

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



Département Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Contribution à l'utilisation de la Luffa Cylindrica dans la
rétention de l'Oxytétracycline**

Proposé et dirigé par :

M^{me} F. Mohellebi

M^{elle} F. Kies

Etudié par :

M^r. Khaled REMITA

M^r. Mohammed RAHHOU

Soutenu le 24 Juin 2012, devant le jury composé de :

M ^r C.E. CHITOUR	Professeur Emérite (ENP)	Président
M ^r E.H. BENYOUSSEF	Professeur (ENP)	Examineur
M ^m S. HADDOUM	Maitre assistante A (ENP)	Examinatrice
M ^m F. MOHELLEBI	Maître de conférences A (ENP)	Rapporteur
M ^{elle} F. KIES	Maître assistante B (ENP)	Rapporteur

Promotion : Juin 2012

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le tout miséricordieux, louanges à Allah qui grâce à lui, nous avons pu accomplir ce modeste projet, en espérant qu'il soit bien réalisé et bénéfique.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, dirigé par le Professeur Emérite C.E. CHITOUR, du département de Génie Chimique, sous la direction de M^{me} F. MOHELLEBI et M^{elle} F. KIES. Nous les remercions d'avoir dirigé notre travail et d'avoir su créer les conditions qui nous ont permis de mener à bien ce projet. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect.

Nous les remercions pour leur compréhension, leur gentillesse et leur bonne humeur. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nos remerciements s'adressent également à. M^r le Professeur Emérite C.E. CHITOUR pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury et à M^r le Professeur E.H. BENYOUSSEF et M^{me} S. HADOUM pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nos remerciement vont aussi aux enseignants et techniciens des départements de Génie chimique, Génie de l'Environnement et Génie Métallurgie pour l'aide technique qu'ils nous ont apportée .

Merci aussi à toute la promotion 2011/2012 du département Génie Chimique de l'ENP qui a instauré une ambiance plus que sympathique durant nos 5 ans d'études.

Enfin, nous ne serions jamais assez reconnaissants envers ceux qui nous ont soutenus moralement et matériellement afin de mener à terme ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères que je possède au monde : A mes parents que j'aime énormément, que Dieu me les garde,

- A mes frères : Djaber, Farouk, Maher,
- A toutes la famille Remita,
- A tous mes amis,
- A tous ceux qui me sont chers,
- A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin,
- A celui qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance,

Mohammed.

Khaled

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères que je possède au monde :

- A mes grands-parents que j'aime énormément, que Dieu me les garde de,
- A mes frères,
- A mes sœurs,
- A toutes la famille Rahhou,
- A tous mes amis,
- A tous ceux qui me sont chers,
- A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin,
- A celui qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance,

Khaled.

Mohammed

الموضوع : مساهمة في دراسة استعمال اللوف سيلانديكا لامتزاز الاوكسييتتراسكلين

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تثمين ما دة نباتية (اللوف سيلانديكا) لتطهيرالمياه الملوثة بملوث مجهري من اصل صيدلاني (أكسييتتراسكلين). في الخطوة الأولى، أجرينا معالجة فيزيائية وكيميائية للوف لتحسين سعة امتزازها. في الخطوة الثانية، أجرينا تجارب الامتزازبالوضع الثابت، للاوكسييتتراسكلين على اللوف وقمنا بدراسة الآثار المترتبة على مختلف المؤثرات : مدة الاتصال، التركيز الأولي لأوكسييتتراسكلين، كتلة اللوف و درجة الحموضة الأولية للمحلول. التحليل النظري للنتائج جاء على أساس تحديد حركية الامتزاز وعن طريق نمذجة ايسوثرم امتزاز اللوكسييتتراسكلين على اللوف من خلال استعمال نموذجي لونجمير و فراندليتس.

الكلمات المفتاحية: اللوف سيلانديكا ؛ أكسييتتراسكلين؛ امتزازبوضع ثابت، ايسوثرم الامتزاز.

Titre : Contribution à l'utilisation de la Luffa Cylindrica dans la rétention de l'Oxytétracycline

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à valoriser une matière végétale (Luffa Cylindrica) pour la rétention d'un micropolluant d'origine pharmaceutique (Oxytétracycline). Dans la première étape, nous avons effectué un prétraitement physico-chimique de la Luffa pour améliorer sa capacité d'adsorption. Dans la deuxième étape, nous avons réalisé des essais d'adsorption, en mode statique, de l'Oxytétracycline sur la Luffa et nous avons étudié les effets de divers paramètres : le temps de contact, la concentration initiale en Oxytétracycline, la masse de Luffa et le pH initial de la solution d'adsorbat. L'interprétation théorique des résultats obtenus s'est faite sur la base de la détermination de la cinétique d'adsorption et sur la modélisation des isothermes d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa par le biais des modèles de Langmuir et Freundlich.

Mot clés : Luffa Cylindrica, Oxytétracycline, adsorption statique, isotherme d'adsorption.

Title: Contribution to the use of Luffa Cylindrica in the retention of Oxytetracycline

Summary:

The objective of this study is to develop a vegetal material (Luffa cylindrica) for the retention of a pharmaceutical micropollutant (Oxytetracycline). In the first step, we conducted a physico-chemical pretreatment of Luffa to improve its adsorption capacity. In the second step, we performed adsorption tests, in static mode, of Oxytetracycline on Luffa and we studied the effects of various parameters: time contact, initial concentration of Oxytetracycline, mass of Luffa and initial pH of the adsorbate solution. The theoretical interpretation of the results was made on the basis of determining the adsorption kinetics and modeling the adsorption isotherms of Oxytetracycline on Luffa using the Langmuir and Freundlich models.

Key words: Luffa cylindrica, Oxytetracycline, static adsorption, adsorption isotherm.

Sommaire

Introduction général.....	01
----------------------------------	-----------

Partie Théorique

I. Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans

L'environnement.....	05
-----------------------------	-----------

I.1. Présence des médicaments dans l'environnement.....	05
--	-----------

I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement	07
---	-----------

I.3. Présence des antibiotiques dans les stations d'épuration.....	08
---	-----------

I.4. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	09
---	-----------

- Impacts potentiels sur la santé humaine.....	09
--	----

II. Techniques de traitement de l'eau	11
--	-----------

II.1. Traitements biologique.....	11
--	-----------

II.2. Traitements physico-chimiques.....	11
---	-----------

II.3. Traitements thermiques.....	12
--	-----------

II.4. Traitements chimiques spécifiques.....	12
---	-----------

II.5. Echange d'ions.....	12
----------------------------------	-----------

II.6. Techniques membranaires.....	12
---	-----------

II.7. L'adsorption.....	13
--------------------------------	-----------

II.7.1. Définition	13
---------------------------------	-----------

II.7.2. Types d'adsorptions.....	13
---	-----------

II.7.3. Mécanisme d'adsorption.....	14
--	-----------

II.7.4. Les adsorbants	15
-------------------------------------	-----------

II.7.5. Cinétique adsorption.....	16
--	-----------

II.7.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	16
--	-----------

II.7.7. Modélisation des différents types d'isothermes.....	18
--	-----------

a. Isotherme de Langmuir.....	18
--------------------------------------	-----------

b. Isotherme de Freundlich.....	18
II.7.8. Facteurs influençant l'adsorption.....	19
a. La nature de l'adsorbant.....	19
b. Le type d'adsorbant.....	19
c. La nature de l'adsorbât.....	20
d. Les concentrations des substances à adsorber.....	20
e. La nature du milieu.....	20
f. Les facteurs physiques.....	20
II.7.9. Domaine d'application de l'adsorption.....	21
III. Luffa Cylindrica.....	23
III.1. Historique.....	23
III.2. Description de la plante.....	23
III.2.1. Propriétés physiques.....	24
III.2.2. Stabilité chimique de la Luffa.....	24
III.3. Caractérisation morphologique	24
III.3.1. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	24
III.3.2. Analyse au microscope optique (MO)	26
III.3.3. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR).....	27
III.4. Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica.....	28
III.5. Utilisations.....	28
IV. L'Oxytétracycline.....	31
IV.1. Historique.....	31
IV.2. Définition	31
IV.3. Structure chimique	31
IV.4. Propriétés physico-chimiques.....	32
IV.4.1. Caractères physiques.....	32
IV.4.2. Caractères chimiques.....	32

IV.5. Stabilité.....	32
IV.6. Mécanisme d'action.....	33
IV.7. Présence de l'Oxytétracycline dans l'environnement	35

Partie expérimentale

I. Préparation de l'adsorbant	38
I.1. Lavage à l'eau chaude.....	38
I.3. Lavage avec une solution de la soude NaOH.....	38
I.4. Lavage avec l'acide nitrique HNO ₃	39
I.5. Séchage	39
I.6. Carbonisation	40
I.7. Traitement avec Na ₂ CO ₃	40
I.8. Broyage et Tamisage.....	41
II. Caractéristiques de l'adsorbant	43
II.1. Granulométrie	43
II.2. Diamètre moyen.....	43
II.3. Humidité	44
II.4. Masse volumique apparente.....	44
II.5. Masse volumique réelle.....	45
II.6. Porosité externe.....	45
II.7. pH de la Luffa.....	46
III. Adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa.....	48
III.1. Préparation des solutions d'Oxytétracycline.....	48
III.2. Dispositif expérimental	48
III.3. Méthode d'analyse	49
III.3.1. Principe de la méthode	49
III.3.2. Spectrophotomètre UV/Visible	49

III.3.3. Loi de Beer-Lambert	50
III.3.4. Détermination des longueurs d'onde de travail.....	51
III.4 Résultats Expérimentaux.....	51
III.4.1. Établissement des courbes d'étalonnage.....	51
III.4.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption.....	52
a. L'effet du temps de contact.....	52
a. 1. Détermination de temps d'équilibre	53
a. 2. Détermination de l'ordre de la cinétique.....	54
b. Effet de la masse du luffa <i>Cylindrica</i>	58
c. Effet de la concentration initiale d'Oxytétracycline.....	60
c. 1. Détermination de type l'isotherme d'adsorption.....	60
c. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	61
- modèle de Langmuir	61
- modèle de Freundlich	62
d. Effet de pH initial d'Oxytétracycline	66
Conclusion	69
Bibliographie.	
Annexe.	

Liste des figures

Partie théorique

Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique	06
Figure I.2 : Voies possibles de contamination de l'environnement dulçaquicole (eau douce) par les antibiotiques à usage vétérinaire.....	07
Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique.....	13
Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	15
Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	17
Figure III.1 : Fruit de Luffa	23
Figure III.2.a : Coupe transversale du fruit de Luffa	25
Figure III.2.b : Coupe longitudinale fruit de Luffa	25
Figure III.3 : faisceaux vasculaires Fibres de Luffa obtenu par MEB	25
Figure III.4 : Structure au microscope optique de la fibre de Luffa <i>Cylindrica</i>	26
Figure III.5 : Spectre infrarouge des fibres de Luffa <i>Cylindrica</i>	27
Figure IV.1 : Structure de l'Oxytétracycline	32
Figure IV.2 : Biodégradation de l'Oxytétracycline	33
Figure IV.3 : Action antibactérienne de l'Oxytétracycline.....	34

Partie expérimentale

Figure I.1 : Luffa après le traitement avec l'eau de javel	38
Figure I.2 : Traitement à la soude	39
Figure I.3 : Luffa après traitement à l'acide nitrique	39
Figure I.4 : Luffa après séchage.....	40
Figure I.5 : Luffa après traitement avec le carbonate de sodium.....	40
Figure II.1 : Analyse granulométrique de la Luffa traitée	43

Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental en mode statique	48
Figure III.2 : Schéma d'un spectrophotomètre	49
Figure III.3 : Principe de mesure par spectrophotomètre UV	50
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage	52
Figure III.5 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de temps.....	53
Figure III.6 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa	55
Figure III.7 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa	56
Figure III.8 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques(C=10 mg/l) .	57
Figure III.9 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques (C=30 mg/l)	57
Figure III.10 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques (C=50 mg/l)	58
Figure III.11 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline ...	59
Figure III.12 : Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.....	60
Figure III.13 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa	61
Figure III.14 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa pour les valeurs de $1/C_e$ comprises entre 0 et 0,3	62
Figure III.15 : Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa	63
Figure III.16 : Comparaison entre les données expérimentales et les modèles théoriques (Freundlich et Langmuir.....	64
Figure III.17 : Facteur de séparation d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.....	66
Figure III.18 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH	67
Figure III.19 : Conséquences pratiques de la réactivité chimique de l'Oxytétracycline	68

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau I.1 : Composés les plus souvent retrouvés dans l'environnement	05
Tableau I.2 : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans l'eau potable....	09
Tableau II.1: Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	14
Tableau II.2 : Propriétés des principaux adsorbants utilisés.....	15
Tableau III.1 : Composition chimique des différentes parties de la Luffa Cylindrica.....	25
Tableau III.2 : Comparaison des caractéristiques de Luffa Cylindrica avec d'autres fibres cellulosiques	26
Tableau III.3 : Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica	28
Tableau IV.1 : Présence de l'Oxytétracycline dans les milieux aquatiques	35

Partie expérimentale

Tableau II.1 : Analyse granulométrique	43
Tableau II.2 : Propriétés physiques de la Luffa Cylindrica.....	46
Tableau III.1 : Densité optique pour différentes concentrations de solution d'Oxytétracycline.	52
Tableau III.2 : Quantités adsorbées à l'équilibre	53
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'Oxytétracycline Sur la Luffa.....	56
Tableau III.4 : Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich	63
Tableau III.5 : Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	65

Liste des symboles et des abréviations

b	constante de Langmuir	(l/mg)
C	concentration du soluté en solution au temps t	(mg/l)
C_e	concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mg/l)
C₀	concentration initiale de soluté (Oxytétracycline)	(mg/l)
d	diamètre moyen des particules d'adsorbant	(μm)
d_i	diamètre moyen de la ième classe granulométrique	(μm)
DO	densité optique	(abs)
E	taux d'élimination	(%)
h	humidité en pourcentage massique	(%)
K	constante de Freundlich	—
k	nombre de classes granulométriques	—
k₁	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	(min^{-1})
k₂	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	(g/mg.min)
m	masse de l'adsorbant	(g)
m_i	masse de la ième classe granulométrique	(g)
m_m	masse de méthanol	(g)
m₁	masse de l'adsorbant après le séchage	(g)
n	constante de Freundlich	—
n_i	nombre de particules de la ième classe granulométrique	—
pH_f	pH final (après l'adsorption)	—
q_e	quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	(mg/g)
q_{e,calculée}	quantité d'adsorption calculée	(mg/g)
q_{e,exp}	quantité d'adsorption expérimentale	(mg/g)
q_m	quantité d'adsorption maximale	(mg/g)
q_t	quantité de soluté adsorbé à un instant t	(mg/g)
t	temps	(min)
V	volume total de du pycnomètre ou d'adsorbat	(ml)
exp	expérimentale	—
ρ_{app}	masse volumique apparente de l'adsorbant	(g/cm^3)
ρ_r	masse volumique réelle	(g/cm^3)
ϵ_e	Porosité externe	—
λ	longueur d'onde	(nm)
1ordre	Pseudo premier-ordre	—
2ordre	Pseudo deuxième-ordre	—

Introduction Générale

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie. Mais malheureusement, elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs. La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol. Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une des préoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement.

Pendant la dernière décennie, la détection fréquente de composés pharmaceutiques dans l'environnement a suscité une grande préoccupation scientifique et publique. En effet, ces micropolluants présentent un risque éco-toxicologique envers les organismes vivants qui n'est pas complètement évalué. Ces molécules présentent, surtout dans le milieu aqueux, un très haut danger pour des concentrations de l'ordre du ng/L. Ces dernières sont suffisantes pour induire des troubles de la reproduction chez diverses espèces de poissons et d'autres organismes aquatiques. Ces micropolluants constituent aussi une grave menace pour la santé publique malgré leurs très faibles concentrations.

La récupération de l'eau revêt une importance considérable. Pour cela, le développement de procédés d'épuration plus efficaces devient donc une question très importante avant que les risques ne soient entièrement évalués. Parmi ces procédés, l'adsorption, est une alternative intéressante pour l'élimination des polluants organiques ou métalliques et pour la décontamination des effluents pharmaceutiques.

Les opérations d'adsorption exploitent la capacité que possèdent certains solides à concentrer des substances spécifiques à leur surface. De cette manière, un ou plusieurs constituants d'une des phases liquide ou gazeuse peuvent être éliminés. C'est cette propriété qui est exploitée par l'introduction de l'adsorption dans le domaine de la dépollution ou la purification.

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la *Luffa Cylindrica* : un matériau végétal constitué d'un réseau très fibreux ayant une grande surface spécifique, susceptible d'adsorber les produits pharmaceutiques, les métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+}), les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques.

Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé à :

- La préparation de la matière adsorbante afin d'améliorer sa capacité d'adsorption et approcher celle des charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux mais qui sont chers et qui nécessitent une régénération coûteuse ce qui les rend peu accessibles aux pays en développement.
- la mise en œuvre de procédé d'adsorption en mode statique à l'échelle laboratoire d'une solution artificielle contenant un effluent pharmaceutique (l'Oxytétracycline) en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, masse de l'adsorbant, concentration initiale de l'effluent et le pH) sur la capacité d'adsorption de la *Luffa*.
- L'application de modèles cinétiques (modèle de Langergren-pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre) et des modèles d'isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich).

Partie théorique

Chapitre I

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

I. La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

I.1. Présence des médicaments dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps, les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce que le lien ait été fait entre le produit pharmaceutique éthynylestradiol et ses effets sur les poissons [1].

Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines [2].

Le tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux les plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau I.1: Composés les plus souvent retrouvés dans l'environnement [2].

Groupe	Produit Pharmaceutique
Antibiotiques	Ofloxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxycillin, Spiramycin, Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
Antidépresseurs	Miansérine
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptiques	Carbamazépine
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide Acétylsalicylique (Aspirin), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxène, Phénazone, Fenopropène, Paracétamol
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogènes et Hormones	Estrogènes et Hormones 17- β -estradiol, 17- α -éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrolacétate
Bêta-bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales notamment les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc [2].

Des efforts considérables ont été accomplis dans la mise au point de techniques d'analyse pour la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (y compris les eaux usées et les boues) et dans l'évaluation de leur devenir dans l'environnement (sorption, biodégradabilité) [2].

Malgré ces efforts, cette tâche analytique continue à être un composant limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. La difficulté réside dans la complexité de la matrice (ex : eaux résiduaires), la grande diversité des molécules ainsi que les faibles concentrations aux quelles ces molécules sont retrouvées.

