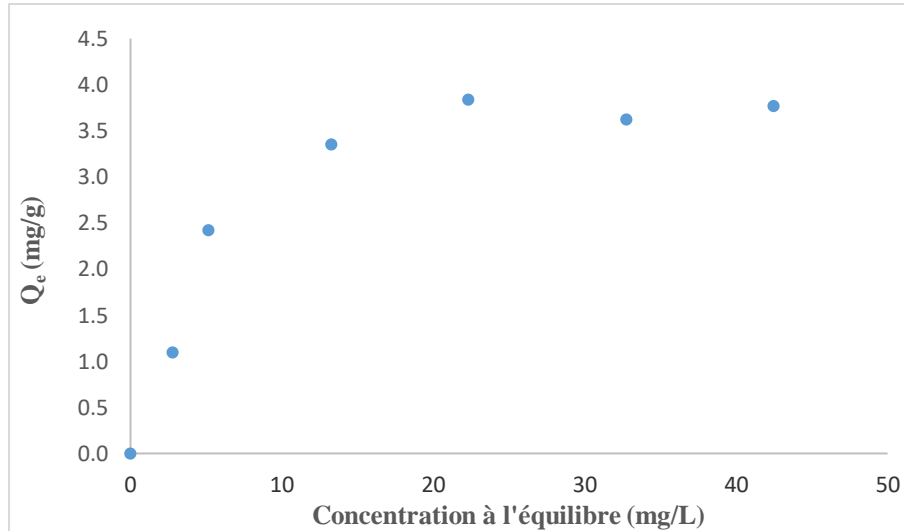


Figure 5.9 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=22^{\circ}C$; $w=500$ tr/min).

5.3.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Trois modèles : le modèle de Langmuir (équation 2.1), le modèle de Freundlich (équation 2.2) et le modèle de Sips (équation 2.5) ont été choisis pour illustrer théoriquement l'allure expérimentale des isothermes obtenues. L'application de la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) conduit aux courbes des figures 5.10 et 5.11.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

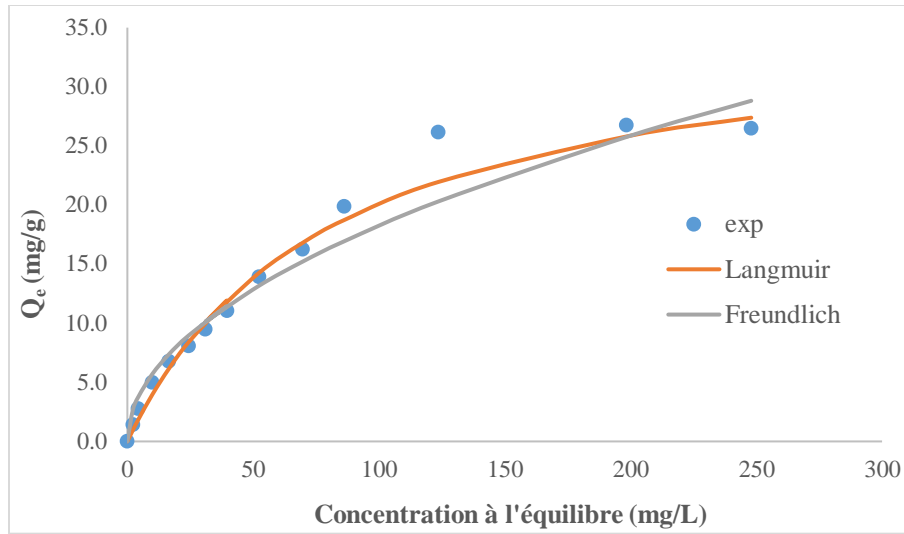


Figure 5.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon des écorces d'oranges ($m=0,2g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=16^{\circ}C$; $w=500tr/min$).

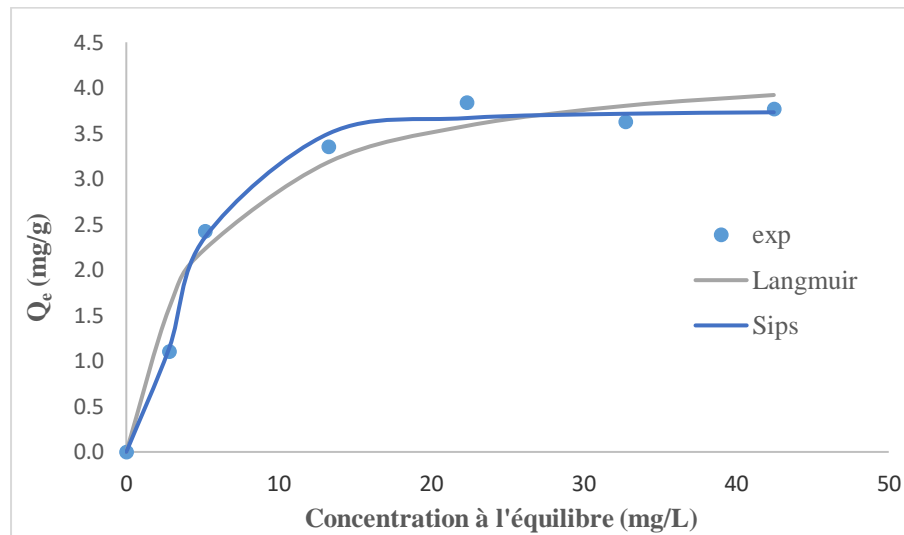


Figure 5.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles ($m=0,2g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=22^{\circ}C$; $w=500tr/min$).

Les tableaux 5.5 et 5.6 présentent les différents paramètres des modèles théoriques retenus.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

Tableau 5.5 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le charbon d'écorces d'oranges.

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	26,32
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	26,50
k_L (L/mg)	0,01235
R^2	0,9924
Modèle de Freundlich	
k_F (mg/g)(L/g ^{1/n})	1,797
n	1,987
R^2	0,9775

Tableau 5.6 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Sips pour les écorces d'oranges naturelles.

Modèle de Langmuir	
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	4,381
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	3,731
k_L (L/mg)	0,2007
R^2	0,9622
Modèle de Sips	
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	3,751
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	3,731
a_s (L.mg.L ⁻¹)	0,04382
n_s	0,4493
R^2	0,9951

En se basant sur les coefficients de régression obtenus, le modèle de Langmuir est celui qui décrit mieux les résultats expérimentaux pour le charbon. Les résultats expérimentaux convergent vers

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

une valeur maximale représentée par un palier, ce qui veut dire que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

L'isotherme d'adsorption sur les écorces naturelles est mieux représentée par le modèle de Sips.

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

Dans le but de trouver la masse optimale minimale pour avoir le meilleur taux d'élimination de l'oxytétracycline dans une solution de concentration initiale de 30mg/L, nous avons varié la masse d'adsorbant. Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées
Masse de l'adsorbant (g)	0,2 à 1,5
Granulométrie (µm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
Temps de contact (min)	120
pH de la solution d'oxytétracycline	pH libre
Température (°C)	20 ± 1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Le taux d'élimination E est calculé par la relation (5.1).

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (5.1)$$

Avec

E : le taux d'élimination (%)

C₀ : la concentration initiale d'adsorbat (mg/L),

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

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

La variation du taux d'élimination en fonction de la masse d'adsorbant est schématisée par les courbes des figures 5.12 pour les écorces d'oranges calcinées et 5.13 pour les écorces d'oranges naturelles.