La figure I.1 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet [2].

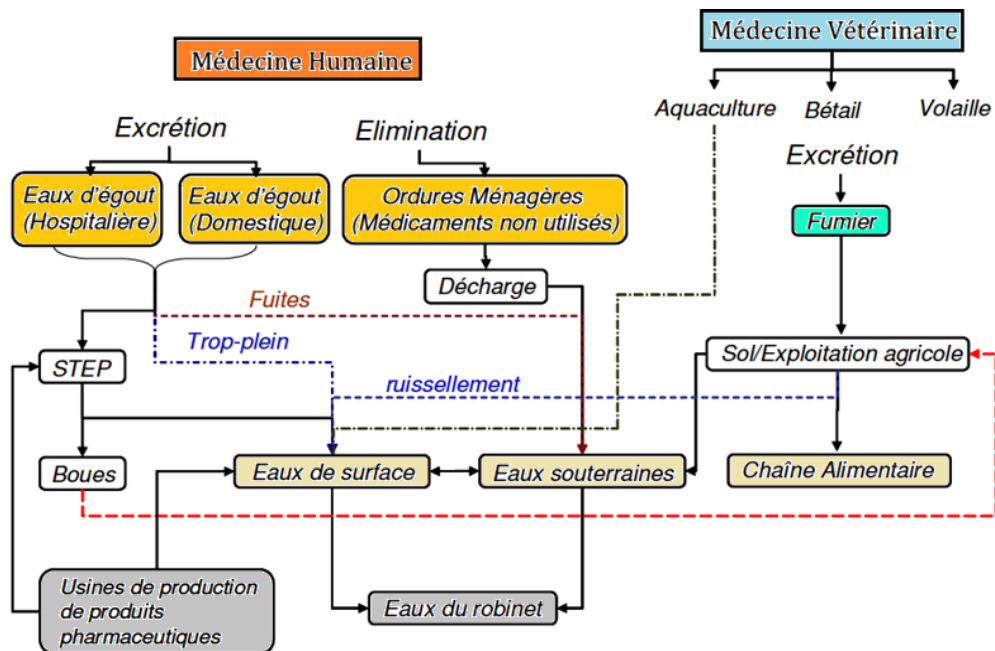


Figure I.1. Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [2].

La plupart des molécules thérapeutiques subissent, après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques. Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration [2].

De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose administrée en 24 heures se retrouvent dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée se retrouvent ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques [2].

I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement

En raison de l'utilisation limitée de l'acide oxolinique, de la fluméquine et de l'Oxytétracycline en médecine humaine, seules les sources de contamination de l'environnement à partir de l'usage vétérinaire de ces antibiotiques seront envisagées (figure I.2).

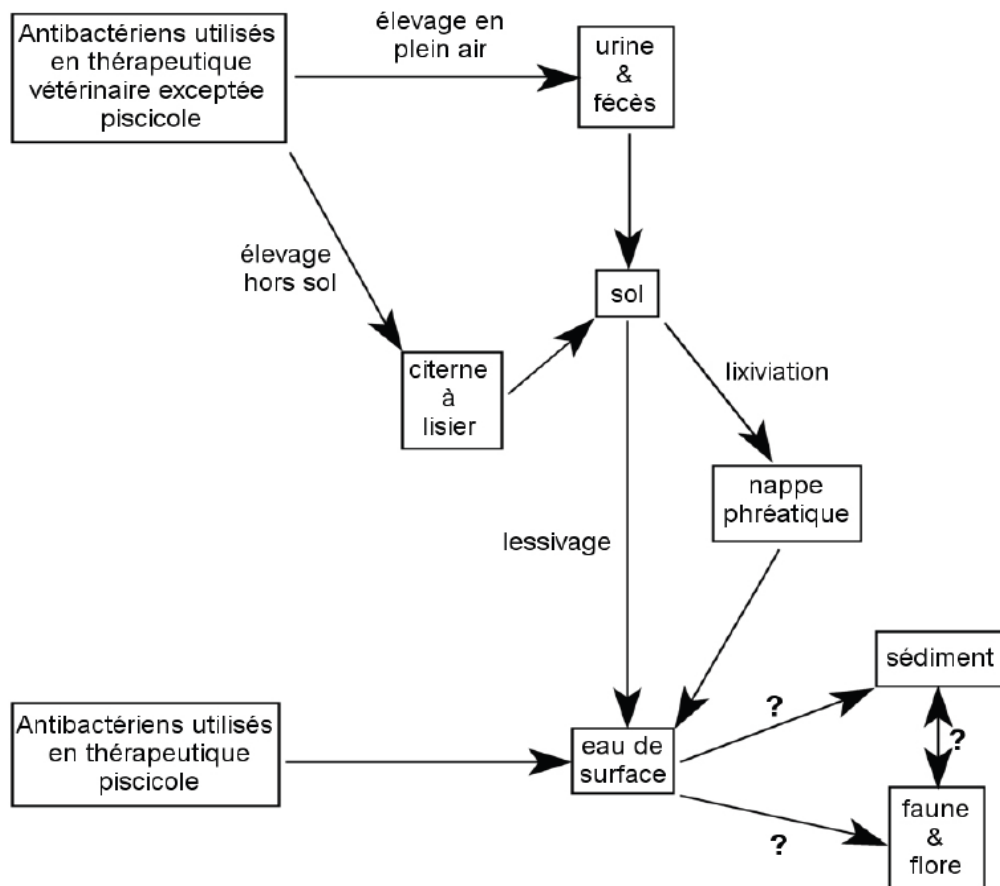


Figure I.2 : Voies possibles de contamination de l'environnement dulçaquicole (eau douce) par les antibiotiques à usage vétérinaire [3].

Les antibiotiques à usage vétérinaire, lorsqu'ils sont administrés à des animaux en élevage intensif, se retrouvent en grande majorité dans le lisier. Celui-ci est stocké en citerne avant d'être épandu et la durée de stockage ainsi que les conditions d'épandage doivent être réglementées [3].

Des concentrations de 20 ng/kg de tétracycline ont ainsi été détectées dans le sol. Elles peuvent alors contaminer les eaux de surface par lessivage ou contaminer les eaux souterraines par lixiviation [4].

I.3. Présence des antibiotiques dans les stations d'épuration

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration [2].

Des études récentes ont montré la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ [2].

Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont les antibiotiques, antiépileptiques, antiphlogistiques, produits de contraste, régulateurs de lipides, bêtabloquants et tranquillisants. Ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques [2].

Il faut remarquer que les concentrations détectées dans les effluents et les milieux naturels dépendent non seulement des caractéristiques et des performances de traitement des stations d'épuration, mais également des habitudes de consommation selon le pays. Par exemple, l'acide clofibrigue n'est pas détecté en France ; il s'agit du principal métabolite du clofibrate qui a été remplacé par le fénofibrate, le bézafibrate ou le gemfibrozil [2].

Tableau I.2 : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable [5,6].

Composés	Pays	Concentration maximale retrouvée (ng/L)
Bezafibrate	Allemagne	27
Bleomycine	Angleterre	13
Acide Clofibrigue	Allemagne	70-270
	Italie	5,3
Carbamazepine	Canada	24
	Etats Unis	258
Diazepam	Angleterre	10
	Italie	23.5
Diclofenac	Allemagne	6
Gemfibrozil	Canada	70
Ibuprofène	Allemagne	3
Phénazone	Allemagne	250-400
Propylphénazone	Allemagne	80-120
Tylosin	Italie	1.7

I.4. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

Le risque potentiel associé à la présence de produits pharmaceutiques à des faibles concentrations dans les milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats. Dans le milieu aquatique, sauf pour les hormones stéroïdiennes, aucune étude in situ permettant d'évaluer objectivement le rôle de la présence des médicaments sur des perturbations d'organismes ou de communautés n'est actuellement disponible. Néanmoins, il ne peut être exclu, sur la base des connaissances actuelles, qu'à long terme la présence continue de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestre ne soit source de danger [2].

-Impacts potentiels sur la santé humaine

Les scientifiques ne connaissent pas encore la pleine ampleur et l'importance des effets de ces composés chimiques sur la santé humaine. Les concentrations des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont basses et ne sont pas susceptibles d'être une menace immédiate pour l'être humain. Il y a des informations disponibles limitées au sujet des effets potentiels sur la santé à long terme [7].

Chapitre II

Techniques de traitement de l'eau

II. Techniques de traitement de l'eau

II.1. Traitements biologiques

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ces composés organiques sont nocifs pour l'environnement, puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans l'eau, qui est nécessaire à la survie des animaux aquatiques.

Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement. Les micro-organismes hétérotrophes utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie [8].

II.2. Traitements physico-chimiques

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, filtres et membranes) et/ou des produits chimiques, notamment des coagulants (Chlorure ferrique, Sulfate d'aluminium...). On les utilise pour certains effluents industriels (toxiques) ou lorsque l'on doit gérer des variations rapides de flux à traiter (cas des stations d'épuration de communes touristiques). Dans l'état actuel des technologies, les membranes de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont réservées à la potabilisation de l'eau.

Dans les installations complexes devant traiter plusieurs situations ou types de pollutions, on peut rencontrer les deux filières simultanément. Classiquement, une station d'épuration urbaine à boues activées comprend les étapes suivantes:

1-Prétraitement : dégrillage, dessablage, déshuilage,

2-Traitement primaire : simple décantation avec récupération des boues et écrémage des flottants,

3-Traitement secondaire : aération et brassage, décantation secondaire (dite aussi clarification). A partir de ce dernier élément, l'eau clarifiée est rejetée et les boues décantées sont renvoyées en plus grande partie vers le bassin d'aération, la partie excédentaire étant dirigée vers un circuit ou un stockage spécifique,

4. Traitement tertiaire : Les traitements tertiaires font appel à des opérations unitaires ou à des techniques basées sur des réactions chimiques sélectives, sur l'échange d'ions, l'adsorption ou les procédés de séparation sur membranes poreuses [8].

II.3. Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [8].

II.4. Traitements chimiques spécifiques

Appelés aussi techniques de déphosphatation, de dénitrification, de défertilisation et de démagnétisation, dont le but est l'élimination respectivement des phosphates, des nitrates, du fer et du manganèse récalcitrants lors des traitements précédents.

Ces traitements englobent également la désinfection des eaux pour éliminer tout risque de contamination par les microorganismes. La désinfection ne peut être réalisée que si l'eau est préalablement épurée et clarifiée [9].

II.5. Echange d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des substances minérales ou organiques, comportant dans leur structure, des fonctions acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles, avec ceux du liquide à traiter. Cette technique permet d'éliminer presque tous les ions polluants de l'eau [10].

II.6. Techniques membranaires

Les techniques de filtration sur membrane sont basées sur la séparation d'un certain composant d'un fluide à des pressions relativement élevées, effectuées par une membrane polymérique ou inorganique (généralement synthétique). La pression exercée change inversement avec la taille des pores de la membrane. Il existe actuellement quatre catégories ou " classes " de

membranes, de la plus petite à la plus grande selon la taille des pores. Ce sont l'Osmose Inverse (OI), la Nano Filtration (NF), l'Ultrafiltration (UF) et la Micro-Filtration (MF) [11,12].

II.7. L'adsorption

II.7.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [8].

II.7.2. Types d'adsorption

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz-solide, liquide-solide ou gaz-liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être mis en évidence :

- ❖ une adsorption physique ou physisorption (Figure II.1) due essentiellement aux forces de Van Der Waals. Cette adsorption ne modifie pas la nature de l'adsorbat et est caractérisée par une réversibilité très rapide.

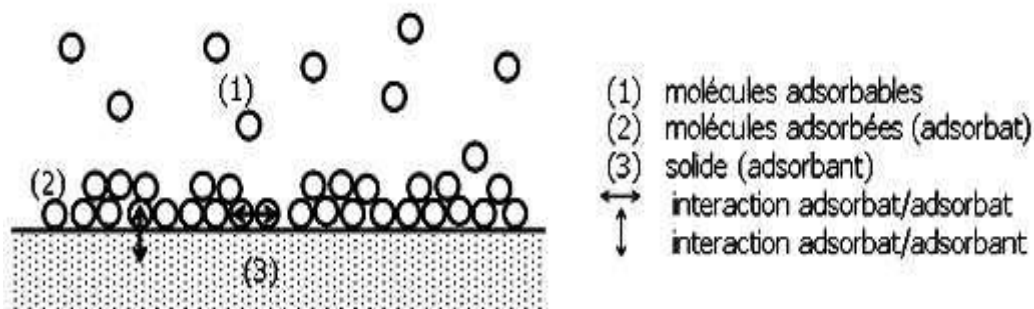


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique [8].

- ❖ une adsorption chimique ou chimisorption, est en général, un phénomène plus lent et exothermique. Elle est caractérisée par des forces plus intenses. Des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption est en général irréversible [13].

Le tableau II.1 ci-après, nous montre les différences entre ces deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13, 14,15].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de VANDER WAALS	Forces chimiques
Température du processus	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée comparée à la Température d'ébullition de l'adsorbat.
Chaleur d'adsorption	Exothermique. (de 1 à 10 kcal/mole)	Exothermique. (de 15 à 25 kcal/mole)
Processus de désorption	Facile	difficile
Cinétique	Rapide	lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche et multicouches
Réversibilité	Réversible.	Irréversible.

II.7.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur trois étapes (Figure II.2):

Etape 1-Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule.

Etape 2-Transferts de masse interne : transfert de masse interne macroporeux et transfert de masse interne microporeux. Dans la phase de transfert de masse interne macroporeux, les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur de particule se fait sous l'influence du gradient de concentration.

Etape 3- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique [8].

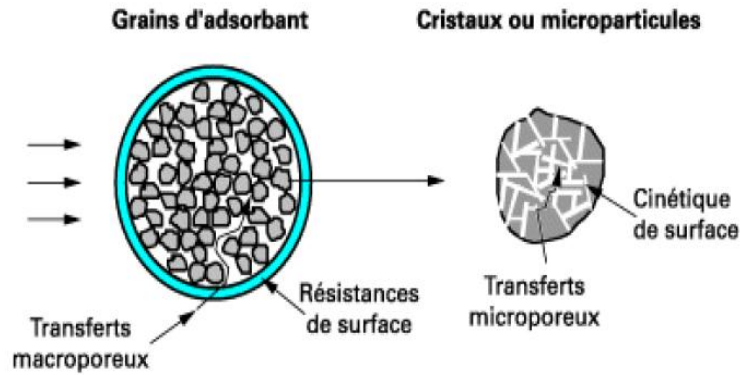


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption [8].

II.7.4. Les adsorbants

Au sens large, tous les solides sont des adsorbants mais seuls ceux qui ont une surface spécifique et une porosité importante sont intéressants pour réaliser une adsorption significative.

Les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles poreuses inférieures à 2 nm , ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées (Tableau II.3). Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où, le nom de tamis moléculaires) [16].

Tableau II.3 : Propriétés des principaux adsorbants utilisés [16].

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

II.7.5. Cinétique adsorption [17]

Une (ou plusieurs) des étapes d'adsorption citées précédemment, peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence,
- La concentration du soluté adsorbable,
- La surface offerte liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

II.7.6. Classification des isothermes d'adsorption

L'examen du grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis dès 1940, de proposer cinq types d'isothermes (Figure II.3) [13].

a. Isotherme de type I

Cette isotherme est relative à la formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 °A.

b. Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient sur des solides peu poreux ou à macro pores supérieurs à 500A°. Les poly couches apparaissent une fois que la surface est pratiquement et entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire.

c. Isotherme de type III

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire.

d. Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000Å°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

e. Isotherme de type V

Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

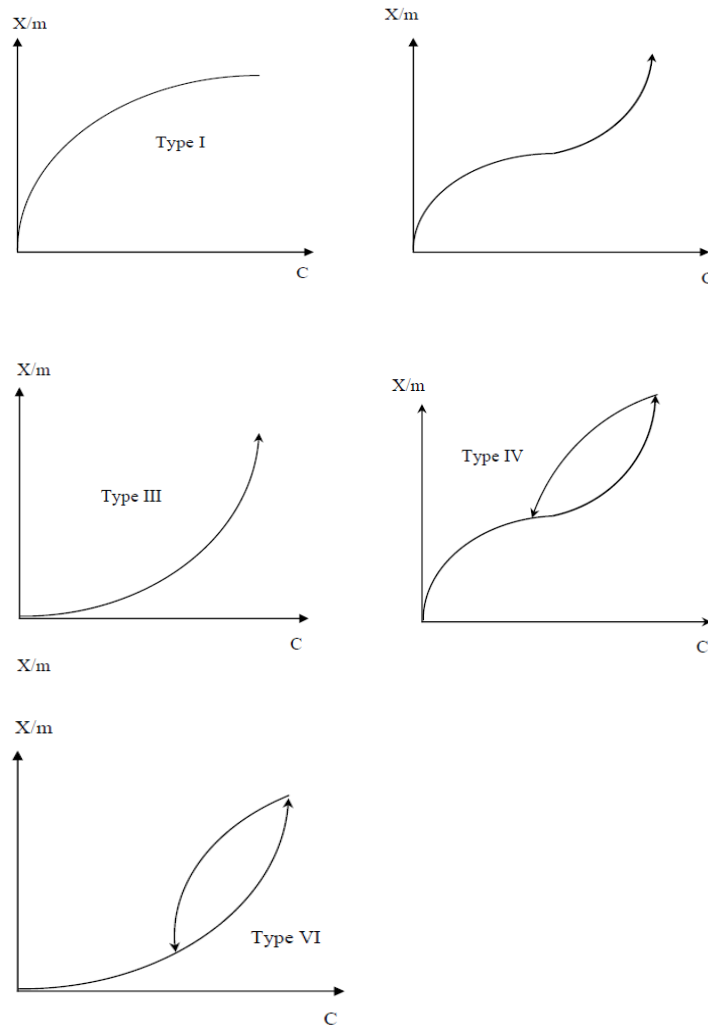


Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [13].

II.7.7. Modélisation des différents types d'isothermes

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption [13].

a. Isotherme de Langmuir [13]

L'isotherme de **Langmuir** est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

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

Avec

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

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

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

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation (1) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_d=1/b$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

b. Isotherme de Freundlich [13]

L'isotherme de **Freundlich** est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = k. C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

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

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln(C_e) \quad (4)$$

II.7.8. Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont :

a. La nature de l'adsorbant

On distingue :

- Les adsorbants polaires

Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires.

-Les adsorbants non polaires

Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires.

b. Le type d'adsorbant [13]

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Ces caractéristiques sont :

- la surface spécifique qui s'étend de 1 m²/g à plus de 1500 m²/g,
- Le volume des pores et leurs distributions,
- les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

c. La nature de l'adsorbat [18]

Elle est caractérisée par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire,
- Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire,
- Sa structure moléculaire.

d. Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. Plus la solubilité d'adsorbat est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [13].

e. La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [15].

f. Les facteurs physiques**- L'agitation**

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe par conséquent, le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [14].

-La température

L'adsorption est souvent un processus exothermique, elle est favorisée par les basses températures [15,18].

II.7.9. Domaines d'application de l'adsorption [18]

L'adsorption, souvent mise en œuvre dans l'industrie, est rencontrée dans les cas suivants :

- Séchage,
- Traitement des huiles,
- la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène),
- Décoloration,
- Industries pétrolières et pétrochimiques (la séparation des hydrocarbures : paraffines linéaires et ramifiées, par exemple),
- les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs,...etc),
- la production de médicaments,
- Industrie textile.

Chapitre III

La Luffa Cylindrica

III. La Luffa Cylindrica

III.1. Historique

L'utilisation de la Luffa comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel.

La luffa originaire de la bande tropicale d'Asie est une culture traditionnelle à usage alimentaire, officinal et ornemental dans certains pays comme l'Inde, la Malaisie, le Japon et le Moyen Orient. Longtemps, ses fruits étaient utilisés comme « éponge végétale » [19].

La Luffa est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées [20]. Il y a deux espèces principales de luffa cultivée: la luffa à angles ou gombo chinois (acutangula de Luffa), fruit non-mûr avec des arêtes longitudinales consommé comme courge d'été et la courge lisse de luffa ou d'éponge (moulin d'aegyptiaca de Luffa) parfois mangé comme légume, mais dont le fruit mûr est principalement employé pour faire des éponges pour des produits de beauté et le nettoyage de peau [21].

III.2. Description de la plante

La Luffa donne un fruit de forme cylindrique et légèrement anguleux, droit et recourbé et de taille très variable allant de 40-90cm de longueur et de 10-40cm de largeur. Initialement blanchâtre et légèrement pubescent, il devient vert et glabre au cours de sa croissance (figure III.1).



Figure III.1: Fruit de Luffa [21].

A maturité, la plante prend la forme d'un enchevêtrement de fibres à la fois malléables (on peut les comprimer ou les expandre en faisant varier leur teneur en eau). Extrêmement résistante et ultralégère, son épicarpe est brun-jaune foncé, glabre, sec et cartacé avec un endocarpe fibreux et spongieux en raison de la disparition de la pulpe et de la seule

persistance des faisceaux fibro-vasculaires qui constituent des fibres coriaces et élastiques. A un stade avancé de la maturation, le fruit de la Luffa ressemble à un réseau spongieux de fibres à la fois moelleux et très léger [20].

III.2.1. Propriétés physiques [20]

- une densité comprise entre 0,7 et 0,86,
- Un touché rigide et désagréable,
- Jaunissement aux températures élevées ($\approx 120^{\circ}\text{C}$),
- Brûlent plus au moins rapidement.

III.2.2. Stabilité chimique de la Luffa

La Luffa à angles peut être stockée jusqu'à 2 à 10 semaines à 12°C [22,23].

-Action des acides

Les concentrés d'acide chlorhydrique et phosphorique détruisent les cordes de la Luffa à température ambiante. L'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitrocellulose [24].

-Action des oxydants

Les oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène) à faible concentration détruisent les colorants existants dans les fibres des cordes de Luffa et sont utilisés pour son blanchiment [24].

III.3. Caractérisation morphologique

Un plant de luffa Cylindrica produit en moyenne 20 à 25 fruits dont le poids peut varier de 0,5 à 2,5kg. On en trouve aux formes très variées, cylindriques ou légèrement anguleuses, droites ou recourbées. Au début de sa croissance, le fruit peut être comestible mais à maturité il devient fibreux et spongieux en raison de la disparition de la pulpe, d'où son nom « d'éponge végétale » ou de « courge éponge ». Au stade final de sa maturation, il présente un opercule sur sa face axiale d'où tombe une petite graine noire lorsque le fruit sec est secoué. Un fruit moyen desséché pèse environ 40g [20].

III.3.1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) [20]

Fruit à plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur (figure III.2.a et figure III.2.b). Les observations en MEB ont donné les résultats suivants :

- ❖ la partie centrale du fruit s'appelle le noyau ou bien le filet,
- ❖ la partie périphérique au noyau s'appelle le mur,
- ❖ la couche superficielle recouvrant le mur est constituée d'une quantité importante de faisceaux vasculaires (Figure III.3).

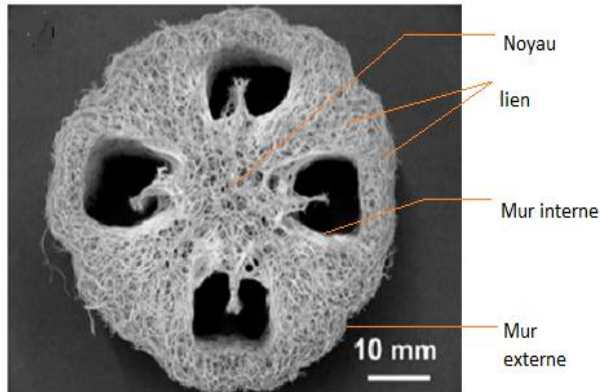


Figure III.2.a : Coupe transversale du fruit de Luffa [25].

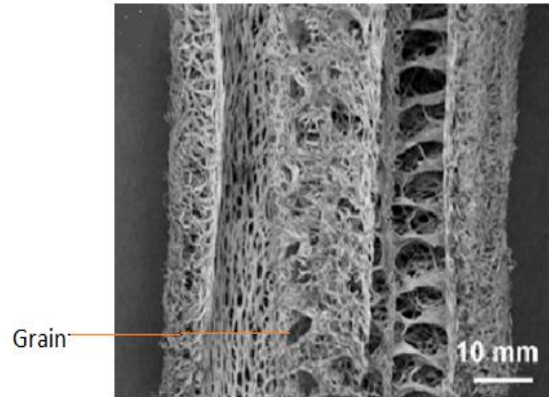


Figure III.2.b : Coupe longitudinale fruit de Luffa [25].

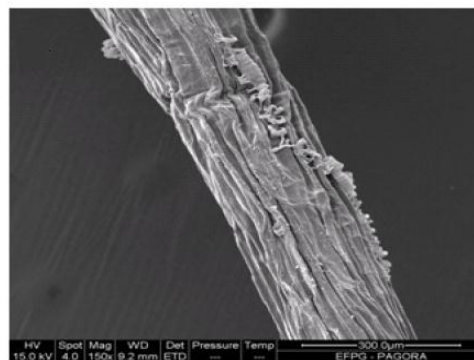
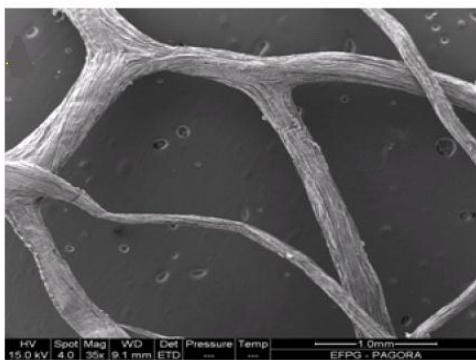


Figure III.3 : faisceaux vasculaires Fibres de Luffa obtenu par MEB [25].

Afin de connaître les pourcentages élémentaires en composés chimiques de chaque partie, des études effectuées sur la Luffa au sein du laboratoire central d'analyse du CNRS de Vernaison à Paris ont donné les résultats suivants (Tableau III.1) :

Tableau III.1 : Composition chimique des différentes parties de la Luffa Cylindrica [26].

	% C	% H	% N	% O	Autres	Totale
Mur interne	49,50	8,18	2,97	36,10	3,25	100%
Mur externe	46,50	7,72	3,78	37,60	4,40	100%
Lien	59,60	8,09	2,96	26,50	2,85	100%
Noyau	66,10	6,75	5,03	21,30	0,82	100%

III.3.2. Analyse au microscope optique (MO) [24]

L'observation au microscope optique (Figure III.4) a permis d'accéder aux aspects suivants :

- fibres non homogènes de section circulaire avec diamètre allant de 8 à 30 μm ;
- longueur moyenne de 0,9 mm.
- caractère souple.

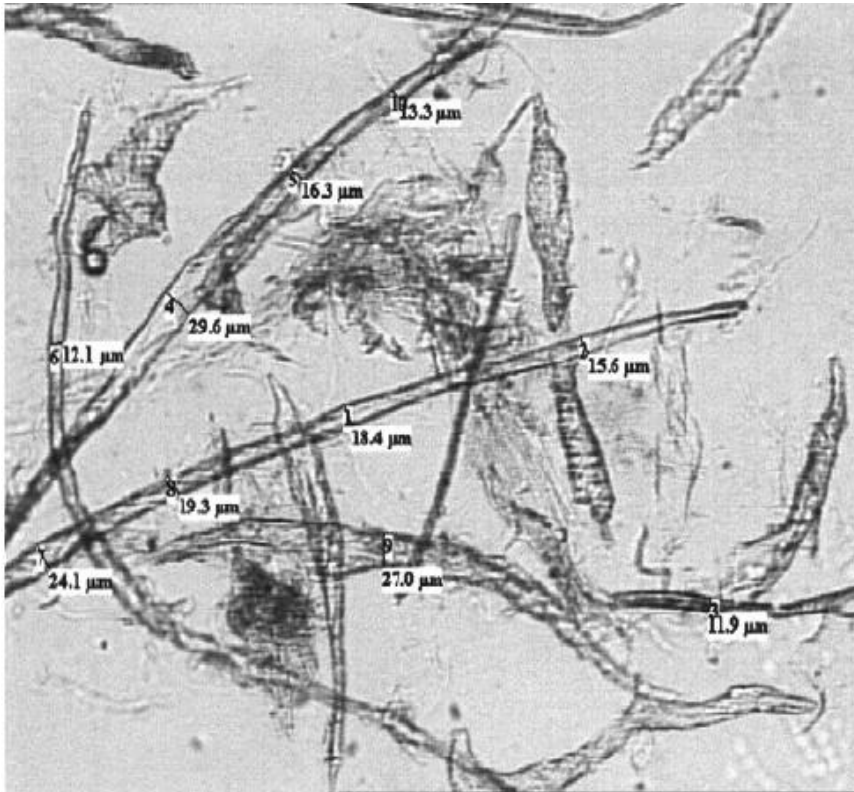


Figure III.4 : Structure au microscope optique de la fibre du Luffa Cylindrica [24].

Afin de connaître l'ordre de grandeur de la taille et la densité des fibres de Luffa Cylindrica, le tableau III.2 présente une comparaison entre les caractéristiques des fibres de Luffa et d'autres fibres cellulosiques :

Tableau III.2 : Comparaison des caractéristiques de Luffa Cylindrica avec d'autres fibres cellulosiques [20].

Origine des fibres	Longueur (mm)	Diamètre (μm)	Densité
Luffa Cylindrica	0,9	8-30	1,46
Bois	8 - 20	-	1,4 – 1,5
Coton	5 - 65	10 - 40	1,54

III.3.3 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) [39]

La Figure III.5 montre le spectre infrarouge obtenu sur la surface des différentes fibres. L'examen de ce spectre indique la présence de quelques pics caractéristiques suivants :

- Les pics situés entre 1050 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} caractérisent la vibration des groupes de (C-O-C),
- Les pics à 1330 cm^{-1} et à 1370 cm^{-1} caractérisent les groupes alcooliques (C-OH) de cellulose,
- Le pic à 1429 cm^{-1} est attribué au groupement (CH_2) de la cellulose,
- le pic situé à 1645 cm^{-1} est attribué à la vibration des groupements d'hydroxyles (OH) libres,
- La région située entre 2500 et 3500 cm^{-1} est liée aux groupements (OH) et (CH_2).

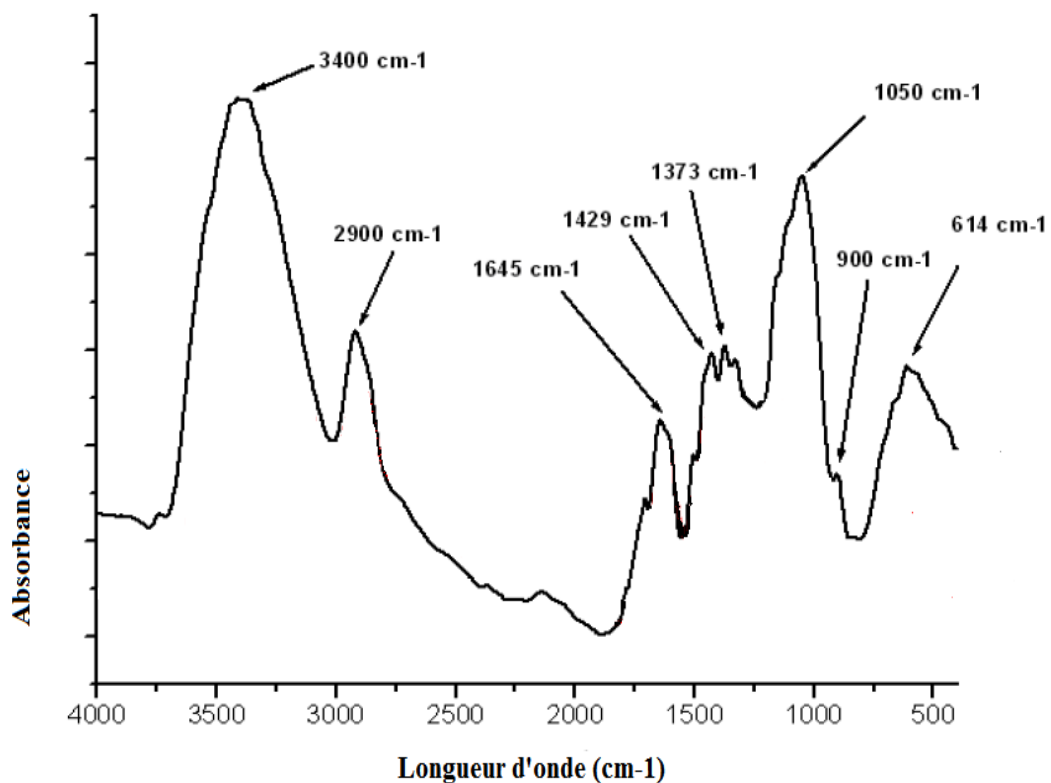


Figure III.5 : Spectre infrarouge des fibres de Luffa Cylindrica [39].

III.4. Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica

La composition massique des différents composants de la Luffa Cylindrica est résumée dans le tableau III.3 ci-dessous:

Tableau III.3 : Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica [25].

Composant	Fraction massique (%)
cencre	$0,7 \pm 0,2$
Extractifs	$3,1 \pm 0,5$
Lignine	$15,2 \pm 1,0$
Cellulose	$65,5 \pm 0,5$
Hémicellulose	$17,5 \pm 0,5$
Holocellulose	83 ± 1

III.5. Utilisations

Dans l'antiquité, on s'en servait aussi bien pour se laver que pour récurer les casseroles. Mais des recherches récentes ont permis de découvrir de nouveaux débouchés industriels pour la Luffa. Par rapport au polystyrène, la Luffa Cylindrica a un double avantage : elle est biodégradable, donc non polluante, on peut la comprimer et diviser par vingt son volume. Il suffit ensuite de la tremper dans l'eau chaude pour qu'elle retrouve sa forme initiale. Ces particularités font de la Luffa un matériau très facile à transporter et extrêmement pratique.

D'autres applications telles que l'isolation des bâtiments ou la confection de fibres (aussi résistantes que des fils d'acier) ont également été identifiées. Une société Italienne Vela a entrepris, avec le soutien de l'Union Européenne, de tester cette matière première qui a déjà reçu le surnom de « plastique vert » et qui fait l'objet d'une culture expérimentale en Sardaigne. Si l'Union Européenne est à la pointe des recherches sur la Luffa, les pays du Maghreb et l'Afrique tropicale bénéficient d'un climat plus favorable à sa culture, une chance à saisir [20].

La paraguayenne Elsa Zaldivar a remporté le Prix Rolex 2008 des créateurs d'entreprise grâce à un projet qui consiste à former les femmes chefs de famille à traiter le fruit de la Luffa Cylindrica pour en faire des gants de toilette et des sandales, mais aussi à mélanger les résidus de cette éponge végétale avec du plastique recyclé, pour en faire un

matériau solide. Il serait possible d'en bâtir des murs, une technologie qui peut contribuer au sauvetage des forêts en substituant aux planches de bois ce matériau composite à base de Luffa [29].

Au Paraguay, l'exploitation des fruits de la Luffa a été encouragée par l'état pour que les familles d'exploitants puissent affronter la concurrence de la culture du soja et du coton. La Luffa peut être utilisée comme rembourrage pour les meubles ou les sièges de voitures, pour en faire des sacs, des chaussures, des éponges de bain, des sandales, des semelles, des tampons abrasifs pour récurer les casseroles (qui ne rayent pas les surfaces en Téflon), comme ingrédient de savons artisanaux, et même comme remède aux problèmes de sinus. Un autre bon côté de la Luffa est qu'elle fleurit toute l'année ce qui est appréciable pour les apiculteurs car elle permet de nourrir, de maintenir en bonne santé et d'assurer la production de miel de toute une ruche [29].

Comme autres utilisations, nous pouvons dire que :

- la consommation des courges d'éponge peut fournir quelques constituants antioxydants pour le corps humain [30].
- les graines de Luffa contiennent 40% d'huile employée dans l'alimentation, dans la production du biodiesel et dans la formulation de produits cosmétiques pour ses propriétés réparatrices et nourrissantes. Elle pourvoit l'épiderme de lipides sans laisser de film gras en surface [30].
- l'éponge de Luffa a été employée comme milieu de culture pour cellule humaine [31].

Chapitre IV

L'Oxytétracycline

IV. L'Oxytétracycline

IV.1. Historique

En 1950, un célèbre chimiste Écossais, Robert B Woodward, a travaillé sur la structure chimique de l'Oxytétracycline, permettant à Pfizer de produire en masse le médicament sous la dénomination commerciale « Terramycine ». Cette découverte par Woodward a été une avancée majeure dans la recherche sur la Tétracycline [32].