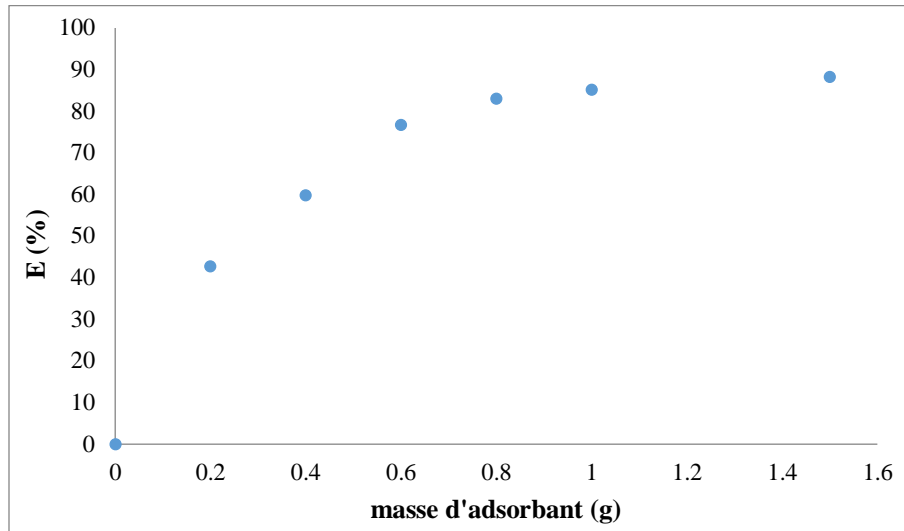


Figure 5.12 : Influence de la masse de charbon sur le taux d'élimination
($C_0 = 30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $V = 100$ mL ; $T = 20^\circ\text{C}$; $W = 500$ tr/min).

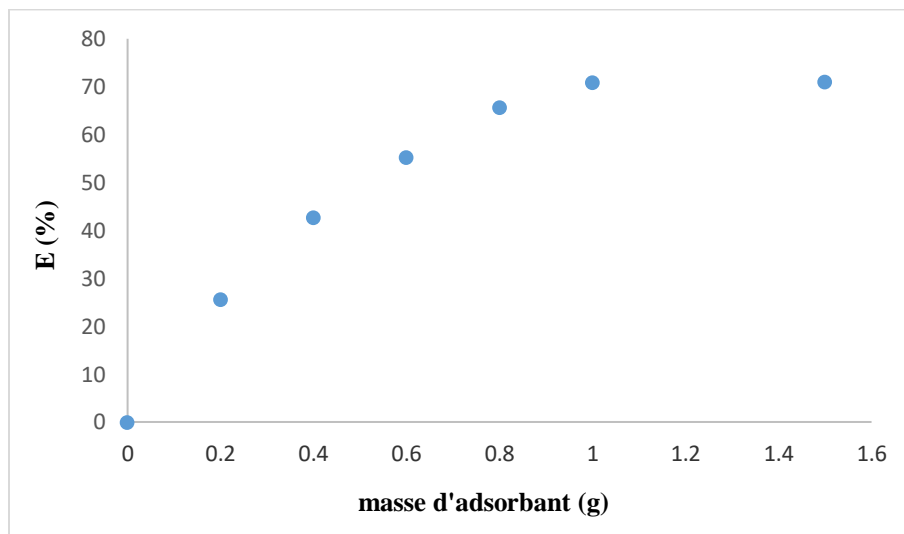


Figure 5.13 : Influence de la masse des écorces d'oranges naturelles sur le taux d'élimination
($C_0 = 30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $V = 100$ mL ; $T = 20^\circ\text{C}$; $W = 500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

Pour les deux natures d'écorces d'oranges, le taux d'élimination de l'oxytétracycline augmente avec la masse d'adsorbant. Il atteint 88% pour le charbon et 71% pour les écorces d'oranges naturelles. Au-delà d'une masse de 1g, le taux n'est plus affecté par la variation de la quantité d'adsorbant.

5.5. Etude de l'influence de la température

L'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon des écorces d'oranges a été étudiée à trois températures différentes sous les conditions mentionnées dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
Temps de contact (min)	120
Température ($^{\circ}\text{C}$)	4,4 ; 16,6 ; 23,2
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Les résultats expérimentaux obtenus pour les écorces d'oranges calcinées sont donnés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur le taux d'élimination.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Q_e (mg/g)	E (%)
4,4	6,48	42,74
16,6	6,25	41,25
23,2	6,00	39,60

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la température d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir des équations (5.2), (5.3) et (5.4).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

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

Le calcul de ΔG^0 s'est fait à partir de la relation de Gibbs (5.4).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.4)$$

Avec

k_d : la constante de distribution de l'adsorption,

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

T : la température (K),

ΔH^0 : la variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J/mole),

ΔS^0 : la variation de l'entropie standard d'adsorption (J/mole/K),

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

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

ΔG^0 : la variation de l'énergie libre d'adsorption (J/mole).

Le tracé de $\ln(k_d)$ en fonction de $1/T$ est illustré par la figure 5.14.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

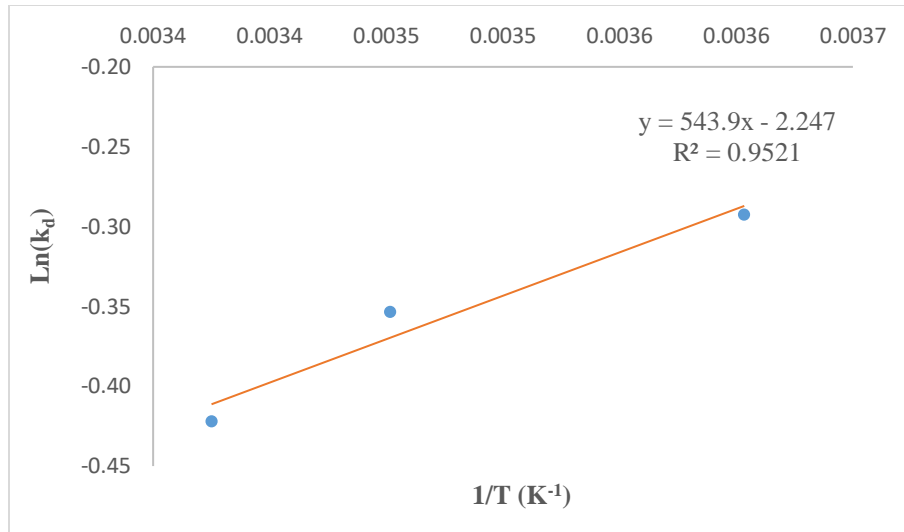


Figure 5.14 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges ($m = 0,2 \text{ g}$; $C_0 = 30 \text{ mg/L}$; temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$).

Le tableau 5.10 regroupe les paramètres thermodynamiques déterminés.

Tableau 5.10 : Paramètres thermodynamiques.

Paramètres			
$\Delta S^0 \text{ (J/mole/K)}$	-18,7		
$\Delta H^0 \text{ (kJ/mole)}$	-4,522		
T (K)	277,5	289,7	296,3
$\Delta G^0 \text{ (J/mole)}$	662,4	890,1	1013,2

Les valeurs négatives de l'enthalpie indiquent que le phénomène étudié est exothermique et que nous sommes en présence d'une physisorption ($\Delta H^0 < \text{à } 40 \text{ kJ/mole}$). D'autre part, les valeurs positives de l'énergie libre ΔG^0 veulent dire que l'adsorption n'est pas spontanée dans ces conditions d'expérience.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

5.6. Etude de l'influence du pH initial

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Ecorces d'oranges calcinées
Masse de l'adsorbant (g)	0,2
Granulométrie (μm)	≤ 100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100
Temps de contact (min)	120
Température ($^{\circ}\text{C}$)	20 ± 1
pH de la solution d'oxytétracycline	2 à 13,5
Vitesse d'agitation (tr/min)	500

Les résultats expérimentaux donnant le taux d'élimination de l'oxytétracycline par le charbon des écorces d'oranges en fonction du pH initial de la solution sont illustrés par la figure 5.15.