IV.2. Définition

L'Oxytétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit par le procédé de fermentation de l'actinomycète (micro-organisme) *Streptomyces rimosus*. Il possède un large spectre d'activité antimicrobienne contre un grand nombre d'organismes à gram positif et négatif (*Rickettsiae*, *Leptospirae*, mycoplasmes, *Chlamydia*). Son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes [32].

IV.3. Structure chimique [3]

L'Oxytétracycline (Figure IV.1) se caractérise par :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
 - Un noyau phénol,
 - Un enchainement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées,
- Comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
- Un hydroxyle énolique,
- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
- une fonction carboxamide.

*-Sa formule chimique : $C_{22}H_{24}N_2O_9$ avec une masse molaire de 460,434 g/mol.

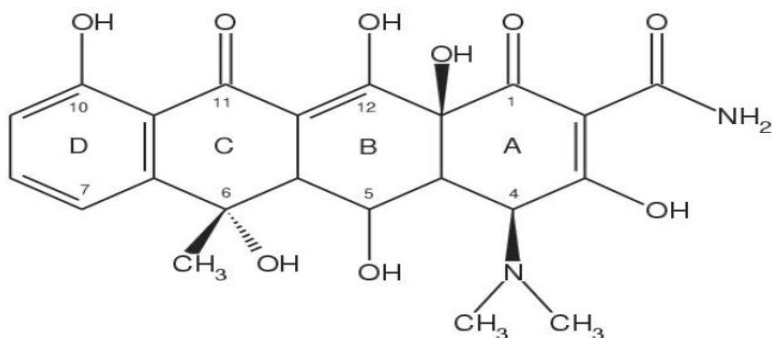


Figure IV.1: Structure de l'Oxytétracycline [3].

IV.4. Propriétés physico-chimiques

IV.4.1. Caractères physiques [3]

L'Oxytétracycline est une base faible à cause du groupement diméthylamino. Les sels sont facilement dissociés. Il faut donc un pH bas pour qu'il reste en solution. Le plus souvent, c'est un sel de chlorhydrate. C'est une poudre solide jaune, inodore, de saveur amère d'où la nécessité d'enrober ou pelliculer les comprimés. Cette poudre est peu soluble dans les solvants organiques. Sa solubilité dans l'eau est de 100g/l à 20°C. Son point de fusion est de 180°C.

IV.4.2. Caractères chimiques [3]

Base monovalente, sel facilement cristallisable.

IV.5. Stabilité [3]

Bonne stabilité à l'état solide. L'Oxytétracycline ne perd pas son activité en milieu aqueux en fonction du pH et de la température.

L'Oxytétracycline est plus stable dans l'eau ultra-pure que dans l'eau douce ou l'eau de mer. Le pH est le paramètre ayant le plus d'effet sur la dégradation de l'Oxytétracycline. La dégradation de l'Oxytétracycline dans les trois types d'eau varie bien dans le sens du pH. Ce facteur joue donc un rôle prépondérant dans la photodégradation mais également l'hydrolyse de l'Oxytétracycline.

La biodégradation de l'Oxytétracycline dans l'eau douce est lente. Les conditions anaérobies réduisent la vitesse de dégradation de l'Oxytétracycline (Figure IV.2).

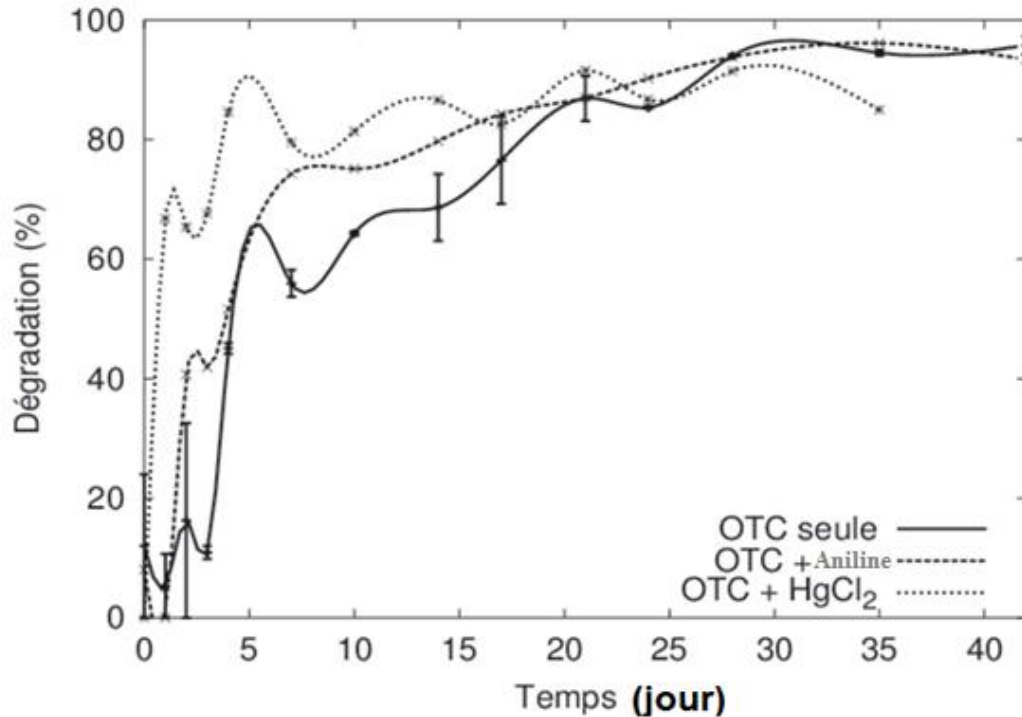


Figure IV.2: Biodégradation de l'Oxytétracycline [3].

La dégradation de l'Oxytétracycline est d'autant plus rapide quand la lumière naturelle ou artificielle est intense. Des études ont montré que l'Oxytétracycline se dégrade très rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle et dégradation totale est obtenue en moins de 9 jours.

IV.6. Mécanisme d'action

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. Pour interagir avec sa cible, l'Oxytétracycline doit préalablement traverser un ou plusieurs systèmes membranaires dépendant du caractère de la bactérie [33].

L'Oxytétracycline, sous la forme de complexes cationiques (probablement de calcium ou de magnésium), traverse passivement la membrane externe des bactéries à Gram négatif par les canaux porines. Le complexe cation métallique-Oxytétracycline est attiré à travers la membrane externe par le potentiel de Donnan. Il s'accumule ensuite dans le paraplasmе où il est probablement dissocié pour libérer de l'Oxytétracycline non ionisée, molécule faiblement lipophile capable de diffuser à travers la bicouche de la membrane cytoplasmique [34].

De la même façon, la forme non ionisée lipophile est probablement l'espèce transférée à travers la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram positif. Le passage des tétracyclines à travers la membrane cytoplasmique est actif et dépendant de la différence de pH entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Pour que l'Oxytétracycline se chélate, il faut que le pH et la concentration en ions métalliques soient plus élevés à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cellule [35].

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 [33].

Plusieurs études ont montré un unique site de fixation de haute affinité avec le ribosome aboutissant à une rigidification de l'ensemble et empêchant la fixation des aminoacyl-t-ARN sur le ribosome [33,35].

Il en résulte un blocage de la synthèse protéique par inhibition de sa phase d'élongation (figure IV.3). La chélation de l'Oxytétracycline par les ions magnésium fixés sur les ribosomes ou l'ADN paraît être un phénomène secondaire. D'autres cibles ont été proposées sans qu'elles puissent rendre compte de l'effet Bactériostatique [33].

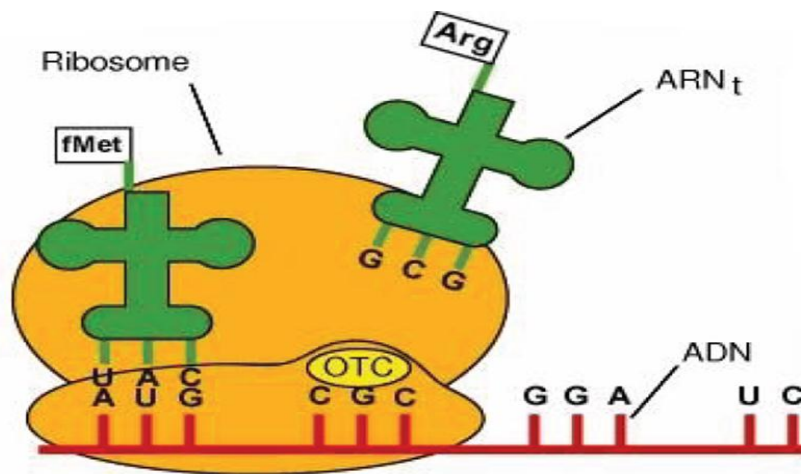


Figure IV.3 : Action antibactérienne de l'Oxytétracycline [3].

IV.7. Présence de l'Oxytétracycline dans l'environnement

Dans certains pays, des concentrations de 50 mg d'Oxytétracycline par litre d'effluent de station d'épuration ont été enregistrées [36].

L'Oxytétracycline peut également inhiber le procédé de nitrification dans les stations d'épuration classiques. En effet, des études ont montré que des concentrations d'Oxytétracycline de l'ordre de 100 à 250 mg/L peuvent inhiber la nitrification de 50%, réduisant ainsi considérablement l'efficacité d'un tel procédé de traitement [37].

Le tableau IV.1 met en relief les concentrations en Oxytétracycline présentes dans différents milieux aquatiques.

Tableau IV.1 : Présence de l'Oxytétracycline dans les milieux aquatiques [38].

Concentration (ng/L)	Lieu
100	River water system, Australie
7,7-105,1	Olona, Lambro, Po rivers, Italy
80-130	Cache La Poudre, USA
1-388	Choptankwatershed, USA
110-680	Arc River, France
2-7	Alzette and Mess rivers, Luxembourg
68000	River water, Japan

Partie expérimentale

Chapitre I

Préparation de l'adsorbant

I. Préparation de l'adsorbant

L'objectif est d'améliorer la capacité d'adsorption de la Luffa Cylindrica. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

I.1. Lavage à l'eau chaude

La Luffa, découpée grossièrement en morceaux, est trempée dans de l'eau distillée en ébullition pendant 15min puis rincée à l'eau distillée pour la débarrasser des poussières, des impuretés, des grains et des fragments de cordons lâchés. Cette opération est répétée dix fois.

I.2. Lavage à l'eau de Javel

Les morceaux de Luffa sont lavés avec de l'eau de Javel à 12°, à température ambiante, puis rincés à l'eau distillée une dizaine de fois (Figure I.1).



Figure I.1 : Luffa après traitement à l'eau de javel.

Le blanchissement à l'eau de Javel fait dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels ainsi que les impuretés internes [39].

I.3. Lavage avec une solution de soude (NaOH)

Les morceaux de Luffa sont lavés avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1%. La Luffa est ensuite rincée avec de l'eau distillée, une dizaine de fois, jusqu'à l'élimination complète de la solution alcaline (Figure I.2).



Figure I.2 : Traitement à la soude.

Ce traitement alcalin permet la réduction de la rétention d'eau des fibres de Luffa, l'élimination des composés gommeux et cireux et l'augmentation de l'hydrophobicité de l'hémicellulose qui se dissout dans la solution de soude [39].

I.4. Lavage avec l'acide nitrique (HNO_3)

Après le traitement alcalin, les morceaux de Luffa ont été traités, à température ambiante, avec une solution d'acide nitrique à 30%. Les morceaux de Luffa sont alors trempés dans la solution acide pendant 15 min puis égouttés pendant environ 20 min (Figure I.3).

L'acide nitrique contribue à l'activation chimique de l'adsorbant et enlève en partie les fractions d'hémicellulose et de cellulose qui constituent la Luffa [40].



Figure I.3 : Luffa après traitement à l'acide nitrique.

I.5. Séchage

La matière traitée est séchée dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures jusqu'à poids constant (Figure I.4).



Figure I.4 : Luffa après séchage.

I.6. Carbonisation

La Luffa traitée est carbonisée dans un four à 500 °C pendant 1 heure [44]. Durant le chauffage, dans une atmosphère inerte, des liens moléculaires sont cassés.

Une paroi cellulaire végétale est en fait constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les pectines. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine subissent une décomposition thermique dans un domaine de températures bien défini. Le mécanisme de conversion de la cellulose en carbone est constitué de quatre étapes successives : (a), la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C ; (b), la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C ; (c), la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C ; et finalement, (d), l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de type graphitique. La structure et la nature chimique de la matière activée évoluent, de ce fait, au cours des processus de carbonisation et d'activation avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. Il a été admis que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants. On peut donc suivre ce processus par trois grandes étapes :

Décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C.

La structure d'un charbon activé contient des feuillets polyaromatiques croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'une matière activée est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface.

Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface [41].

I.7. Traitement avec le carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Après la carbonisation, la Luffa est trempée dans une solution de carbonate de sodium 0,1M à température ambiante pendant 15 minutes. Puis, elle est filtrée et rincée avec de l'eau distillée une dizaine de fois. La Luffa obtenue est séchée à l'étuve pendant trois heures (Figure I.5).



Figure I.5 : Luffa après traitement avec le carbonate de sodium.

Le carbonate de sodium est un agent d'activation chimique qui déshydrate la matière première carbonisée et qui provoque par conséquent le changement et l'aromatisation du squelette de carbone par la création d'une superficie de structure poreuse [40].

I.8. Broyage et tamisage

La Luffa est broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette dernière est tamisée à l'aide d'une tamiseuse automatique. Cette opération consiste à classer l'adsorbant broyé en plusieurs classes granulométriques.

Nous avons introduit quatre tamis placés dans l'ordre croissant des diamètres comme suit: 250, 315, 400 et 630 μm . Les fractions sont récupérées après 10 min de tamisage.

Chapitre II

Caractéristiques de l'adsorbant

II. Caractéristiques de l'adsorbant

II.1. Granulométrie

La composition granulométrique est obtenue par tamisage. Les masses des différentes classes obtenues sont regroupées dans le tableau II.1 et schématisées dans la figure II.1.

Tableau II.1 : masses des différentes classes granulométriques.

Classe (μm)	≤ 250	250-315	315-400	400-630	≥ 630
Masse (g)	1,86	1,45	4,26	20,50	1,88

La Figure II.1 présente granulométrie d'un échantillon de masse autour 30g avant le tamisage et 29,97g après cette opération.

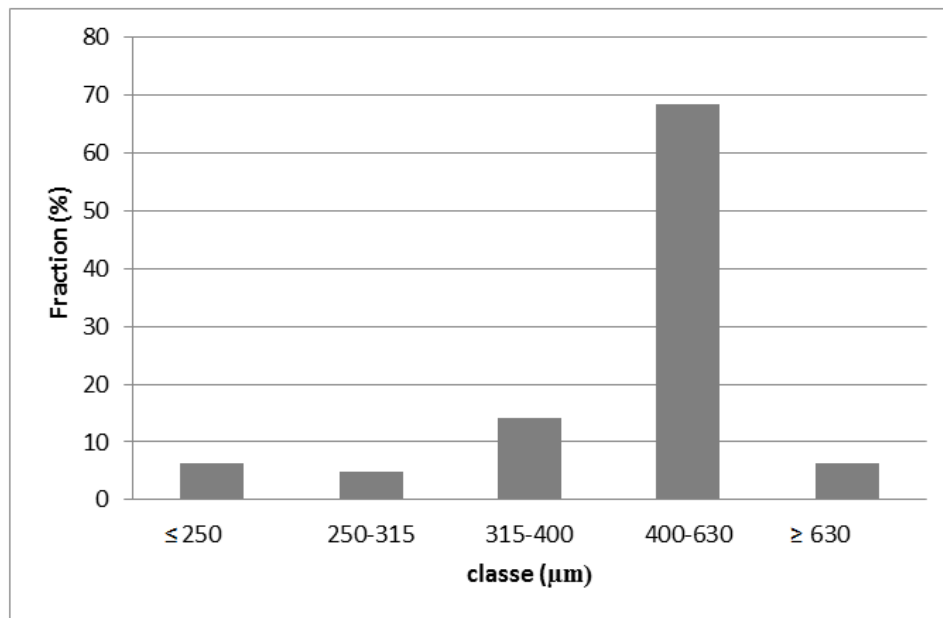


Figure II.1 : Analyse granulométrique de la Luffa traitée.

II.2. Diamètre moyen

Le diamètre moyen considéré est le diamètre de Sauter défini par la relation suivante:

$$d_{[3,2]} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2} \quad (5)$$

n_i : le nombre des particules de la i ème classe granulométrique,

d_i : le diamètre moyen de la i ème classe granulométrique (μm),

k : le nombre de classes granulométriques.

Pour une analyse en masse comme le tamisage, les données obtenues sont les masses de particules retenues au niveau de chaque tamis. Dans ce cas, la formule précédente s'écrit comme suit :

$$d = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{d_i}} \quad (6)$$

Avec

m_i : masse de la i ème classe granulométrique (g),

d : diamètre moyen (μm).

Dans ces conditions, le diamètre moyen de l'échantillon de Luffa est **447,83 μm** .

II.3. Humidité

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

$$h = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (7)$$

Avec

h : humidité en pourcentage massique (%),

m_0 : masse de l'adsorbant avant le séchage (20,374 g),

m_1 : masse de l'adsorbant après le séchage (18,5469g).

L'humidité de la Luffa est : **$h = 8,95 \%$** .

II.4. Masse volumique apparente

Pour mesurer la masse volumique apparente, nous avons utilisé un pycnomètre de volume V connu (5ml) que nous avons rempli par une masse de Luffa sèche m_0 (1,191g). La masse volumique apparente de la Luffa est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_0}{V} \quad (8)$$

La masse volumique apparente est donc : **$\rho_{\text{app}} = 0,238 \text{ g/cm}^3$** .

II.5. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume V (5ml), dans lequel nous avons introduit une masse m_0 de Luffa (1,191g). Le vide existant entre les particules a été comblé par le méthanol de masse volumique (ρ_m). Connaissant la masse totale (pycnomètre, luffa, méthanol), nous pouvons déduire la masse de méthanol (m_m) utilisée et par conséquent son volume (V_m). La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_r = m_0 / [V - V_m] = m_0 / [V_0 - m_m / \rho_m] \quad (9)$$

Avec

ρ_r : masse volumique réelle (g/cm^3),

m_0 : masse de Luffa (1,191g),

m_m : masse de méthanol (3,1412 g),

ρ_m : masse volumique du méthanol ($0,792 \text{ g/cm}^3$),

V : volume total du pycnomètre (5 ml).

Le méthanol a été choisi parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la Luffa.

La masse volumique apparente est $\rho_r = 1,151 \text{ g/cm}^3$.

II.6. Porosité externe

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide au volume total du matériau. Pour la mesure de la porosité ε_e , nous avons mis une masse m_1 de Luffa sèche dans une éprouvette de 50 ml de masse 31,7396 g jusqu'à un volume V_1 puis, nous avons ajouté du méthanol jusqu'à un volume total V_T correspondant à une masse m_2 de méthanol. La porosité se calcule de la manière suivante :

$$\varepsilon_e = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{matériau}}} = \frac{V_1 - (V_T - V_1)}{V_1} = 1 - \frac{V_T - (m_2 - m_1)}{V_1} \quad (10)$$

Avec

m_1 : masse de Luffa (1,2907 g),

m_2 : masse de méthanol (6,8017 g),

V_1 : volume de Luffa (5 ml),

V_T : volume total (10 ml),

ρ_m : masse volumique de méthanol (0,792 g/cm³).

La porosité externe est $\epsilon_e = 0,392$.

II.7. pH de mélange (Eau distillée + Luffa)

Le pH de la Luffa traitée a été déterminé à partir d'une solution (Luffa + Eau distillée) préparée et laissée pendant 24 heures.

La valeur de pH obtenu est : **7,52**.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.2 : Propriétés de la Luffa Cylindrica.

Paramètres	Résultat
Taux d'humidité h (%)	8,95
masse volumique apparente (ρ_{app})(g /cm ³)	0,238
Diamètre moyen (d) (μm)	447,83
masse volumique réelle (ρ_r) (g/cm ³)	1,151
Porosité externe (ϵ_e)	0,392
pH	7,52

Chapitre III

Adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa

III. Adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa

L'étude a porté sur l'influence de quelques paramètres à savoir le temps de contact, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH initial sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa Cylindrica.

III.1. Préparation des solutions d'Oxytétracycline

Les différentes solutions, destinées aux essais, sont préparées à partir d'une solution mère obtenue par dissolution de 250 mg d'Oxytétracycline (poudre) dans un litre d'eau distillée. Des solutions à différentes concentrations sont préparées par dilution de la solution mère. Il faut noter que les solutions ainsi préparées sont conservées dans des flacons couverts de papier aluminium à température ambiante. Toutes les expériences doivent être effectuées dans les quarante-huit heures qui suivent la préparation des solutions.

III.2. Dispositif expérimental

Les expériences sont effectuées en mode statique (Figure.III.1). La Luffa et les solutions d'Oxytétracycline ont été mises en contact dans un réacteur agité (erlenmeyer de 150 ml) couvert de papier aluminium pour éviter la photodégradation de l'Oxytétracycline. L'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange solide liquide et d'augmenter la surface d'échange entre les deux phases d'adsorption.

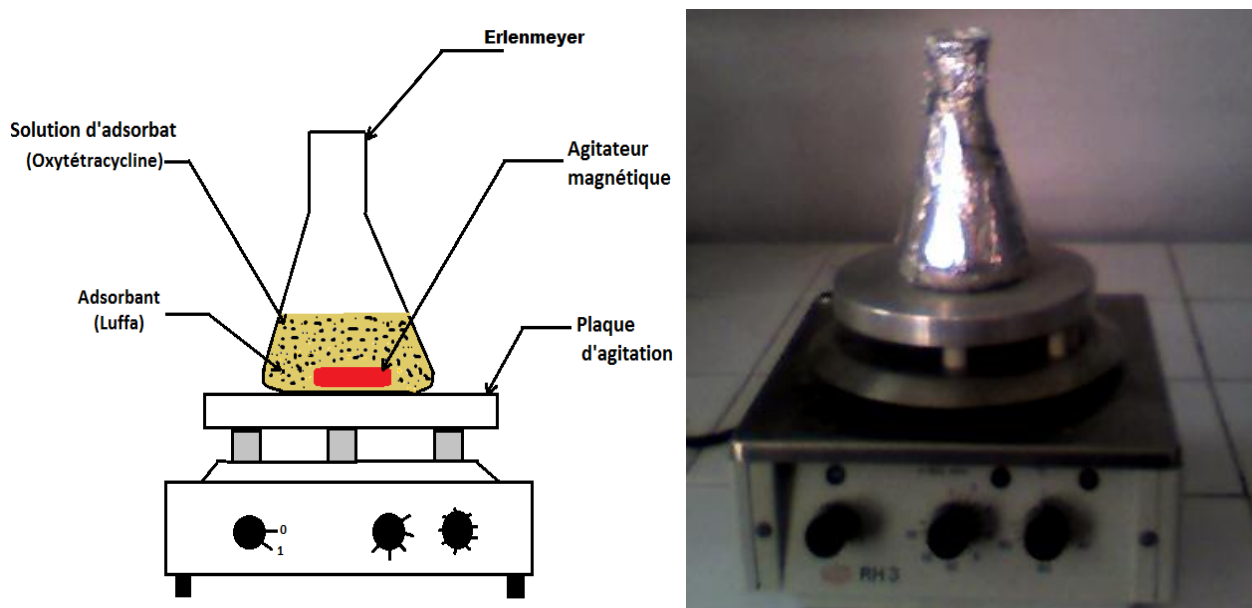


Figure III.1: Dispositif expérimental en mode statique.

III.3. Méthode d'analyse [46]

Lors de cette étude, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/Visible de marque SHIMADZU pour détecter et quantifier l'antibiotique dans l'effluent. Les mesures ont été réalisées au niveau du département Environnement de l'ENP. Le choix de cette méthode est lié à la sensibilité recherchée et à la disponibilité de l'appareil. C'est aussi une méthode simple, rapide et reproductible et elle convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

III.3.1. Principe de la méthode

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 190 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

III.3.2. Spectrophotomètre UV/Visible

Un spectrophotomètre est constitué de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure III.2).

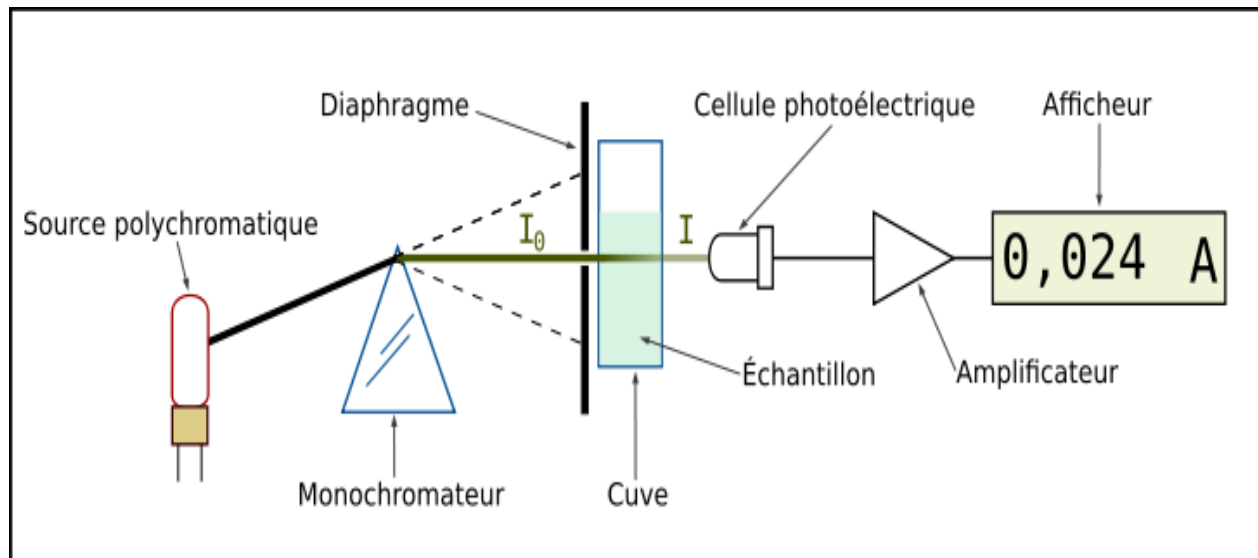


Figure III.2: Schéma d'un spectrophotomètre [46].

Source lumineuse : constituée d'une lampe, à décharge au deutérium, utilisée dans le domaine de longueurs d'ondes inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve: contient soit l'échantillon soit la référence (le blanc). Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

III.3.3. Loi de Beer-Lambert

Les mesures dans le domaine spectral de l'UV/Visible reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration (Figure III.3).

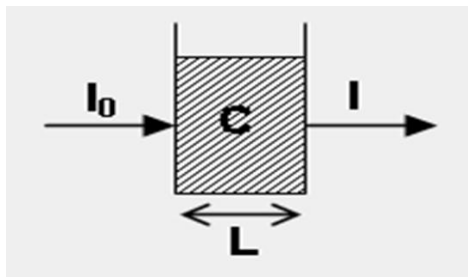


Figure III.3: Principe de mesure par spectrophotomètre UV [46].

La loi de Beer-Lambert s'exprime par la relation suivante :

$$DO = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (11)$$

Avec

DO : densité optique (abs),

I_0, I : les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde « λ » données, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie d'une solution du corps à analyser,

C : la concentration (mg/l),

L : la longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement $L = 1$ cm,

ϵ_λ : le coefficient d'absorption massique (l/mg/cm) à la longueur d'onde à laquelle nous effectuons la mesure.

La longueur d'onde de travail correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ_λ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- a- la lumière utilisée doit être monochromatique ,
- b- les concentrations doivent être faibles,
- c- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.

III.3.4. Détermination des longueurs d'onde de travail

Nous avons déterminé les longueurs d'onde, pour le produit étudié (l'Oxytétracycline), qui correspondent à une densité optique maximale (pic d'absorbance dans l'UV). Ces pics sont obtenus en traçant le spectre UV d'une solution ($C= 50$ mg/l) par balayage spectral de 190 à 1100 nm, et ceci après l'alignement de la ligne de base à zéro avec le solvant (eau distillée). La plus grande absorbance a été observée pour une longueur d'onde de $\lambda=354$ nm.

III.4. Résultats Expérimentaux

III.4.1 Établissement des courbes d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnage du composé étudié (l'Oxytétracycline), nous avons préparé une solution mère en faisant dissoudre une masse de 250 mg dans un litre d'eau distillée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 mg/l). Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour la

longueur d'onde appropriée ($\lambda=354$ nm). Les résultats sont présentés dans le tableau III.1 et schématisés par la figure III.4.

Tableau III.1: Densité optique pour différentes concentrations de solution d'Oxytétracycline

DO (abs)	0.060	0.053	0.184	0.311	0.489	0.695	0.783	0.933	1.078	1.191	1.322	1.525
C_0 (mg/l)	1	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50

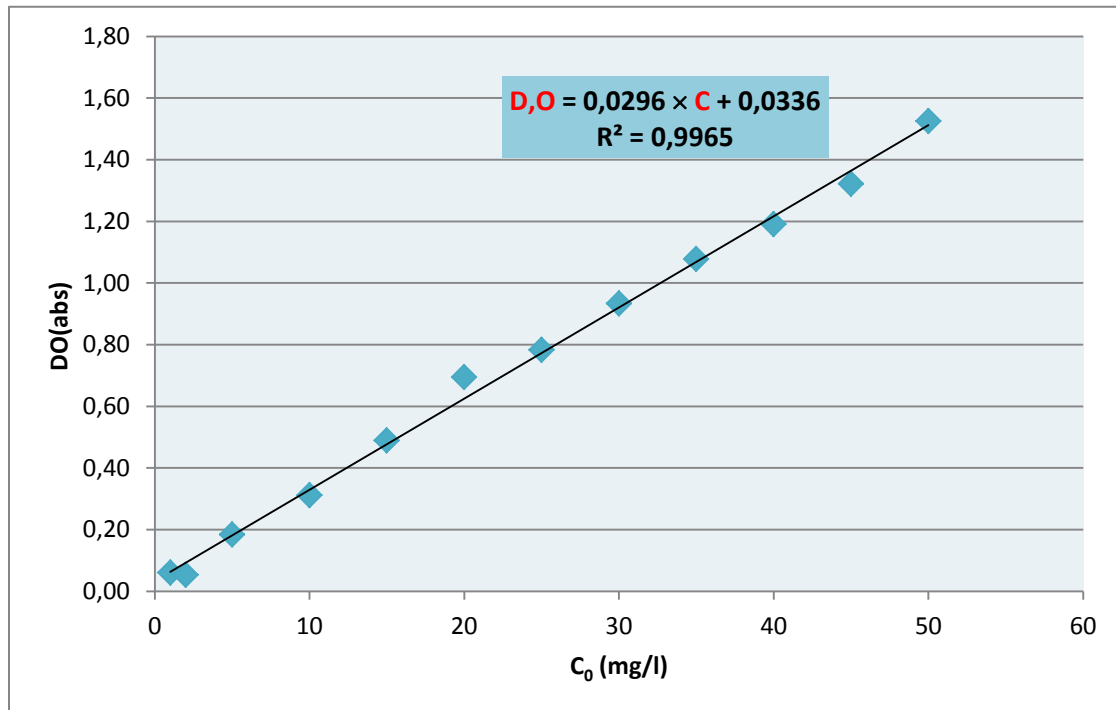


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage.

III.4.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption

a. Effet du temps de contact

Les expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Granulométrie : 250-630 μm ,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,5$ g,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 10, 30, 50$ mg/l de pH respectifs 7,12; 6,95; 6,67.

- Température : $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500\text{ tr/mn}$,
- Temps de contact : 5 à 200 mn.

a.1. Détermination du temps d'équilibre

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint et ce en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 5 et 200 min. La capacité d'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (12)$$

Avec

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/l),

C : concentration résiduelle du soluté (mg/l),

V : volume de solution d'adsorbat (ml),

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.5 suivante :

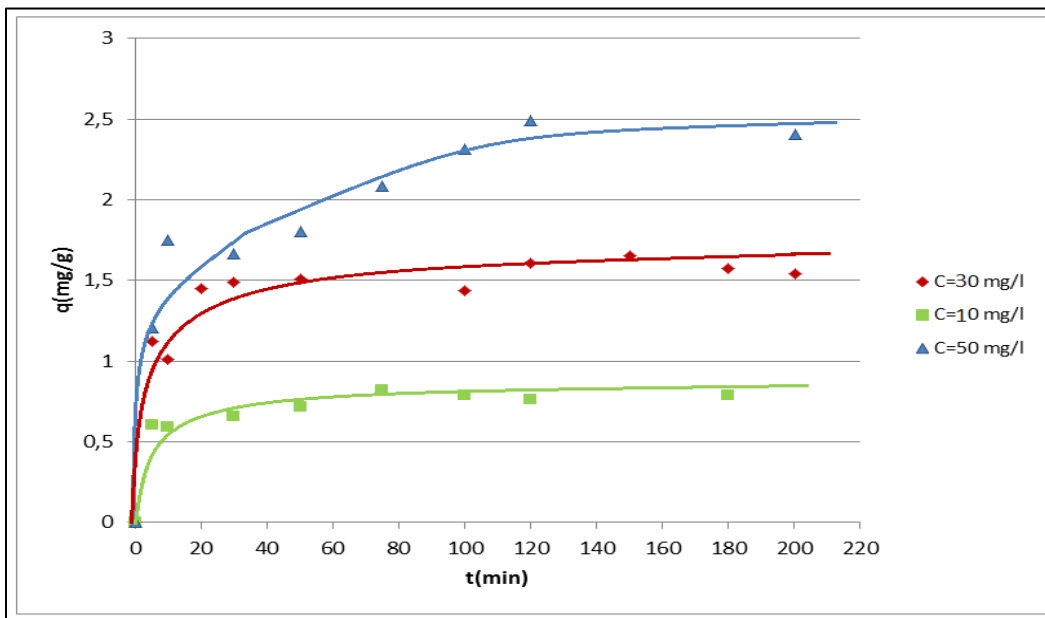


Figure III.5 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.

D'après la figure III.5, nous remarquons que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de **120** minutes. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour les trois concentrations considérées sont répertoriées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Quantités adsorbées à l'équilibre.

C₀ (mg/l)	10	30	50
q_e (mg/g)	0,788	1,609	1,830

Nous remarquons que la quantité d'Oxytétracycline adsorbée augmente avec sa concentration initiale.

a.2. Détermination de l'ordre de la cinétique

L'ordre de la cinétique a été déterminé par l'application de deux modèles qui sont :

- Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle Langergren) [42]

L'équation de Langergren a été appliquée à notre processus d'adsorption de l'Oxytétracycline. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (13)$$

Avec

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

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'application de modèle aboutit au graphe suivant :

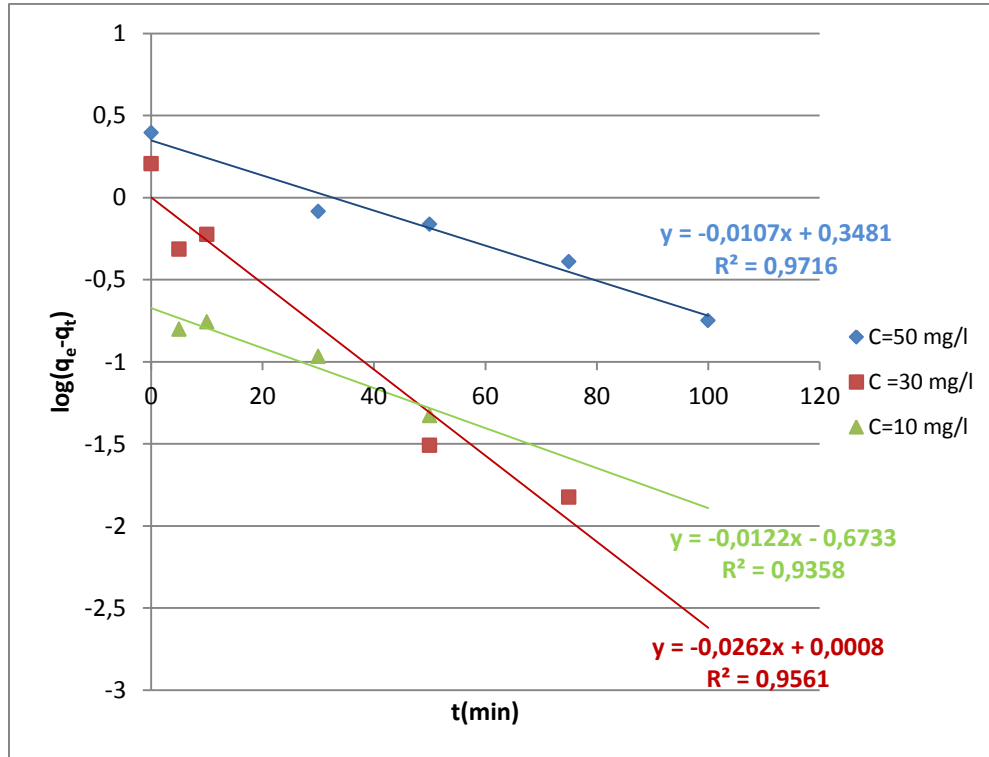


Figure III.6 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa.