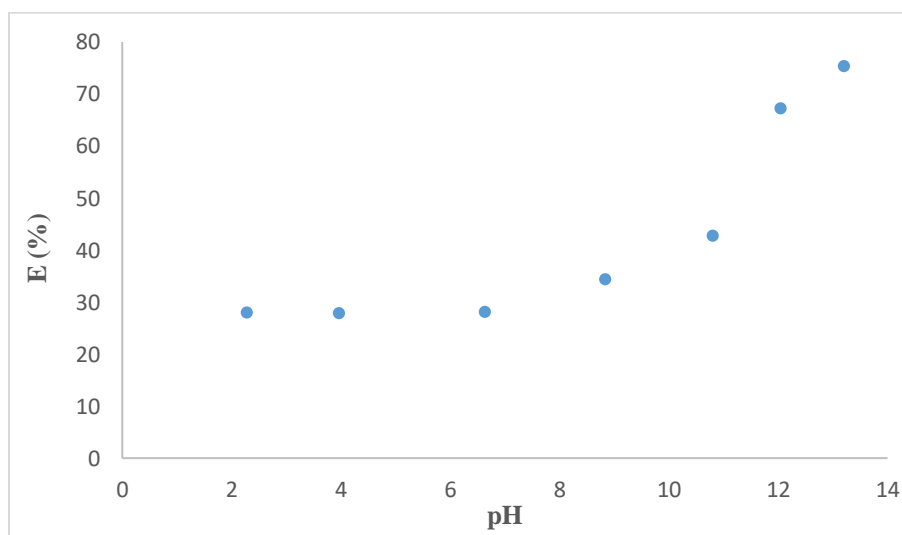


Figure 5.15 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline par le charbon d'écorces d'oranges calcinées ($m = 0,2 \text{ g}$; $C_0 = 30 \text{ mg/L}$; temps de contact = 120 min ; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V = 100 \text{ mL}$).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

L'influence de pH initial sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'oranges naturelles établie par Ait Amer Meziane (2015) est représentée sur la figure 5.16.

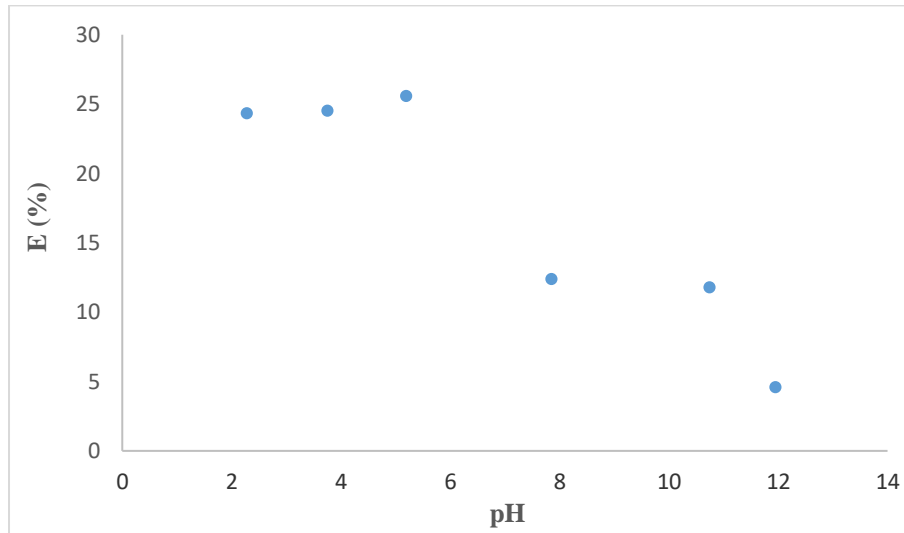


Figure 5.16 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange naturelles ($m = 0,2$ g ; $C_0 = 30$ mg/L ; temps de contact = 120 min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).

D'après les figures 5.15 et 5.16, nous constatons que l'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon des écorces d'oranges est meilleure en milieu basique. Le taux d'élimination passe de 28% à 75% lorsque le pH initial de la solution passe de 2,28 à 13,21. Nous constatons que c'est le contraire pour les écorces d'oranges naturelles, l'adsorption de l'oxytétracycline est meilleure en milieu acide. Le taux d'élimination passe de 25% à 5% lorsque le pH initial de la solution passe de 2,28 à 11,95.

Pour mieux comprendre le phénomène et le rapport entre la variation du pH et le taux d'élimination de l'oxytétracycline nous nous référons à la figure 5.17.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges

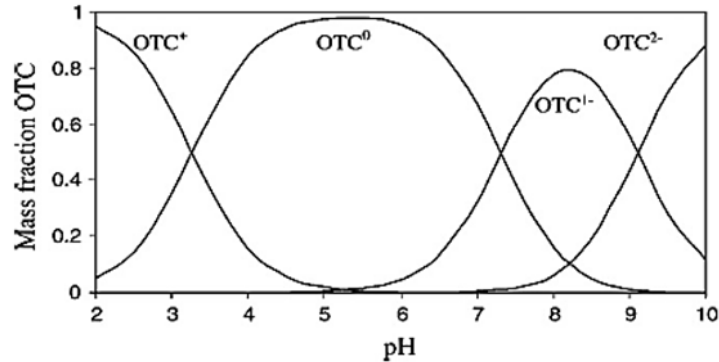


Figure 5.17 : Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.

La figure 5.17 montre que l'oxytétracycline est l'antibiotique de la classe des tétracyclines qui repose sur quatre squelettes à structure benzénique, trois groupes ionisables et une constante de dissociation acide multiple. En solution aqueuse acide, neutre et alcaline, la forme de l'oxytétracycline est cationique (+), ion amphotère (0) et anionique (-) ou (2-).

Tableau 5.12 : Comparaison entre les pH libres et les pH_{zpc} .

	Ecorces d'oranges naturelles	Ecorces d'oranges calcinées
pH libre	4,95	12,42
pH_{zpc}	3,19	14,00

En se basant sur la figure 5.17 et le tableau 5.12, nous pouvons dire que pour :

a. Les écorces d'oranges calcinées

Quelque soit la valeur du pH, la surface de l'adsorbant est chargée positivement. Il y a donc attraction électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant à partir d'un pH de 7,50.

b. Les écorces d'oranges naturelles

Pour des valeurs de pH supérieures au pH_{zpc} la surface de l'adsorbant est chargée négativement. Il y a donc répulsion entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons étudié l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique présent dans l'environnement aquatique (l'oxytétracycline) par adsorption sur un déchet agroalimentaire (charbon à base d'écorces d'oranges). Cette étude a pour but d'apporter une alternative écologique et économique de traitement des eaux usées par l'utilisation d'un biomatériau disponible et peu coûteux.

La caractérisation de ce biomatériau sous ses deux états (naturel et calciné) s'est faite à l'aide de plusieurs techniques d'investigation normées (taux d'humidité, masse volumique, porosité, taux de cendre, pH, pH au point de charge nulle et surface spécifique). Cette caractérisation a montré que sous l'effet de la calcination, la surface spécifique des écorces d'oranges diminue considérablement ($22,4 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les écorces calcinées et $144,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les écorces naturelles). Les essais d'adsorption, en mode batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en oxytétracycline, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température) sur la capacité sorptionnelle des écorces d'oranges calcinées. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- L'activation des écorces d'oranges par calcination contribue à l'augmentation de la vitesse d'adsorption et à l'amélioration du taux d'élimination de l'oxytétracycline,
- La cinétique d'adsorption sur les écorces d'oranges calcinées est très rapide. L'équilibre est atteint à partir de 10 minutes de contact,
- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter les cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur charbon d'écorces d'oranges,
- La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en oxytétracycline. Elle passe de $1,43 \text{ mg/g}$ pour une concentration de 5 mg/L à $26,5 \text{ mg/g}$ pour une concentration initiale de 300 mg/L ,
- L'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon d'écorces d'oranges est bien décrite par le modèle de Langmuir,
- L'affinité entre l'adsorbant et l'oxytétracycline augmente sous l'effet de la calcination malgré la diminution considérable de la surface spécifique,
- Le taux d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant pour atteindre une valeur de 88% pour une masse de 1g et ce, pour une concentration initiale de 30 mg/L en polluant,
- L'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption,

Conclusion générale

- L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption est exothermique, de nature physique et non spontanée,
- La quantité adsorbée dépend fortement du pH. L'adsorption de l'oxytétracycline sur le charbon d'écorces d'oranges est meilleure en milieu basique contrairement aux écorces d'oranges naturelles,

Cette étude a montré que l'utilisation des écorces d'oranges calcinées comme adsorbant peut être une bonne alternative pour le traitement des eaux chargées en polluants pharmaceutiques.

Comme perspectives à ce travail, d'autres paramètres doivent être considérés notamment la nature de l'activation. Le passage à l'échelle semi-pilote nécessite une étude complète en mode continu. Cette recherche doit être appuyée par une étude technico-économique qui déterminera la rentabilité du procédé.