Nous remarquons que les courbes présentent une linéarité avec un coefficient de corrélation R^2 entre 0,93 et 0,97.

- Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre [43]

Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représenté par L'équation ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

k_2 : constante de vitesse (g/mg.min).

L'application du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre est présentée par le graphe suivant :

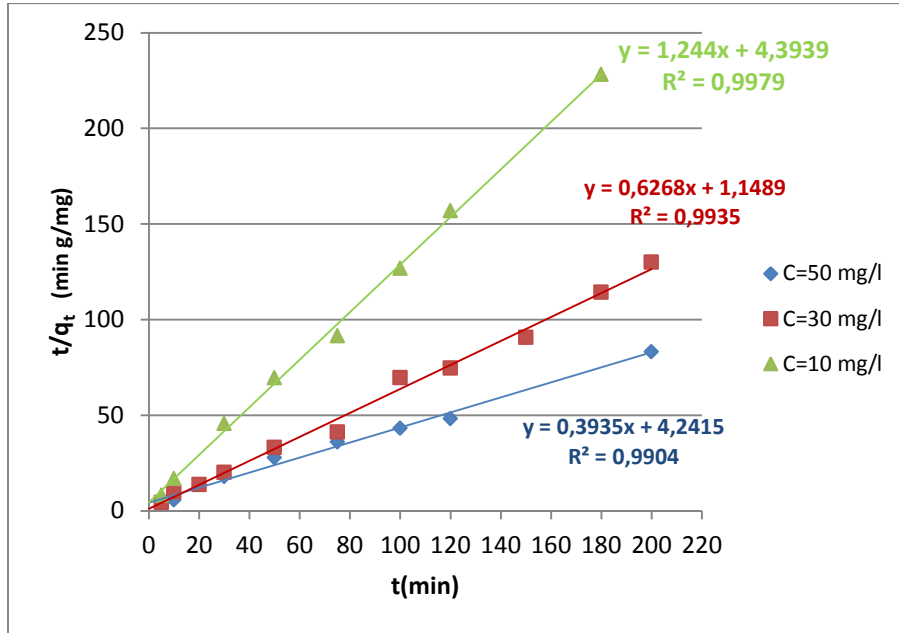


Figure III.7 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa.

Les résultats de l'application des deux modèles cinétiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption d'Oxytétracycline Sur la Luffa.

Pseudo premier-ordre	C=10 mg/l	C=30 mg/l	C=50 mg/l
k_1 (min^{-1})	0.0281	0.0603	0.0246
R^2	0,9358	0,9561	0,9716
$q_{e,\text{calculée}}$ (mg/g)	0.5100	1.0008	1.4163
$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	0,7648	1,6089	2,4934
Pseudo deuxième-ordre	C =10 mg/l	C = 30 mg/l	C=50 mg/l
k_2 (g/mg.min)	0.3522	0.3419	0.0462
$q_{e,\text{calculée}}$ (mg/g)	0.8038	1.5954	2.4260
$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	0,7648	1,6089	2,4934
R^2	0,9979	0,9935	0,9904

L'utilisation des paramètres déterminés précédemment nous permet de calculer la quantité adsorbée théorique et de tracer son évolution en fonction du temps puis de la comparer avec les valeurs expérimentales (Figure III.8, Figure III.9 et Figure III.10).

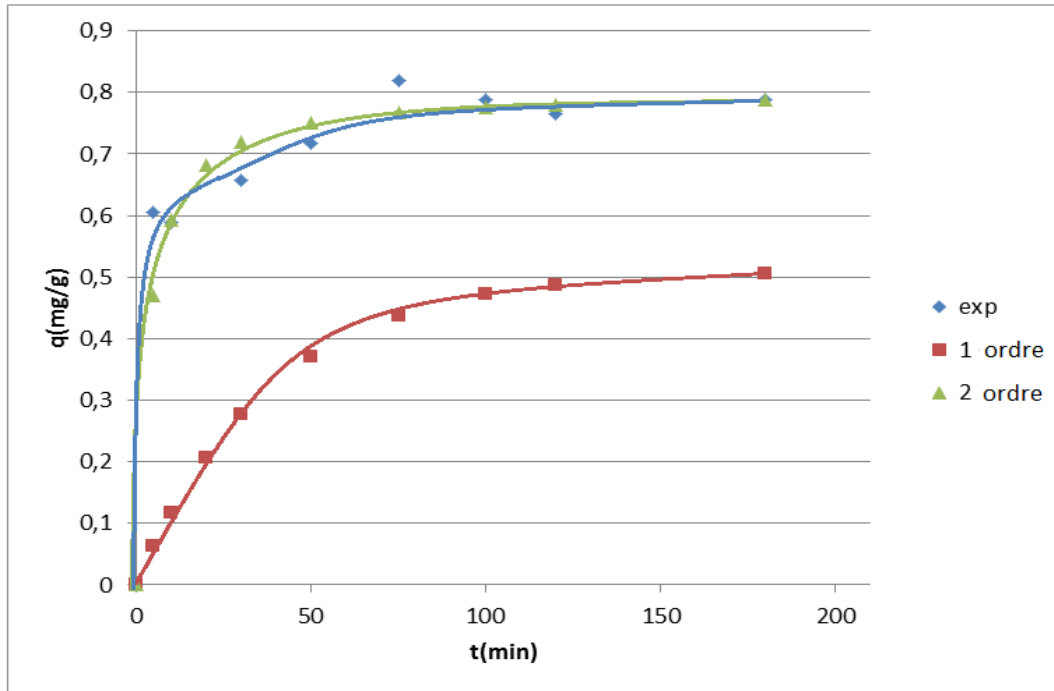


Figure III.8 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($C=10$ mg/l).

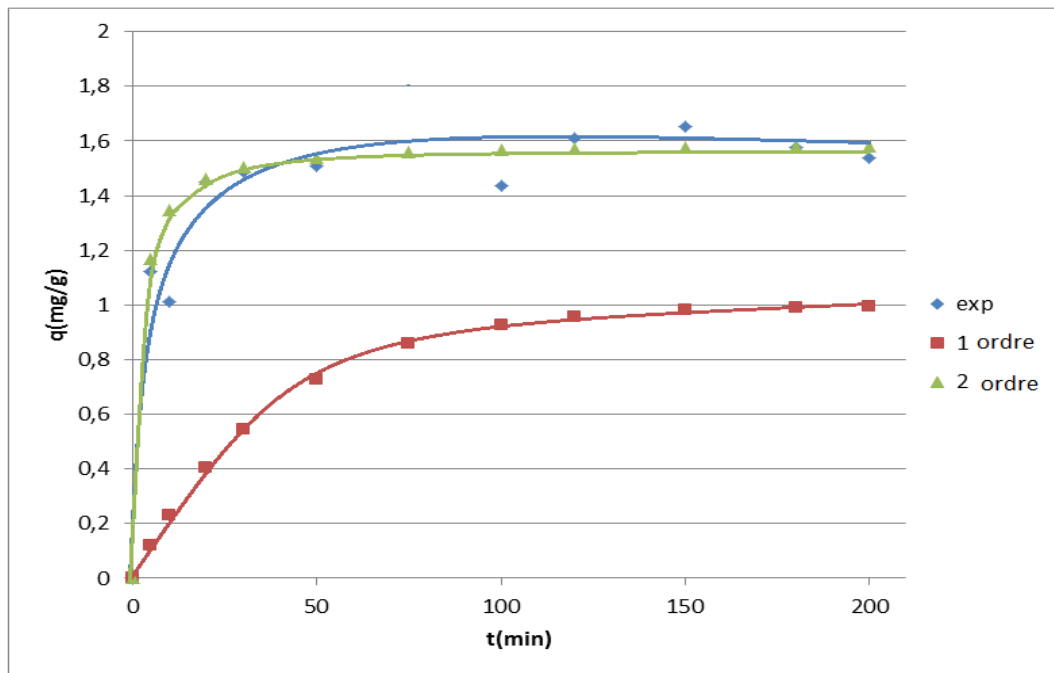


Figure III.9 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($C=30$ mg/l).

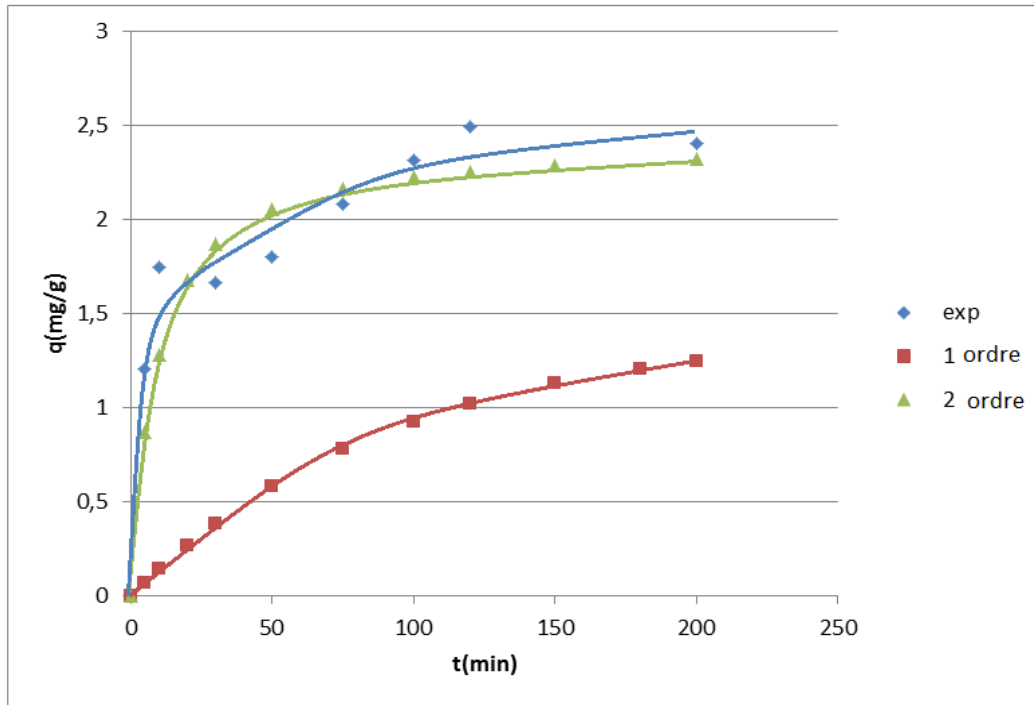


Figure III.10 : Comparaison entre les cinétiques Expérimentales et théoriques ($C=50$ mg/l).

D'après les graphes obtenus pour les trois concentrations initiales en Oxytétracycline, le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre représente bien les valeurs expérimentales trouvées.

b. Effet de la masse d'adsorbant

Nous avons fait varier la masse de Luffa utilisée comme suit (0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3g). Les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Granulométrie : (250-630) μm ,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 10, 30,50$ mg/l de pH respectifs 7,12; 6,95; 6,67.
- Température : $T = 22$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/mn,
- Temps de contact : 120 min.

L'impact du rapport solide liquide sur la capacité d'adsorption de la Luffa a été mis en évidence par l'évolution du taux d'élimination E défini par l'équation (15).

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (15)$$

Avec

C_0 : concentration initiale d'adsorbât (mg/l) ;

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

Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.11.

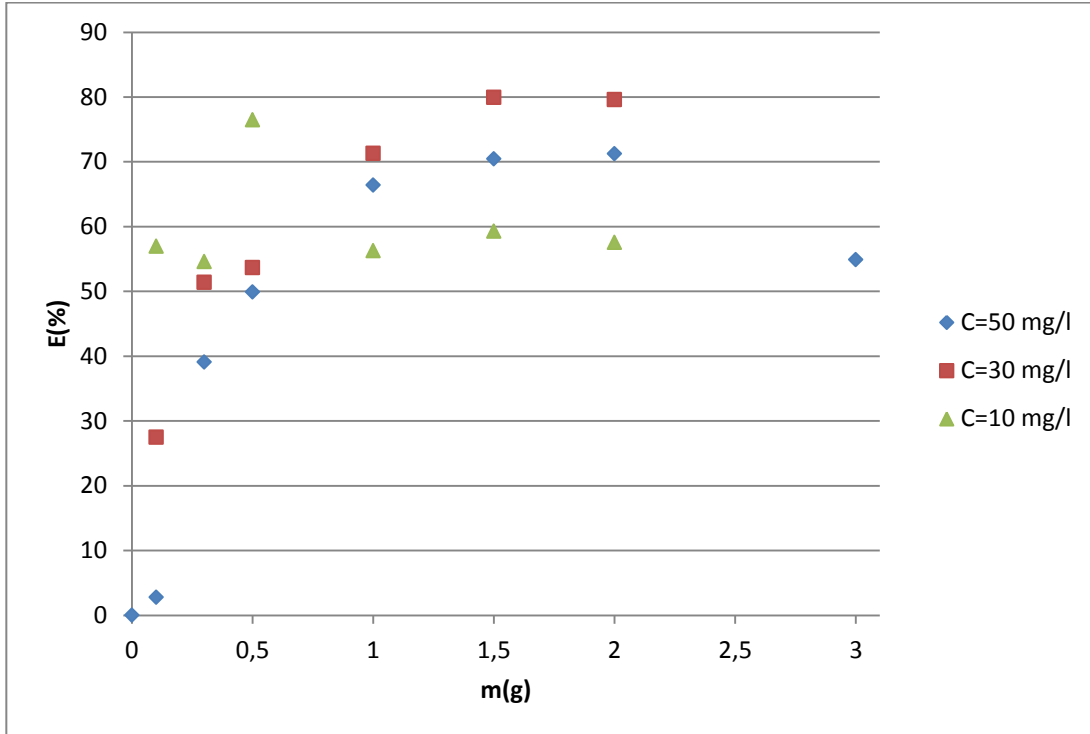


Figure III.11 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline.

Nous remarquons que la quantité d'Oxytétracycline éliminée de la solution augmente avec l'augmentation de la masse du Luffa jusqu'à $m=2$ g elle devient constante. Au-delà de cette masse, aucune amélioration n'est observée concernant le taux d'élimination de l'Oxytétracycline.

Nous remarquons aussi que pour les masses inférieures à 0,5g le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en Oxytétracycline, ce qui rejoint certains travaux de recherche [44,45]. Cependant, pour les masses supérieures à 0,5 g et pour $C=10$ mg/l, le taux d'élimination diminue. Cela peut être dû à une erreur dans la manipulation pour les 3 dernières pointes de la courbe.

c. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline

c.1. Détermination de type d'isotherme d'adsorption

Nous avons fait varier la concentration initiale en Oxytétracycline avec les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Masse de Luffa : $m = 2$ g,
- Granulométrie : $(250-630)$ μm ,
- Température : $T = 24$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/mn,
- Temps de contact : 120 mn,
- Concentration initiale : $C_0 = 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70$ et 100 mg/l.

La représentation graphique de q_e en fonction de C_e aboutit au graphe de la figure III.12.

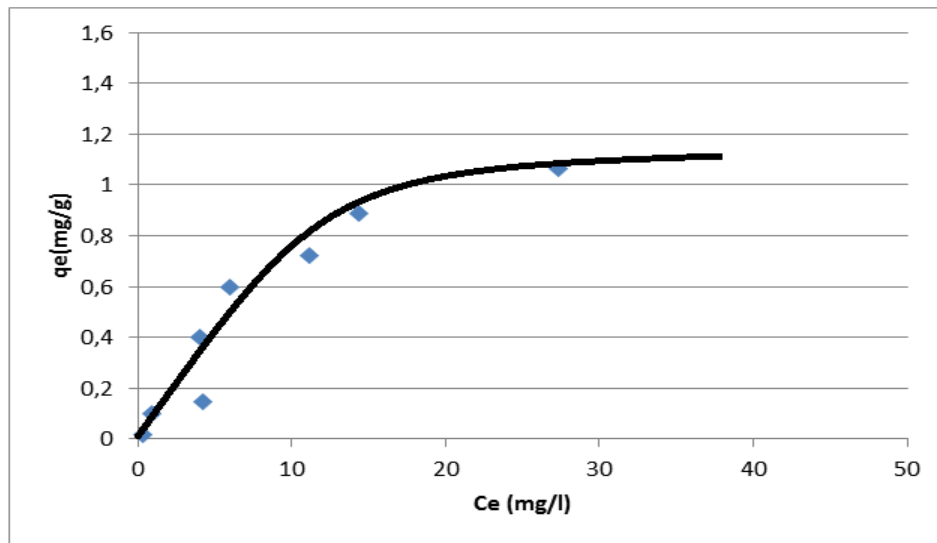


Figure III.12 : Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

Nous pouvons remarquer que l'isotherme est de type (I). Nous constatons que, pour les concentrations faibles, la capacité d'adsorption est faible ; ceci est dû au fait que les sites

d'adsorption ne sont pas encore saturés. Lorsque la concentration augmente, la capacité augmente jusqu'à l'obtention d'un plateau qui exprime que tous les sites sont saturés.

c.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

- Modèle de Langmuir

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure III.13, relative à la forme linéarisée du modèle de Langmuir, exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (16)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

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

C_e : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).

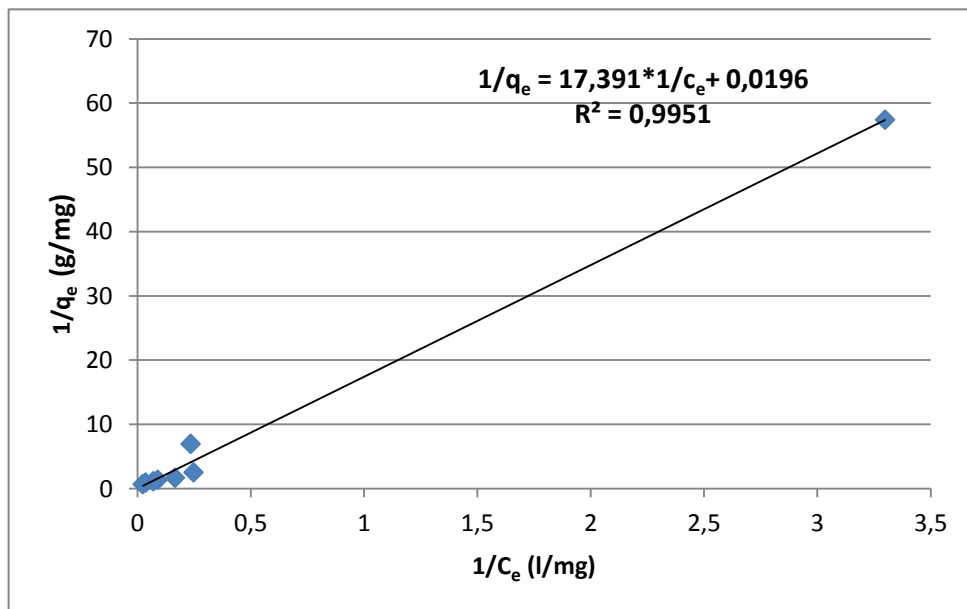


Figure III.13 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

Pour mieux visualiser la linéarité au niveau des premiers points de la courbe précédente (Figure III. 13), nous avons réalisé un zoom entre 0 et 0,25 l/mg. L'agrandissement de la courbe est présenté par la Figure III.14.