A

- Académie Française de pharmacie. Médicaments et Environnement. Paris, Académie nationale de pharmacie, 2008.103 p.
- ACIA (L'Agence canadienne d'inspection des aliments). 2006. Site Internet officiel : <http://www.inspection.gc.ca/english/anima/feebet/mib/drguse1e.shtml>. Consulté le 12/02/2019.
- Adam, C., Debayle, C., Carel, D., Cavalié, I. Les produits radio pharmaceutiques dans les effluents hospitaliers et domestiques. J Environnement, Risques & Santé, 2006. 5 254-260.
- Ait Amer Meziane, I. Adsorption de l'oxytétracycline sur les écorces d'orange. 77 p. Mémoire de PFE, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2015.
- Albert, A. Avidity of terramycin and auremycin for metallic cations. Nature, 1953. 172-201.
- Albert, A., Rees, T. Avidity of the tetracyclines for the cations of metals. Nature, 1956. 177, 433-434.
- Alighardashi, A., Pons, M N, Potier, O. Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique. Revue des Sciences de l'Eau. 2008. 21(4), 413-426.
- Allaire, A. Rejets de médicaments : Menace sur l'environnement. Le Moniteur des pharmacies. 2003. N° 2498, cahier 1. 18-22.
- Andrejak, M., Laurans, G., Orla, J. Tetracyclines : pharmacology, microbiological data, current indications and complications. La Rev Prati, 1988. 38 (8), 477-485.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photo degradation in aquatic environment. J Chemosphere. 2003. 50: 1319-1330.
- ANP (Académie nationale française de pharmacie). Médicaments et Environnement. Rapport, 2008. Paris.
- Arias, M., Barral, M. T., Mejuto, J C. Enhancement of copper and cadmium on kaolin by the presence of humic acide. J Chemosphere, 2002. vol. 48, 1081–1088.
- Ashton D., Hilton M., Thomas K V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. J Science of the Total Environement. 2004. 333, 167-184.
- Aubert, Bernard., Vullin, G. Pépinières et plantations d'agrumes. Edition Quae, Versailles, France. 1997. 184, 15. ISBN: 2876142694, 9782876142695.

Bibliographie

- Aumonier, J. Environnement et médicaments. L'action de l'industrie pharmaceutique. Annales Pharmaceutiques Françaises. 2003. Vol 61. 378-382.
- Aus der Beek, T., Weber, F A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A. Pharmaceuticals in the environment—global occurrences and perspectives. Environmental Toxicology and Chemistry 2016. 35, 823–35.
- Aust, O., Sies, H., Stahl, W., Polidori, M.C. Analysis of lipophilic antioxidants in human serum and tissues: tocopherols and carotenoids. J of Chromatography A, 2001. 936 (1-2), 83-93.

B

- Bachès, B. Bachès, M. Agrumes. nouvelle edition Ulmer: 2011. 7-127.
- Backhaus, T., Grimme, L H. The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. J Chemosphere, 1999. vol. 38, no 14, 3291-3301.
- Baghriche, O ; Djebbar, K ; Sehili, T. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. J Sciences & Technologie, 2008. A, N°27 Volume-B, Juin, 57-62.
- Baguer, A J., Jensen, J., Krogh, P H. Effects of the antibiotics oxytetracycline and tylosin on soil fauna. J Chemosphere, 2000. vol. 40, no 7, 751-757.
- Bampidis, V A., Robinson, P H. Citrus by-products as ruminant feeds: a review. J Animal Feed Science Technology. 2006. 128, 175-217.
- Barros, H., Ferreira, T A., Genovese, M I. Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. J Food Chemistry. 2012. 134, 1892-1898.
- Beausse, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. J Trends in Analytical Chemistry. 2004. 23: 753-761.
- Begane, M. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. Annales de chimie paris, 2000. 25: 615-626.
- Bekouche, S. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂. Thèse de Doctorat. 202 p. Univ de Mentouri, Constantine. 2012.
- Belaid, K D ; Kacha, S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. J of water science. vol 24, n° 2, 15 ; 2011.

Bibliographie

- Bell, K.Y., Bandy, J.J., Finnegan, B.J., Keen, O., Mauter, M.S., Parker, A.M., Sima, L.C., Stretz, H.A. Emerging Pollutants - Part II: Treatment. *J Water Environment Research*, 2013. 85, 2022-2071. doi: 41510.2175/106143013x13698672323308.
- Benaïssa, H. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. *International Journal of Environment and Pollution*, 2008. 34, 71-82.
- Benamraoui, F. Élimination des colorants cationique par des charbons activés synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 93 p, Mémoire de Magister, Univ Ferhet Abas, Sétif, 2014.
- Besse, J.P. Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de Doctorat, 256 p. Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement, Metz, 2010.
- BIAM (Banque d'information automatisée sur les médicaments). Site Internet officiel de la BIAM, 2001. <http://www.biam2.org>. Consulté le 6 février 2019.
- Bicu, I., Mustata, F. Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents. *J Bioresource Technology*. 2011. 102, 10013-10019.
- Bocco, A., Cuvelier, M.E., Richard, H., Berset, C. Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *J of Agricultural and Food Chemistry*. 1998. 46, 6, 2123-2129.
- Bois, L., Ribes, A., Petit Ramel, M., Grenier-Loustalot, M. *J Chemistry And Ecology*, 2003. 263-273.
- Boualem, L., Guerroudj, F. Traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur les coquilles d'œufs modifiées. 138 p. Mémoire de PFE, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2015.
- Bouchemal, F., Achour, S. Essai d'adsorption de la Tyrosine sur charbon active en poudre et en grain. *Larhyss Journal*, 2007. no 6, 81-89.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *J Water Research*, 2006. 40, 2885-2892.
- Bouvier, M., Durand, F., Guillet, R. Médicaments et environnement : La régulation des médicaments vis-à-vis le risque environnemental. Conseil général de l'environnement et de développement durable. 2010. Rapport n° :007058-01
- Bouziane, N. Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister, 205 p. Univ Mentouri, Constantine, 2007.

Bibliographie

- Boyd, G R., Reemtsma, H., Grimm, D A. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *J The Science of The Total Environment*, 2003. 311, 135-149.
- Brebion, G., Carcoue, T. et Marc Rauphie J. C. L'histoire des agrumes. Ed. S.E.V.E, Service des Espaces Verts et de l'Environnement. 1999.
- Brown, K D. Pharmaceutically active compounds in residential and hospital effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in Albuquerque, New Mexico. Water resources program. 2004. Univ of New Mexico. Publication N° WRP-9. 56.
- Browning, D R. Méthodes spectroscopiques, Edition Masson & Cie. 1974. Paris VI, France.
- Burdock, G.A. Orange, bitter. In Fenaroli's Handbook of flavor ingredients Ohio, USA: The Chemical Rubber. 1994. 1. 204-206.
- Buser, H R., Müller, M D. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide Mecoprop in various Swiss lakes and the North Sea. *J Environmental Science and Technology*, 1998. 32, p. 188-192.
- Byrne, C M., Allen, S D., Lobkovsky, E B., Coates, G W. Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide. *J of the American Chemical Society*. 2004. 126, 11404-11405.

C

- Calvet, L., Terce, M., Arivieu, J C. Mise au point bibliographique- Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants -IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption. *Annales agronomiques*, 31, 385.
- Canizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., Rodrigo, M A. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *J of Hazardous Materials*, 2006. 131: 243-248.
- Carlsson, C., Johanson, A K., Alvan, G., Bergman, K., Kuhler, T. Are pharmaceutical potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *J Science of the Total Environment*, sous presse, 2005.
- Carlson, K., Yang, S., Cha, J M., Doeslen, K., Davis, J. Antibiotics in Animals Waste Lagoons and Manure Stockpiles. *Colorado State Univ Agronomy News*. 2004. 24-3.