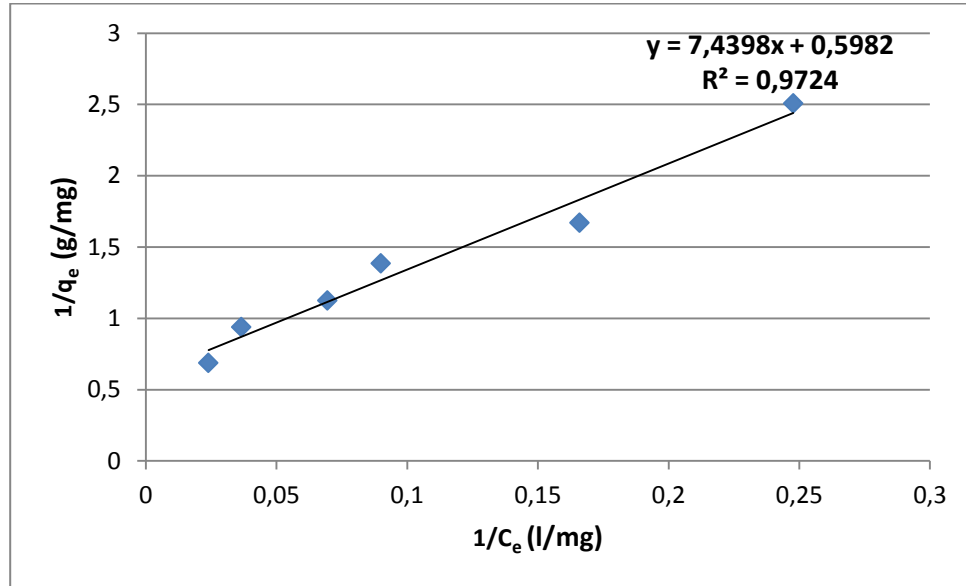


Figure III.14 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa pour les valeurs de $1/C_e$ comprises entre 0 et 0,25.

- Modèle de Freundlich

La représentation de l'isotherme par ce modèle peut être vérifiée par sa forme linéarisée exprimée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (17)$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_e : concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/l),

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.

Les résultats expérimentaux sont représentés par le graphe suivant (Figure III.15).

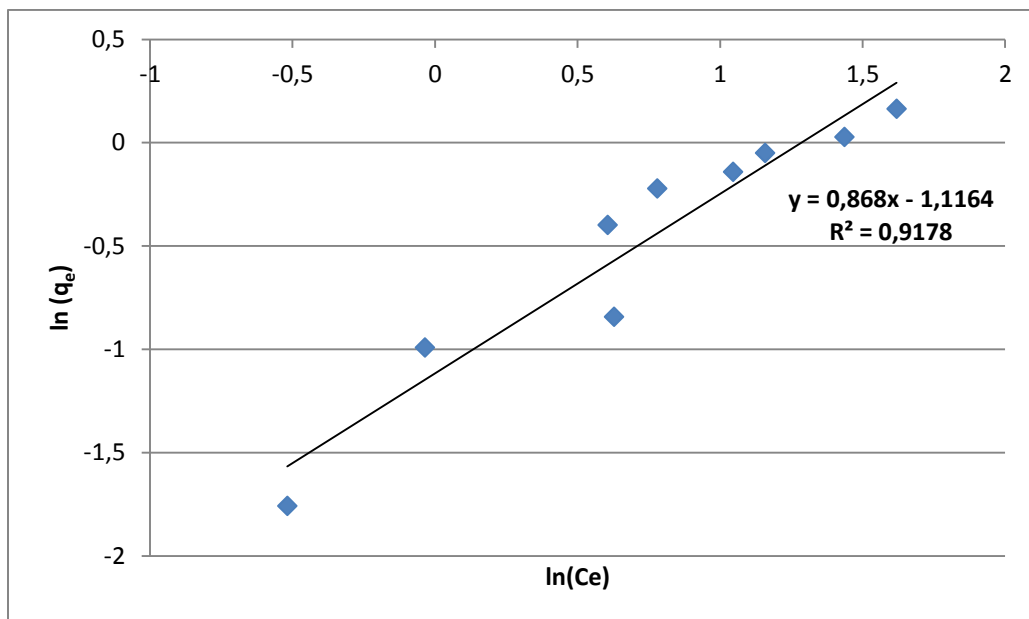


Figure III.15 : Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

Le tableau III.4 suivant résume les différents paramètres obtenus pour les deux modèles considérés.

Tableau III.4 : Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle	Caractéristique	valeurs
Modèle de Langmuir	q_m (mg/g)	51,02
	b (l/mg)	$1,127 \cdot 10^{-3}$
	R^2	0,9951
Modèle de Freundlich	K	0,327
	n	1,152
	R^2	0,9178

Nous remarquons que l'isotherme de type Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de l'adsorption d'Oxytétracycline par le Luffa *Cylindrica*. En effet, le coefficient de corrélation est supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich.

Sur la base des paramètres figurant dans le tableau III.4, les équations (1) et (3) [Partie théorique : chapitre II] des modèles étudiés s'écrivent comme suit :

➤ Modèle de Langmuir :

$$q_e = \frac{0.0575 * C_e}{1 + 1.127 * 10^{-3} * C_e} \quad (18)$$

Modèle de Freundlich :

$$q_e = 0,327 * C_e^{0,868} \quad (19)$$

Sur la base des trois courbes (Figures III.13, III.14, et III.15), nous pouvons dire d'emblée que le modèle de Langmuir est celui qui reflète au mieux les résultats expérimentaux obtenus. Pour ce faire, nous avons tracé $q_e=f(C_e)$ prédit par les deux modèles (équations 18 et 19) que nous avons comparé avec les données expérimentales (Figure III.16).

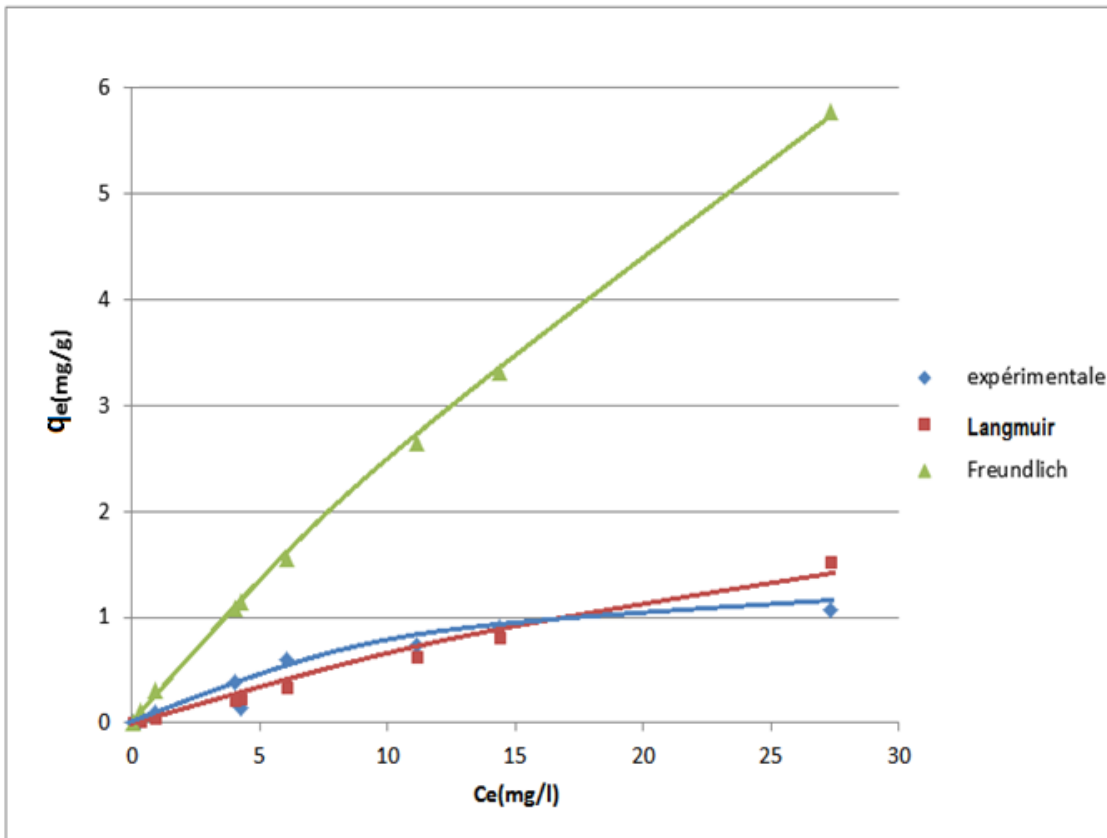


Figure III.16 : Comparaison entre les données expérimentales et les modèles théoriques (Freundlich et Langmuir).

Il est clair que les valeurs de (q_e) calculés à partir du modèle de Langmuir sont beaucoup plus proches des valeurs de (q_e) expérimentales que celles obtenues par le modèle de Freundlich. L'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa est bien décrite par le modèle de Langmuir.

Une autre façon de confirmer cette modélisation est de déterminer R_L . Le facteur de séparation R_L , défini par l'équation (20) utilisant b du modèle de Langmuir peut être utilisé pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [44].

$$R_L = \frac{1}{1+b \cdot C_0} \quad (20)$$

Avec

b : la constante de Langmuir (l/mg),

C_0 : la concentration initiale d'adsorbat (mg/l),

Le tableau III.5 donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation R_L .

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [44].

Facteur de séparation (R_L)	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Concernant notre travail, l'utilisation de l'équation (20) nous permet de tracer la courbe (Figure III.17) suivante :

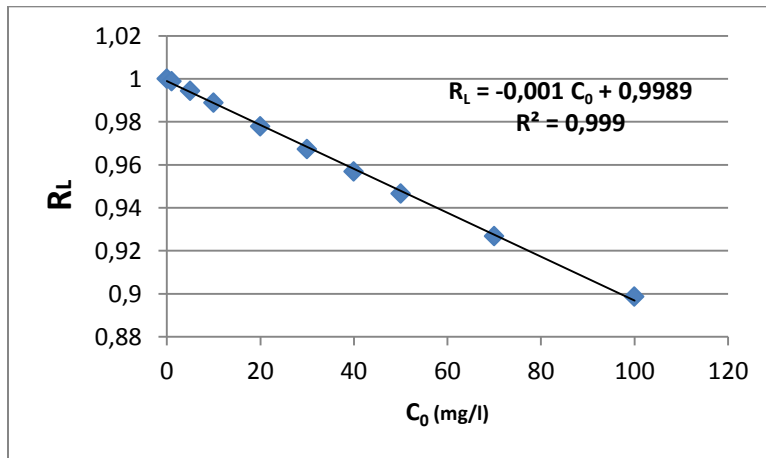


Figure III.17 : Facteur de séparation d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

D'après la courbe ci-dessus, les valeurs de R_L sont comprises entre 0,89 et 0,99, donc l'isotherme de Langmuir est applicable pour l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa.

d. Effet du pH initial

Pour cette dernière étape de notre travail, nous avons fait varier le pH initial des solutions d'Oxytétracycline comme suit (2, 3, 5, 5.87, 8, 9 et 10) en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1N pour des valeurs de pH comprises entre (2 et 5) et une solution de la soude (NaOH) 0,1N pour des valeurs comprises entre (8 et 10) (Figure III.18), avec les conditions suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Masse de Luffa : $m=2$ g,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50$ mg/l,
- Granulométrie : (250-630) μm ,
- Température : $T = 24$ °C,
- Temps de contact : 120 mn,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/mn.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de pH est présentée par la figure III.18 ci-dessus

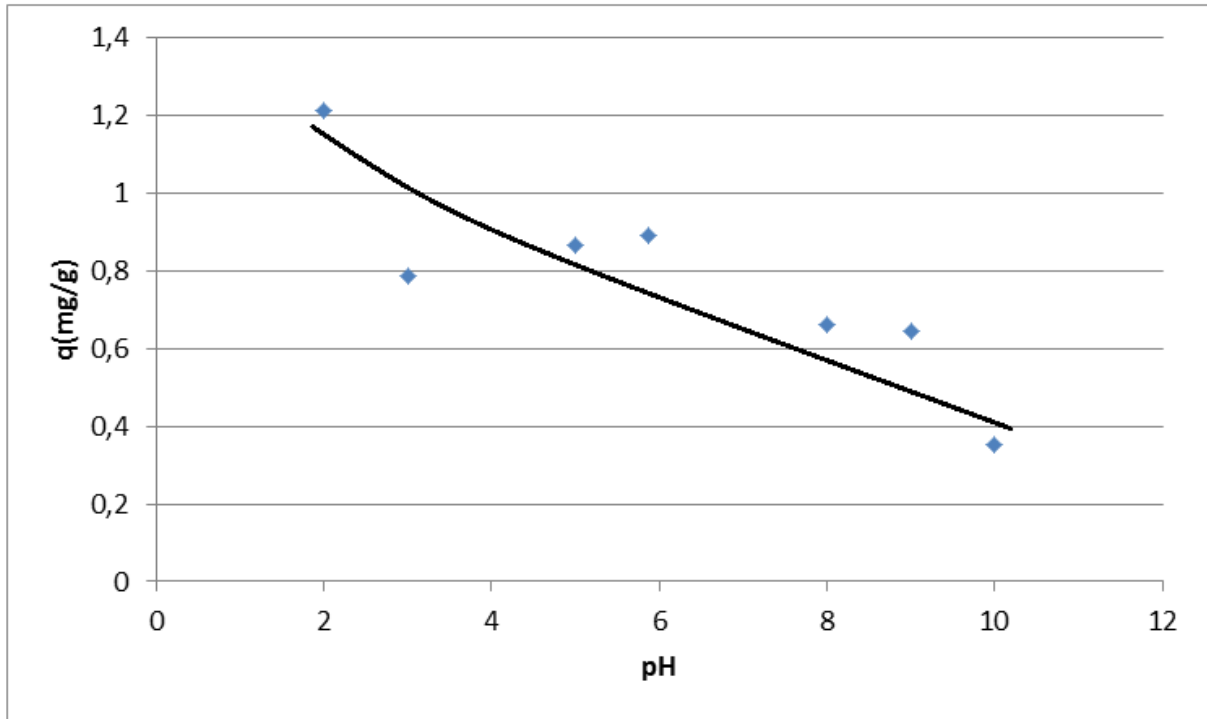


Figure III.18 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.

Nous remarquons que La quantité adsorbée diminue avec un accroissement du pH initial de la solution d'Oxytétracycline.

- Hypothèse : Dégradation de l'Oxytétracycline en milieu basique :

Milieu basique (Oxytétracycline + NaOH) : formation d'un sel de sodium avec les fonction phénol de l'Oxytétracycline (Figure III.19).

Nous avons préparé 3 solutions d'Oxytétracycline (de pH=3,03 ; 6,16 et 10,95) de concentration égale 50 mg/l et nous avons effectué l'analyse à l'aide du spectrophotomètre UV. Les résultats obtenus :

- solution de pH= 6,16 : C = 49,15 mg/l,
- solution de pH= 3,03 : C = 46,16 mg/l,
- solution de pH= 10,95 : C = 37,29 mg/l.

Nous remarquons que la dégradation d'Oxytétracycline en milieu basique est plus importante qu'en milieu acide.

Donc, d'après la Figure III.18, Figure III.19 et les propriétés d'Oxytétracycline, nous pouvons déduire que l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa est favorisée dans un milieu acide.

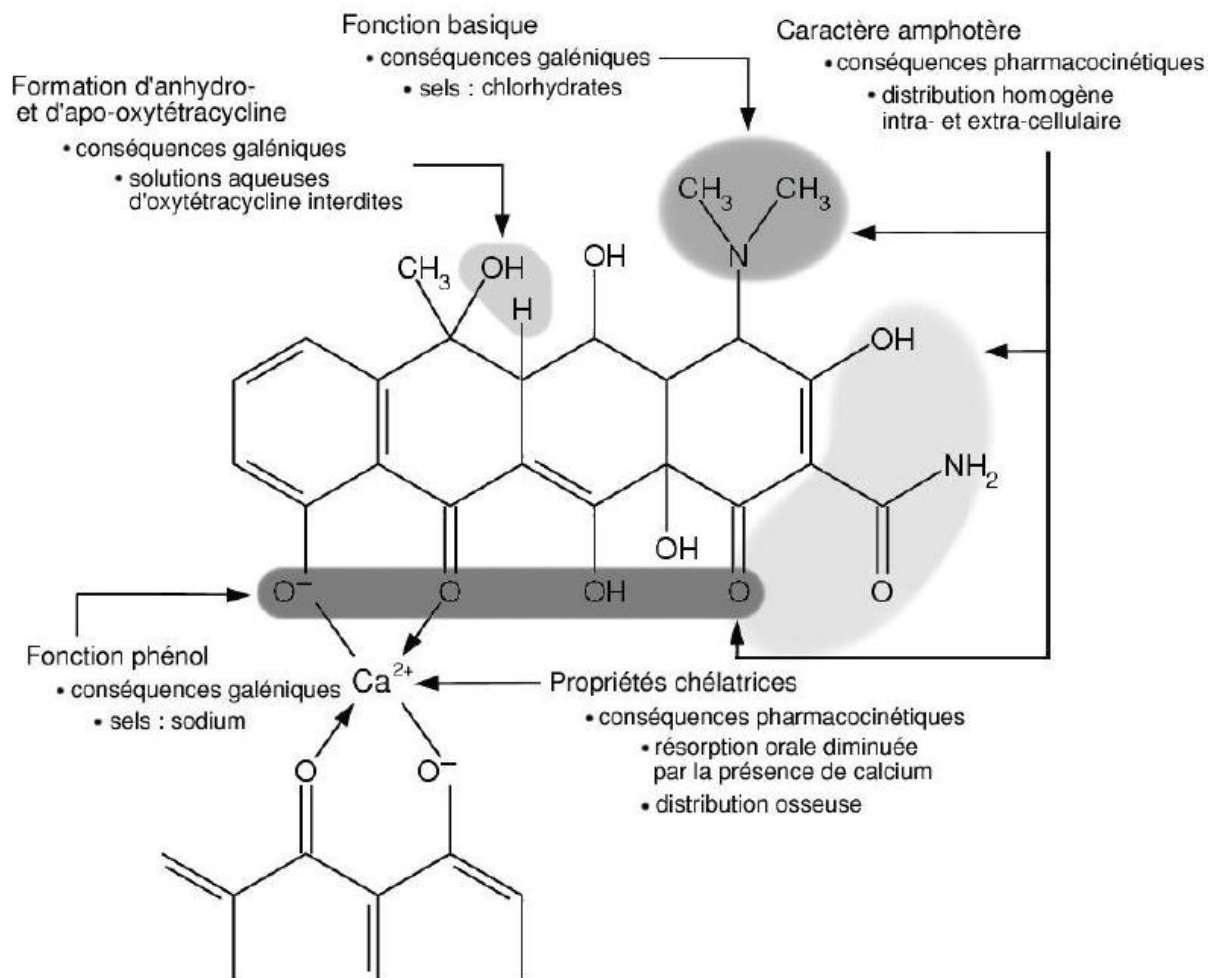


Figure III.19 : Conséquences pratiques de la réactivité chimique de l'Oxytétracycline [3].