Bibliographie

- Castegnaro, M., Hansel, S. Les médicaments anticancéreux dans les effluents hospitaliers et domestiques. *J Environnement, Risques & Santé*. 2006. 5(4):266-270.
- Ceçen, F., Aktas, O. Activated carbon for water and wastewater treatment. Wiley-VCH, 2012.
- Chapot, H., Huet, R. L'orange Salustiana. *Al Awamia, Rapport*, 1963. 6.73-93.
- Chapot, H., Praloran, J C. Les graines de Citrus. Rapport du quatorzième Congrès international d'horticulture, pays bas. 29 aout- 6 sep, 1955. 2: 1294–1323.
- Chauveau, R., Grévillet, G., Marsteau, S., Vallières, C. Values of the mass transfer coefficient of the linear driving force model for VOC adsorption on activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013.91, 955–962.
- Cheynier, V., Sarni-Manchado, P. Les polyphénols en agroalimentaire. Lavoisier-Tec & Doc, Paris. 2006. 50-59.
- Chitour, C E. Chimie physique des phénomènes de surface.1979. OPU, Alger, 2004.
- Chitour, C E. physico-chimie des surfaces : adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^{ème} éd. 1992, OPU. Alger.
- Chopra, I., Hawkey, P., Hinton, M. Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *J of Antimicrobial Chemotherapy*, 1992. 29 (3), 245-277.
- Chopra, I., Roberts, M. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *J Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2001. 65 (2), 232-260.
- Chutia, M., DekaBhuyan, P., Pathak, M.G., Sarma, T.C., Boruah P. Antifungal activity and chemical composition of Citrus reticulata Blanco essential oil against phytopathogens from North East India. *J Food Science and Technology*. 2009. 42, 777-780.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of carbamazépine in waste water treatment and during groundwater infiltration. *J Water Research* 2004. 38 947-954.
- Creanga, M C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. 294 p. Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

D

- Dangoumau, J. Pharmacologie générale. 49 édition. 2006. 558, 465-468.
- Da Rocha, A., Da Cunha Ponciano Gomes, J C., D'Elia, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. J Corrosion Science. 2010. 52, 2341-2348.
- Daughton, C G., Ternes, T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. J Environment, 1999. 107, p 907-938.
- De Liguoro, M., Cibir, V., Capolongo, F., Halling-Sorensen, B., Montesissa, C. Use of oxytetracycline and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil. J Chemosphere, vol. 52, no 1, 2003. 203-212.
- Delépée, R. Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole. 271 p. Thèse de Doctorat. Univ de Nantes. 2003.
- Desjardins, R. Le traitement des eaux. 2^{ème} édition revue. 1990. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- Dionne, J I. Thermic effect of Citrus aurantium in obese subjects. J Current Therapeutic Research ; 2009. 60: 145–151.
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F. Elimination of organic micropolluants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. J Chemical Engineering. 2012. 189-190, 203-212.
- Do D, D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, 1998. 50-51.
- Doll, T E., Frimmel, F H. Fate of pharmaceuticals – photo degradation by simulated solar UV-light. J Chemosphere, 2003. 52, 1757–1769.
- Dubinin, M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. J Chemical Reviews, 1960. 60, 235–266.
- Dugo, P., Mondello, L., Lamonica, G., Dugo, G. Characterization of cold-pressed key and Persian lime oils by Gas chromatography, Gas Chromatography/Mass spectroscopy, high performance liquid chromatography, and physicochemical indices. J of Agricultural and Food Chemistry. 1997. 45(9), 3608-3616.

Bibliographie

- Dunn, P., Galvin, S., Hettenbach, K. The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate and its assessment by green chemistry metrics. *Green Chem.* 2004. 6: 43-48.
- Duoss-Jennings, H A., Schmidt, T B., Callaway, T R., Carroll, J A., Martin, J M., Shields-Menard, S A. Effect of citrus byproducts on survival of O157:H7 and non-O157 Escherichia coli serogroups within in vitro bovine ruminal microbial fermentations. *International Journal of Microbiology.* 2013.1-5.
- D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Mancini, R., Mastropasqua, R., Nazzari, M., Samperi, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Science of the Total Environment.* 2003. 302: 199-209.

E

- Eguchi, K., Nagase, H., Ozawa, M., Endoh, Y S., Goto, K., Hirata, K., Miyamoto, K., Yoshimura, H. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. *J Chemosphere*, 2004. vol. 57, no 11, 1733-1738.
- Ekorezock, N. Contrôle de qualité de l'oxytétracycline injectable à usage vétérinaire disponible au Mali. 91 p. Thèse de Doctorat, Univ de Bamakou, Mali. 2006.
- El Azzouzi, M. Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. 231 p. Thèse de Doctorat d'état, Univ Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, 1999.
- El M'rabet, M .Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et la biodégradation du carbonfuran, 245 p. Thèse de Doctorat, Univ Agadir, Maroc. 2002.
- El Nemer, A., Azza, A., EL-Sikaily, A. Ola. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J Hazardous Materials*, 2009. 165 ; 100-110.
- Erdman, J., Balentine, D., Arab, L. Beecher, G., Hollman, P., Keen, C L., Mazza G., Messina M., Scalbert, A., Vita, J., Williamson, G., Burrowes, J. Flavonoids and Heart Health: Proceedings of the ILSI North America Flavonoids Workshop May 31- June 1, 2005, Washington, DC1-4. *J of Nutrition.* 2007. 137, 718-737.
- Espiard, E. Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. TEC & DOC. France, 2002. 259-265.

F

- Farhat, A., Fabiano-Tixier, A S., El Maataoui, M., Maingonnat, J.F., Romdhane, M., Chemat, F. Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism. *J Food Chemistry*. 2011. 125, 255-261.
- Fernandez-Lopez, J., Fernandez-Gines, J. M., Aleson-Carbonell, L., Sendra, E., Sayas- Barber, E., Perez-Alvarez, J A. Application of functional citrus by-products to meat products. *J Trends in Food Science and Techology*. 2004. 15, 176-185.
- Fisher, K., Phillips, C. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *J Trends in Food Science and Technology*. 2008. 19, 156-164.
- Fisher, K., Phillips, C. The effect of lemon, orange and bergamot essential oils and their components on the survival of *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus* in vitro and in food systems. *J of Applied Microbiology*. 2006. 101, 1232-1240.
- Franz, M., Arafat, H A., Pinto, N G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *J Carbon*, 2000. 38: 1807-1819.
- Freundlich, H. Over the adsorption in solution. *J of Physical Chemistry*, 1906. 57(A), 385-470.

G

- Gamarra, F. M. C., Sakanaka, L. S., Tambourgi, E. B., Cabral, F. A. Influence on the quality of essential lemon (*Citrus aurantifolia*) oil by distillation process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2006. 23, 147-151.
- Gamiz-Gracia, L., Luque de Castro, M. D. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *J Talanta*. 2000. 51(6), 1179-1185.
- García-Galán, M J., Silvia Díaz-Cruz, M., Barceló, D. Kinetic studies and characterization of photolytic products of sulfaméthazine, sulfapyridine and their acetylated metabolites in water under simulated solar irradiation. *J Water research*, 2012. 46, 711 -722.
- Garric, J., Ferrari, B., Fraysse, B., Mons, R., Vollat, B. Impact de médicaments à usage humain sur les Organismes aquatiques d'eau douce. *J Environnements, Risques et Santé*, 2006. 5 (4) :290-295.

Bibliographie

- Gatica, J., Cytryn, E. Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in the soil microbiome. *J Environmental Science and Pollution Research*, 2013. 20, 3529-3538. doi: 10.1007/s11356-013-1505-4.
- Ghanem, N., Mihoubi, D., Kechaoua, N., Boudhrioua Mihoubi, N. Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: Effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. *J Industrial Crops and Products*. 2012. 40, 167-177.
- Ghasemi, K., Ghasemi, Y., EbrahimZadeh, M A. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2009. 22, 3, 277-281.
- Giles, C H., McEwan, T H., Nakhwa, S N. & Smith D. Studies in adsorption Part XI. A system of classification adsorption isotherms and its use in diagnosis of actifs, adsorption mechanisms and in measurement of specific, surface areas of solids. *J of the chemical Society*, 1960. 3973-3993.
- Gorinstein, S., Martin-Belloso, O., Park, Y., Haruenkit, R., Lojek, A., Caspi, A., Libman, I., Trakhtenberg, S. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *J Food Chemistry*. 2001. 74, 309-315.
- Goulas, V., Manganaris, G A. Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. *J Food Chemistry*. 2012. 131, 39-47.
- Gu, J D. Assessment of ecosystem health and ecotoxicology through chemical analysis and modeling. *J Ecotoxicology*, 2004. 23, 475-479. doi: 10.1007/s10646-014-1206-x.
- Gurdeep, R. *Surface Chemistry*. GOEL Publishing House. 2002. 172.

H

- Haguenoer, J M. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique ?. *Santé Publique*. 2010. Vol. 22. 325-342. ISSN 0995-3914.
- Haineault, S. *Les Vertus Thérapeutiques des agrumes*. 3^{ème} édition Quebecor, 2011. 152.
- Halling-Sorenson, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P F., Ingerslev, F., HoltunLutzhof, H C., Jorgensen, S E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *J Chemosphere*, 1998.vol. 36, no 2, 357-393.

Bibliographie

- Halling-Sorensen, B., Sengelov, G., Tjornelund, J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002.vol. 42, no 2, 263-271.
- Hamscher, G., Pawelzick, H T., Hoper, H., Nau, H. Antibiotics in soil: routes of entry, environmental concentrations, fate and possibles effects. In: Kummerer, K. Ed. Second edition, *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*. Springer-Verlag, Berlin, 2004. 139-147.
- Hang, P T., Brindley R. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii). *J Clays and Clay Minerals*, 1970. Vol. 18, 203-212.
- Harley, I M., Richard, S B., Smith, V E, Deborah, W., Craig, R E. Citrus (citrus) and Fortunella (kumquat). *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry*, Rapport, 2006, 35;2-22.
- Harrat, H., Hafid, S. Valorisation d'un déchet alimentaire comme biosorbant. Cas de péricarpe de glands de chêne vert (*Quercus ilex*). 55 p. Mémoire de Master, Univ M'hamed Bouguera, Boumerdes, 2017.
- Hartmann, A., Alder, A C., Koller, T., Widmer, R M. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuCgenotoxicity in native hospital wastewater. *J Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998. 17(3): 377-382.
- Hassane, A. Préparation et étude de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction de protéines .109 p. Thèse de Doctorat, Univ Mentouri, Constantine, 2017.
- Heberer, T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of the recent research data. *J Toxicology Letters* 2002. 131: 5-17.
- Hektoen, H., Berge, J A., Hormazabal, V., Yndestad, M. Persistence of antibacterial agents in marine sediments. *J Aquaculture*, 1995. vol. 133, no 3-4, 175-184.
- Hignite, C., Aznaroff, D L. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *J Life Sciences*. 1977.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *J Science of the Total Environment*, 1999. 225 (1-2), 109-118.
- Ho, Y S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *J Process Biochemistry*, 1999. vol. 34, no. 5, 451-465.

Bibliographie

- Hosni, K., Zhaed, N., Chrif, R., Abid, I., Medfei, W., Sebei H. Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence. *J Food chemistry*. 2010. 123, 1098-1104.
- Huang, Y S., Ho, S C. Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. *J Food Chemistry*. 2010. 119, 868-873.
- Huet, R. Les huiles essentielles d'agrumes. *J Fruits*. 2001. 4, 551-576.
- Hutson, N D., Yang, R T. Adsorption. *J of Colloid and Interface Science*, 2000. 189.

I

- Ignat, I., Volf, I., Popa, V. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *J Food Chemistry*. 2011. 126, 1821-1835.
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtera, L., Rubino, M. Ecotoxicity of naproxen and its photo transformation products. *J Science of the Total Environment*. 2005. 348: 93-101.
- ISO. Huile essentielle d'orange amère (*Citrus aurantium* L.). 2006. numéro de référence ISO/FDIS 9844 : 2006(F). Norme internationale ISO/FDIS 9844 ISO. Genève : AFNOR, 11.

J

- Jacquemond, C., Agoustini, D. Cur, K. Des agrumes pour l'Algérie, Bureau d'ingénierie en horticulture et agro-industrie. Rapport, 2009. 4.
- Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffman, B., Loffler, D., McArdeell, C S., Ternes T A., Thomsen, A., Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *J Water Research*, 2006. 40, 1686–1696.

K

- Kammoun, Bejar, A., Ghanem, N., Mihoubi, D., Kechaou, N., Boudhrioua Mihoubi, N. Effect of Infrared Drying on Drying Kinetics, Color, Total Phenols and Water and Oil Holding Capacities of Orange (*Citrus Sinensis*) Peel and Leaves. *J of Food Engineering*. 2011. 7, 5, 1-25.

Bibliographie

- Khaleel, N D H., Mahmoud, W M M, Hadad, G M., Abdel-Salam, R A., Kümmerer, K. Photolysis of sulfamethoxypyridazine in various aqueous media: Aerobic biodegradation and identification of photoproducts by LC-UV-MS/MS. *J of Hazardous Materials*, 2013. (244– 245), 654– 661.
- Khalfaoui, A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. 180 p. Thèse de Doctorat, Univ Mentouri, Constantine, 2012.
- Khan, N., Hendrix, C., Hoebus, J., Busson, R., Roets, E., Hoogmartens, J. Analysis of purified samples of oxytetracycline, 4-epi-oxytetracycline, α -apooxytetracycline and β -apooxytetracycline. *J Janssen Chimica Acta*, 1992. 10, 16-21.
- Khan, N., Roets, E., Hoogmartens, J., Vanderhaeghe, H. Quantitative analysis of oxytetracycline and related substances by high-performance liquid chromatography. *J Chromatography*, 1987. 405, 229-245.
- Khenniche, L. Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café. 169 p. Mémoire de Magister .Univ de Bejaia, 2008.
- Khirouni, N, Merzougui, C E. Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon actif. 104 p. Mémoire de PFE, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2015.
- Khoualene, L., Semmar, S. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du noir eriochrome T sur le charbon. 89 p. Mémoire de Master, Univ de Béjaïa, 2016.
- Kimball, D.A. Description of citrus fruits. In: "citrus processing: A complete guide". Ed. An Aspen publication. 1999. 2: 7-35.
- Kohn, K. Mediation of divalent metal ions in the binding of tetracycline to macromolecules. *J Nature*, 1961.191, 1156-1158.
- Koller, E. Livre aide-mémoire génie chimique. 2eme édition, Dunod, 2005. Paris.
- Koplín, D W., Furlong, E T., Meyer, M T., Thurnman, E M., Zaugg, S D., Barber, L B., Buxton, H T. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *J Environmental Science & Technology*, 2002. vol. 36, no 6, 1202-1211.
- Kolpin, D W., Skopec, M., Meyer, M T., Furlong, E T., Zaugg, S D. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *J Science of the Total Environment*. 2004. 328: 119-130.

Bibliographie

- Kratchanova, M., Pavlova, E., Panchev, I. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *J Carbohydrates Polymers*. 2004. 56, 181-185.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Vogel, B. Investigation on the behaviour of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater. *J Water Science and Technology* 1997. 50: 221-228.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. Biodegradability of the anti-tumouragents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluents. *J Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. 2004. 25: 166-172.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *J Chemosphere*. 2000. 40, 701-710.
- Kümmerer, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, 2009a. 75, 417-434. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
- Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *J of Environmental Management*, 2009b. 90, 2354-2366. doi:10.1016/j.jenvman.2009.01.023.

L

- Lagergren, S Z. Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. J Handlingar*, 1898. vol. 24, no 4, 1-39.
- Lam, M W., Mabury, S A. Photo degradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *J Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, 2005. 67(2):177-188.
- Lardy-Fontan, S. Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français : Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. 483. Thèse de Doctorat. Univ de bordeaux1, 2008.
- Le Hir, A. Abrégé de pharmacie galénique. Masson, 5ème édition, 1986. 381.
- Lin, A Y C., Reinhard, M. Photo degradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005. 24(6) 1303-1309.

Bibliographie

- Lin, C M., Sheu, S R., Hsu, S C., Tsai, Y H. Determination of bactericidal efficacy of essential oil extracted from orange peel on the food contact surfaces. *J Food Control*. 2010. 2, 1710-1715.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *J Water Research* 2005. 39: 2219-2228.
- Liu, Y., Shi, J., Langrish, T.A.G. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *J of Chemical Engineering Data*. 2006. 120, 203-209
- Lohrasbi, M., Pourbafrani, M., Niklasson, C., Taherzadeh, M.J. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *J Bioresource Technology*. 2010. 101, 7382-7388.
- Lopez-Ramon, M V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *J Carbon*, 1999, 37: 1215-1221.
- Loussert, R. Les agrumes.1989. Doc, France.2, 158.
- Luczkiewicz, A., Felis, E., Ziembinska, A., Gnida, A., Kotlarska, E., Olanczuk-Neyman, K., Surmacz-Gorska, J. Resistance of *Escherichia coli* and *Enterococcus* spp. to selected antimicrobial agents present in municipal wastewater. *J Water Health*, 2013. 11, 600-612. doi: 10.2166/wh.2013.130.
- Lunestad, B., Samuelsen, O., Fjelde, S., Ervik, A. Photostability of eight antibacterial agents in seawater. *J Aquaculture*, 1995. 134 (3-4), 217-225.

M

- Ma, Y., Chen, J., Liu, D., Ye, X. Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: Effect of ultrasound. *J Ultrasonics Sonochemistry*. 2009. 16, 57-62.
- MacCormick, J., Fox, S., Smith, L., Bitler, B., Reichenthal, J., Origoni, V. Studies on the reversible epimerization occurring in the tetracycline family. The preparation, properties and proof of structure of some 4-epi-tetracyclines. *J of American Chemical Society*, 1957. 79, 2849-2858.
- MADR (Ministère d'agriculture et de développement rural), Rapport général des résultats définitifs. 2001. RGA. décret exécutif n° 01-114 .
- Magda, R A., Awad, A M., Selim, K A. Evaluation of mandarin and orange peels as natural sources of antioxidant in biscuits. *J of Food Science & Technology*. 2008. 75-82.

Bibliographie

- Mahuzier, G., Hamon, M., Prognon, P., Ferrier, D. Chimie Analytique. Tome 2. Méthodes de séparation. 3^{ème} édition. 1999.
- Marianne, M. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. 265 p. These de Doctorat. Univ Perpignan, France, 2015.
- Marin, F A., Soler-Rivas, C., Benavente-Garcio., Castillo, J., Perez-Alvarez, J E. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. J Food Chemistry. 2007. 100, 736-741.
- Marquardt, D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. SIAM J. Appl. Math. 11. 1963. 431-441.
- Martinsen, B., Oppegaard, H., Wichstrom, R., Myhr, E. Temperature-dependent in vitro antimicrobial activity of four 4-quinolones and oxytetracycline against bacteria pathogenic to fish. Antimicrobial Agents Chemistry, 1992. 36 (8), 1738-1743.
- McArdell, C S., Molnar, E., Suter, M J F., Giger, W. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. J Environmental Science and Technology. 2003. Vol 37, no 24. 5479-5486.
- Mechrafi, E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. 186 p. Thèse de Doctorat. Univ Mohammed V, Maroc, 2002.
- Meléndez-Martinez, A J., Vicario, I M., Heredia, F J. Critical Review Review: Analysis of carotenoids in orange juice. J of Food Composition and Analysis. 2007. 20, 638-649.
- Meneghel, A P., Gonçalves J r., Rubio, A C ., Strey, F., Strey, L., Dragunski, D C., Coelho, G F. Applicability of Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. Revista Brasileira de Engenharia. Agrícola e Ambiental, 2013.17(1), 94-99.
- Metcalfe, C D., Koenig, B G., Bennie, D T., Servos, M., Ternes, T A., Hirsch, R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. J of Environmental Toxicology and Chemistry. 2003a.22: 2872-2880.
- Metcalfe, C D., Miao, X S., Koenig, B G., Struger, J. Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. J of Environmental Toxicology and Chemistry. 2003b. 22: 2881-2889.
- Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J P., Coquery, M. Occurrence of beta blockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area and risk assessment for the downstream rivers. J Talanta, 2006; 15; 70(4), 739-44.

N

- Nesme, J., Cecillon, S., Delmont, T O., Monier, J M., Vogel, T M., Simonet, P. Large-scale metagenomic-based study of antibiotic resistance in the environment. *J Current Biology*, 2014. 24, 1096-1100. doi:10.1016/j.cub.2014.03.036.
- Nevskaja, D N., Santiane , A., Munoz , V., Guerrero, R. Interaction of aqueous solution of phenol with commercial activated carbons : An Adsorption and Kinetic Study Carbon . *J Elsevier Science* , 1999.vol. 37 , no 7 , 1065-1074

O

- Ollitrault, P., Michaux-Ferrière, N. A critical study of the technique of flow cytometry applied to plant breeding: results achieved for some citrus species. *J Fruits*, 1997. (47), 195-203.
- Oreopoulou, V., Tzia, C. In *Utilization of By-products and Treatment of Waste in the Food*, chapitre 11: Utilization of plant by-products for the recovery of proteins, dietary fibers, antioxidants and colorants. Springer, USA, 2007. 209-232.

P

- Paffoni, C., Welte, B., Gousailles, M., Montiel, A. New molecules involved by the European directives : from wastewater to drinking water treatment plants [Nouvelles molécules mises en cause par les directives européennes : De la station d'épuration à l'usine de traitement d'eau potable]. *J Européen d'Hydrologie*. 2006. 37: 21-38.
- Pamonti, F., Netting, A G., Calamari, D., Neilan, B A. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *J Aquatic Toxicology*, 2004. vol. 67, no 3, 387-396.
- Panter, G H., Hutchinson, T H., Hurd, K S. Sherren, A., Stanley, R D., Tyler, C R. Successful detection of (anti-) androgenic and aromatase inhibitors in pre-spawning adult fathead minnows (*Pimephalespromelas*) using easily measured endpoints of sexual development. *J of Aquatic Toxicology* 2004. 70: 11-21.

Bibliographie

- Parrott, J L., Blunt, B R. Life-cycle exposure of fathead minnows (*Pimephalespromelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1ng/L reduces egg fertilization success and demasculinizes males. *J Environmental Toxicology*. 2005. 20: 131-141.
- Perrat, M. Devenir des pesticides dans les sols : validation des méthodes d'analyses et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA. 2001.
- Pharmaciens Sans Frontières Comité. Notions de base sur les médicaments. 2004. 3-6.
Lien : « psfci.acted.org/images/PSF_dossiers_pdf/guides.../module2-notions-base-medoc.pdf »,
Consulté le : 11-06-2019.
- Pierini, E., Famigliani, G., Mangani, F., Cappiello, A. "Fate of enrofloxacin in swine sewage". *J of Agricultural and Food Chemistry*, 2004. 52 (11) : 3473-3477.
- Polese, J M. Les clefs du jardinage : La culture des agrumes. édition artémis. Chamalières, France. 2008. 94, 13-64.
- Pourbafrani, M., Forgacs, G., Horváth, I.S., Niklasson, C. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *J Bioresource Technology*. 2010. 101, 4246-4250.
- Putra, E K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater : Mechanisms, isotherms and kinetics. *J Water Research*, 2009. vol. 43, no 9, 2419-2430.
- Pépin, J M. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans d'environnement. 34. Essai pour l'obtention du grade de maître de l'environnement. Univ Sherbrooke, Canada. 2006.

R

- Raja, P.B., Sethuraman, M. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media: a review. *J Materials Letters*. 2008. 62, 113-116.
- Ramful, D., Bahorunb, T., Bourdonc, E., Tarnusc, E., Aruoma, O I. Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits : potential prophylactic ingredients for functional foods application. *J Toxicology*. 2010. 278, 75-87.
- Remdani, A. L'élimination Des Polluants Organiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels : Application Aux Peaux D'orange. 176 p. Thèse de Doctorat, Univ Dr Mouley taher, Saida, 2015.

Bibliographie

- Richter, D., Dunnbier, U., Massman, G., Pekdeger, A. Quantitative determination of three sulfonamides in environmental water samples using liquid liquid chromatography couples to electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatography*, 2007. 21, 115-121.
- Rivard, R. Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. 241. Thèse de doctorat. Univ du Québec Trois-Rivières, Canada, 2011.
- Robel, L. Opération unitaire (adsorption). *Technique d'ingénieur*, 1989. J2730.
- Roberts, P H., Thomas, K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *J Science of the Total Environment*. 2005. 356: 143-153.
- Roig, B. Knappe : présentation and synthesis. Bruxelles. Commission Européenne, 2008. 45.

S

- Sacher, F., Raue, B., Brauch, H. Analysis of iodinated X-ray contrast agents in water samples by ion chromatography and inductively-coupled plasma mass spectrometry. *J of Chromatography A*, 2005. 1085, 117-123.
- Sahraoui, N., Abert Vian, M., El Maataoui, M., Boutekedjiret, Chemat, F. Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD). *J Innovative Food Science Emerging Technologies*. 2011. 12, 163-170.
- Saleh, R M., Ismail, A A., EI Hosary, A A., 1982. Corrosion inhibition by naturally occurring substances. *J British Corrosion Journal*. 2010. 17, 3, 130-135.
- Sanderson, H., Ingerslev, F., Brain, R A., Halling-Sorensen, B., Bestari, J K., Wilson, C J., Johnson, D J., Solomon, K R. Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC-UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions. *J Chemosphere*, 2005.vol. 60, no 5, 619-629.
- Sato, T., Ruch, R. Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption. *Surfactant science series*, 1980. vol.32, chapitre I, New York.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., Heberer, T. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *J Chemosphere*, 2015. 60, 245–253.
- Senesi, N., Chen, Y., Gerstl, Z., Mingelgrin, U., Yaron, B. *Springers- Verlag*, 1989.37-90, Berlin.

Bibliographie

- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C V J. *J Hazardous Materials*. 2006. 136, 800-808.
- Servais, P., Passerat, J. Antimicrobial resistance of fecal bacteria in waters of the Seine river watershed (France). *J Science of the Total Environment*, 2009. 408, 365-372. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.042.
- Silva, J P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and purification technology*, 2004, vol 40, 309.
- Singh, A., Singh, V K., Quraishi, M A. Effect of fruit extracts of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *J of Materials and Environmental Science*. 2010. 1, 162-174.
- Sips, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equation. *J Chemical Physics*. 1948. 16, 490-495.
- Slejko, E L., Dekker, M. Adsorption technology: A step by step approach to process evaluation and application. *J Chemical industries*, Vol 19, New York, 1985. ISBN: 0824772857.
- Smits, P., AH, E., Freeman, J L. Environmental cleanup using plants: biotechnological advances and ecological considerations. *J The Ecological Society of America*. 2005.
- Spiegel-Roy, P., Goldschmidt, E E. *Biology of Citrus*. Cambridge: Cambridge University Press. New phytol, 1996. 136, 369-373.
- Stamatelatos, K., Frouda, C., Fountoulakis, M S., Drillia, P., Kornaros, M., Lyberatos G. Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluent : the example of carbamazepine. *Water Science and Technology: J Water Supply*, 2003. 3(4) 131-137.
- Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., Hartmann, A. Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997. 36: 174-179.
- Stumpf, M., Ternes, T A., Haberer, K. Determination of pharmaceuticals in sewage plants and river water. *VomWasser*, 1996. 86, 291–303.
- Stumpf, M., Ternes, T A., Wilken, R D., Rodrigues, S W., Baumann, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *J Science of the Total Environment*, 1999. 225, 135–141.

Bibliographie

- Sun, L M ; Meunier, F. Adsorption, Aspects théoriques. Les techniques de l'ingénieur, 2003, 2430.

T

- Ternes, T A., Bonerz, M., Schmidt, T. Determination of neutral pharmaceuticals in Wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. J of Chromatography A, 2001. 938(1/2) :175–185.
- Ternes, T A., Hirsch, R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. J Environmental Science and Technology. 2001. 34: 2741-2748.
- Ternes, T A., Janex, M L., Knacker, T., Kreuzinger, N., Siegrist, H. Detailed report of POSEIDON project.2004. disponible sur: <<http://www.eu-poseidon.com>>. Consulté le : 01/03/2019.
- Ternes, T A. Occurrence of drugs I german sewage treatment plants and river. J of Water Research, 1998. 32, 3245-3260.
- Ternes, T A., Stüber, J., Hemmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances fromwastewater?. J of Water Research. 2003. vol 37. 1976-1982.
- Teuscher, E., Anton, R., Lobstein, A. Plantes aromatiques. Ed. Tec et Doc-Lavoisier, Paris. 2005. 60-79.
- Thiele-Bruhn, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. J of Plant Nutrion and Soil Science, 2003.vol. 166, no 2, 145-167.
- Tian, Q., Miller, E G., Ahmad, H., Tang, L., Patil, B S. Differential inhibition of human cancer cell proliferation by citrus limonoids. J Nutrition and Cancer. 2001. 40,180-184.
- Togola, A. Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. 316 p. Thèse de Doctorat, Univ de Bordeaux I, France, 2006.
- Toutou, Y. Pharmacologie. Ed. Masson, 10^{ème} édition, 2003. 390.

U

- Urano, K., Tachikawa, H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.2. Adsorption rates and breakthrough curves. J Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. vol. 30, no 8, 1879-1899.

Bibliographie

- USEPA. Estimation Program Interface (EPI). Suite, V3.12. USEPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington DC. 2000.
- USEPA. Status of pesticides in registration, reregistration and special review. Rainbow Report. Office of pesticide programs. Washington DC, 1998. 461.

V

- Vermeulan, T H., Vermeulan, K R., Hall, L C. J Industrial and chemical engineering fundamentals. 1966. 5, 212–223.
- Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D G., Santas, P., Santas, R. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. J Bioresource Technology. 2007. 98, 2, 296- 301.
- Vidal. Article intitulé Base de données des prescripteurs libéraux, Fréquentation certifiée par l'ACPM/OJD [en ligne]. Disponible sur < <https://www.vidal.fr/>>, 2018. Consulté le : 01/03/2019.
- Virginie, G G. Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface. 285 p. Thèse de Doctorat, Univ Claude Bernard Lyon I, 2009.
- Virost, M., Tomao, V., Ginies, G., Visinoni, F., Chemat, F. Green procedure with a green solvent for fats and oils" determination Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation. J of Chromatography A. 2008.1196, 147-152.

W

- Wang, X., Chen, Q., Lu, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. J Food Hydrocolloids. 2014. 38, 129-137.
- Wang, Y C., Chuang, Y C., Hsu, H W. The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. J Food Chemistry. 2008. 106, 1, 277-284.
- Webb, S. A data bases perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals. Aquatic risk characterization. In: Kummerer, K. (Ed.), first edition, Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks. Springer-Verlag, Berlin, 2001.205-219.
- Weber, J R., Morris, J C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J of Sanitary Engineering Division, 1963.vol.89, 31.

Bibliographie

- Weber, W j., Vanvliet, B M. Conventional purification water process in particular to remove dissolved. Ed: I.H. Suffet; M.J. Mc Guirel; 1998. 55, 80-115.
- Wilkins, M R., Widmer, W., Grohmann, K. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. *J Process Biochemistry*. 2007. 42, 12, 1614-1619.

X

- Xuan, Z., Tang, T., Li, X., Liu, Y., Luo, F. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. *J Biochemical Engineering*, 2006.31, 160-164.

Y

- Yeoh, S., Shi J., Langrish, T A G. Comparisons between different techniques for water based extraction of pectin from orange peels. *J Desalination*. 2008. 218, 229-237.
- Yu, J T., Bouwer, E J., Coelhan, M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluents. *J Agriculture Water Management*, 2006. 86, 72-80.
- Yu, L., Luo, M L. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes byjerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J Environmental Chemical Engineering*, 2014. 2, 220-229.

Z

- Zlokarnik, M., Weinheim, W. Stirring: theory and practice. *Organic process research and development*. 2001. 362. , 6(2), 203-204.
- Zmit, H., Khemis, N., Zaouch, L., Benmtir, I. La culture des agrumes. Institut Technique de l'Arboriculture Fruitière et de la Vigne. 2013. 27. Consulté le 20-02-19 sur < <https://www.itafov.dz/dg/manif/636.pdf>>
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *J Lancet*, 2000. 355 (9217):1789-90.