Conclusion Générale

L'adsorption est un procédé prometteur de traitement d'eaux polluées notamment par les produits pharmaceutiques. Notre étude s'est focalisée sur un procédé d'adsorption utilisant un matériau algérien de nature végétale qu'est la *Luffa Cylindrica* que nous avons traitée pour obtenir un charbon. Après une caractérisation physico-chimique de cette fibre végétale, nous nous sommes intéressés aux contacts solide-solutions chargées en Oxytétracycline. Les essais d'adsorption du polluant, en mode batch, nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant notamment, l'état de la fibre, le temps de contact, la concentration initiale en Oxytétracycline, la masse d'adsorbant et le pH. Les résultats obtenus conduisent vers les informations suivantes :

- Le processus d'adsorption est un phénomène rapide, l'équilibre étant atteint à 120mn.
La cinétique obtenue est de second ordre,
- Le taux d'élimination maximal correspond à une masse d'adsorbant de 2 g et il peut atteindre 80 %,
- L'élimination du polluant croît avec l'accroissement de la concentration initiale,
- L'application des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption de la *Luffa* a montré que le modèle de Langmuir donne de meilleurs résultats,
- La quantité adsorbée d'Oxytétracycline sur la *Luffa* est meilleur dans un milieu acide (pH initial de la solution d'Oxytétracycline $\ll 7$).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt technique et peut être économique du procédé d'adsorption de produits pharmaceutiques sur les fibres végétales.

- [1] S. Kim, J. Cho, B.J. Vanderford, S.A. Snyder. « Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters ». *Water Research* 41, 2007, p: 1013 – 1021.
- [2] L.F.D. Zambrano. « Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé». Thèse de doctorat, TOULOUSE, 2009.
- [3] R. Delépée. « Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'Oxytétracycline, L'acide Oxolinique et la Fluméquine, Antibiotiques utilisés en thérapeutique Piscicole », Thèse de doctorat, Nantes, 2003.
- [4] C. Daughton, A. Ternes . « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change », *Environmental Health Perspectives*, 1999, p: 907-938.
- [5] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester. « Human pharmaceuticals in the aquatic environment », *Environ Technol*, 22, 2001, p: 1383-1394.
- [6] T. Heberer. « Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment », *Toxicol Lett*, 131, 2002, p: 5-17.
- [7] A.J. Ramirez, R.A. Brain, S. Usenko , M.A. Mottaleb, J.G. O'Donnell, L.L. Stahl, J.B. Wathen, B.D. Snyder, J.L. Pitt, P. Hurtado , L.L. Dobbins, B.W. Brooks, C.K. Chambliss. « Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national pilot study in the United States», *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 2009, p: 2587–2597.
- [8] N.J. KROU. « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques», Thèse de doctorat, TOULOUSE, 2010.
- [9] « Mémento technique de l'eau », Dégerment, (1989), 9ème édition.
- [10] R. Weiner. « Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux », Eyrolles, France, 1975.
- [11] C. WISNIEWSKI, A. GRASMICK, M. SPERANDIO, C. CABASSUD. «Bioréacteurs à membranes et traitement des eaux usées », *Technique de l'ingénieur*, w4140, 2012, p : 1-15.

- [12] D.J. Paulson. « Introduction to crossly Membrane Technology », Filtration News, 1995.
- [13] C.E. Chitour. « Physico-chimie des surfaces », OPU, Alger, volume 2, 1992.
- [14] C.E. Chitour. « Chimie des surface, introduction à la catalyse », Ed OPU, Alger, 1981.
- [15] J. Fripiat. « Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates », Ed Masson, Paris, 1971.
- [16] M. BENNAJAH. « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électroflotation en réacteur airlift», Thèse de doctorat, TOULOUSE, 2007.
- [17] F. AL MARDINI. « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles», Master en Chimie et Microbiologie de l'Eau, Alger, 2008.
- [18] E. Koller. « Génie Chimique », DUNOD, Paris, 2001.
- [19] F. HOARAU. « Caractérisation structural et morphologique de la Luffa Cylindrica », D.E.A de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996.
- [20] G. Henini. « Contribution à la caractérisation structurale et morphologique de la Luffa Cylindrica », Mémoire de Magistère, CU Médéa, 2000.
- [21] T.L. Ellington, T.C. Wehner. « Postharvest treatments for producing sponges from immature fruits of luffa gourds », Cucurbit Genet Coop, 1996, p: 85-86.
- [22] R. Zong, M.I Cantwell, L.L. Morris. « Postharvest handling of Asian specialty vegetables under study », Calif Agric, 47, 1993, p: 27-29.
- [23] M. Cantwell. « Properties and recommended conditions for storage of fresh fruits and vegetables », 1997, [En ligne], Disponible sur : <http://postharvest.ucdavis.edu/produce/storage>.
- [24] S. Hanini, M.N. Bouaziz, M. Renaud, G. Mortha, A. Marechal, G. Henini, « 9th Congrès de la société française de génie des procédés », Récents progrès en génie des procédés, St Nazaire, France, 15.

[25] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. « Luffa as a cellulose source », *BioResources*, 5(2), 2010, p: 727-740.

[26] H. Cherifi, S. Hanini, F. Bentahar. « Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent », *Desalination*, 244, 2009, p: 177–187.

[27] L. Ghali, M. Aloui, M. Zidi, H. Bendaly, S. M’sahli, F. Sakli « Effect of chemical modification of Luffa *Cylindrica* fibers on the mechanical and hygrothermal behaviour of polyester/Luffa composites », *Bioresources*,6(4), 2011, p: 3836-3849.

[28] S HANINI , Col. « Usage de fibre de courgette mexicaine pour le traitement des eaux usées », Partie 1 : Etude statique d’adsorption phénol/fibre, Siminaire sur le traitement des eaux, Boumerdes, 1999.

[29] J.P. Rincon. « Des maisons en Luffa et en plastique », 2008.

[30] S. Lee, J.G. Yoo. « Method for preparing transformed luffa *Cylindrica* Roem », World Intellectual property organization, 2006.

[31] J.P. Chen, SC. Yu, B.R. Hsu, S.H. Fu, H.S. Liu. « Loofa.Sponge as a scaffold for the culture of human hepatocyte cell line », *Biotechnol Prog*, 19, 2003, p: 522-527.

[32] « Oxytetracycline », British National Formulary, [En ligne], Disponible sur : <http://bnf.org/bnf/index.htm> .

[33] I. Chopra, P. Hawkey, M. Hinton. « Tetracyclines, molecular and clinical aspects », *Antimicrob Chemoth*, 29, 1992, p: 245-277.

[34] I. Chopra, M. Roberts. « Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, epidemiology of bacterial resistance », *Microbiol Mol Biol*, 65, 2001, p: 232-260.

[35] D. Schnappinger, W. Hillen. « Tetracyclines : antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms », *Archives of Microbiology*, 165, 1996, p: 359-369.

[36] J. Qiting, Z. Xiheng. « Combination process of anaerobic digestion and ozonization technology for treating wastewater for antibiotics production », *Water Treat*, 3, 1988, p: 285-291.

- [37] J.L. CAMPOS, J.M. GARRIDO, R. MÉNDEZ, J.M. LEMA. « Effect of Two Broad - Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System », ABAB, [En ligne],95, 2001, p: 01-10.
- [38] D. FATTA-KASSINOS, S. MERIC, A. NIKOLAOU. « Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research », Anal Bioanal Chem, [En ligne], 399, 2010, p: 251- 275.
- [39] L. GHALI, S. MSAHLI, M. ZIDI , F. SAKLI . « Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties », Materials Letters, 63, 2009, p: 61-63.
- [40] N.U. YAĞŞI. « Production and characterization of activated carbon from apricot stones », Thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of the Middle East technical university, APRIL, 2004.
- [41] E.F. Ibañez. « Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse de doctorat, NEUCHÂTEL, 2002.
- [42] Y.S. Ho. « Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions », Scientometrics », 2004, p: 171–177.
- [43] Y.S. Ho, G. McKay. « The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat », Water Res, 2000, p: 735–742,
- [44] O. Abdelwahab. « Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye », Alexandria, Egypt, 2008, p: 57–367.
- [45] T. Akar , A.S Ozcan , S. Tunali , A. Ozcan . «Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of Thuja orientalis: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters », Bioresource Technology, 99, 2009, p : 3057-3065.
- [46] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHÉ. « Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes », Cours et exercices corrigés: Dunod, 2004, P: 462.

Annexe (1) : Granulométrie

Classe (μm)		≤ 250	250-315	315-400	400-630	≥ 630	Total
Masse (g)	Luffa (1)	2,11	0,68	7,43	16,81	2,04	29,0912
	Luffa (2)	2,39	1,29	1,02	2,73	0,56	8,0001
	Luffa (3)	1,86	1,45	4,26	20,50	1,88	29,9741
	total	6,3721	3,43	12,70	40,05	4,48	67,0654
Fraction (%)	Luffa (1)	7,26	2,35	25,54	57,79	7,03	100
	Luffa (2)	29,88	16,18	12,74	34,18	6,99	100
	Luffa (3)	6,22	4,86	14,20	68,42	6,28	100

Annexe (2) : Effet du temps de contact sur la rétention d'Oxytétracycline par la Luffa Cylindrica ($C_0=50$ mg/l, $C_0=30$ mg/l et $C_0= 10$ mg/l, $m = 0,5$ g, $V = 50$ ml, vitesse d'agitation = 500 tr/mn, $T=23^\circ\text{C}$, $250 < d < 630 \mu\text{m}$).

$C=10$ mg/l

t(min)	pH(i)	pH(f)	DO (abs)	C_{fin} (mg/l)	q(mg/g)
5	7,12	7,59	0,148	3,935	0,606
10	7,12	7,54	0,153	4,104	0,589
20	7,12	7,71	0,253	7,474	0,252
30	7,12	7,81	0,133	3,430	0,656
50	7,12	7,86	0,115	2,823	0,717
75	7,12	7,80	0,082	1,711	0,828
100	7,12	7,50	0,094	2,116	0,788
120	7,12	7,76	0,109	2,621	0,737
180	7,12	7,75	0,094	2,116	0,788
200	7,12	7,81	0,209	5,991	0,400

$C=30$ mg/l

t(min)	pH(i)	pH(f)	DO (abs)	C_{fin} (mg/l)	q (mg/g)
5	6,95	7,71	0,588	18,763	1,123
10	6,95	7,61	0,621	19,875	1,012
20	6,95	7,67	0,613	19,605	1,039
30	6,95	7,68	0,48	15,123	1,487
50	6,95	7,65	0,474	14,921	1,507
75	6,95	7,49	0,374	11,551	1,844
100	6,95	7,30	0,495	15,629	1,437
120	6,95	7,54	0,444	13,910	1,608
150	6,95	7,80	0,400	12,428	1,757
180	6,95	7,67	0,554	17,617	1,238
200	6,95	7,80	0,465	14,6184	1,538

C=50mg/l

t(min)	pH(i)	pH(f)	DO (abs)	C _{fin} (mg/l)	q(mg/g)
5	6,67	7,23	1,156	37,904	1,209
10	6,67	7,20	0,996	32,512	1,748
20	6,67	8,61	0,994	32,445	1,755
30	6,67	7,65	1,02	33,321	1,667
50	6,67	7,57	0,98	31,973	1,802
75	6,67	7,52	0,896	29,142	2,085
100	6,67	7,48	0,955	31,130	1,886
120	6,67	7,54	0,972	31,703	1,829
150	6,67	7,67	0,901	29,311	2,068
200	6,67		0,968	31,569	1,843

Annexe(3) : Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique de pseudo premier ordre (C₀=10 mg/l, C₀=30 mg/l, et C₀=50 mg/l)

t(min)	Log (q _e -qt)		
	C ₀ =10 mg/l	C ₀ =30 mg/l	C ₀ =50 mg/l
0	-0,116	0,206	0,396
5	-0,800	-0,314	0,108
10	-0,756	-0,224	-0,127
20	-0,290	-0,791	-0,131
30	-0,967	-0,916	-0,0832
50	-1,326	-1,50	-0,160
75	-	-1,824	-0,389
100	-	-	-0,748
120	-	-	-
150	-	-1,046	-0,372
200	-0,438	-1,285	-1,041

Annexe (4) : Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique de pseudo second ordre (C₀=10 mg/l, C₀=30 mg/l et C₀=50 mg/l)

t(min)	t/q _t		
	C ₀ =10 mg/l	C ₀ =30 mg/l	C ₀ =50 mg/l
0	-	-	-
5	8,245	4,449	4,133
10	16,961	9,877	5,718
20	79,184	13,820	11,392
30	45,664	20,166	17,987
50	69,674	33,160	27,736
75	91,606	41,104	35,958
100	126,840	69,586	43,198
120	156,903	74,583	48,125
150	194,416	90,758	72,502
200	228,313	114,269361	83,246

Annexe (5) : Comparaison entre les quantités adsorbées et les modèles cinétiques étudiés

t(min)	q (mg/g)	q_t (ordre 1)	q_t (ordre 2)
0	0	0	0
5	1,209	0,073	0,871
10	1,748	0,143	1,282
20	1,755	0,272	1,677
30	1,667	0,388	1,869
50	1,802	0,585	2,058
75	2,085	0,780	2,168
100	2,314	0,929	2,227
120	2,493	1,023	2,258
150	2,068	1,130	2,289
180	2,078	1,209	2,311
200	2,402	1,248	2,322

Annexe (6) : Evolution temporelle de la quantité adsorbée ($C_0=10\text{mg/l}$, $C_0=30\text{mg/l}$ et $C_0=50\text{mg/l}$)

	$C_0 = 10\text{mg/g}$	$C_0 = 30\text{ mg/g}$	$C_0 = 50\text{mg/g}$
t(min)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)
5	0,606	1,123	1,209
10	0,589	1,012	1,748
20	0,252	1,447	1,748
30	0,656	1,487	1,667
50	0,717	1,507	1,802
75	0,818	1,824	2,085
100	0,788	1,437	2,314
120	0,764	1,608	2,314
150	0,764	1,652	2,314
180	0,788	1,575	2,3148
200	0,788	1,538	2,402

Annexe(7) : Evolution du taux d'élimination et de la quantité adsorbée en fonction de la masse de *Luffa Cylindrica* ($C_0=10$ mg/l, $C_0=30$ mg/l et $C_0=50$ mg/l)

C=10mg/l :

m(g)	DO(abs)	pH _f	C _e (mg/l)	q (mg/g)	E(%)
0,1	0,159	7,35	4,306	2,569	56,934
0,3	0,166	7,52	4,542	2,545	54,5756
0,5	0,101	7,62	2,351	2,764	76,480
1	0,161	7,68	4,373	2,562	56,260
1,5	0,210	7,54	4,070	2,296	59,293
2	0,213	7,56	4,245	2,287	57,451

C=30mg/l :

m (g)	DO(abs)	pH _f	C _e (mg/l)	q(mg/g)	E(%)
0,1	0,677	7,63	21,762	0,823	27,457
0,3	0,464	7,72	14,584	1,541	51,384
0,5	0,444	7,53	13,910	1,608	53,630
1	0,287	7,7	8,620	2,137	71,266
1,5	0,21	7,89	6,025	2,397	79,916
2	0,213	7,76	6,126	2,410	79,579

C=50 mg/l :

m(g)	DO(abs)	pH _f	C _e (mg/l)	q(mg/g)	E(%)
0	0		0	0	0
0,1	1,474	7,7	48,620	0,137	2,758
0,3	0,935	7,59	30,456	1,954	39,086
0,5	0,775	7,63	25,065	2,493	49,869
1	0,53	7,65	16,808	3,319	66,382
1,5	0,47	7,68	14,786	3,521	70,426
2	0,458	6,68	14,382	3,561	71,234
3	0,701	7,9	22,571	2,742	54,85

Annexe (8) : Modèle de Langmuir

Isotherme de Langmuir			
C_0 (mg/l)	$1/C_e$ (mg/l) ⁻¹	$1/q_e$ (mg/g) ⁻¹	$q_{calculée}$ (mg/g)
0		0	0
1	3,299	57,397	0,017
5	1,083	9,811	0,053
10	0,235	6,951	0,242
20	0,247	2,505	0,231
30	0,165	1,668	0,344
40	0,089	1,384	0,631
50	0,069	1,123	0,813
70	0,036	0,937	1,524
100	0,024	0,685	2,287

Annexe (9) : Modèle de Freundlich

Isotherme de Freundlich			
C_0 (mg/l)	$\ln(C_e)$ (mg/l)	$\ln(q_e)$ (mg/g)	$q_{calculé}$ (mg/g)
0	-	-	-
1	-0,518	-1,758	0,116
5	-0,034	-0,991	0,305
10	0,627	-0,842	1,147
20	0,606	-0,398	1,097
30	0,779	-0,222	1,554
40	1,045	-0,141	2,644
50	1,157	-0,050	3,307
70	1,436	0,028	5,773
100	1,619	0,164	8,323

Annexe (10) : Effet du pH initial

pH (initial)	2	3	5	5.87	8	9	10
pH (final)	6,4	7,56	7,45	7,54	7,56	7,48	7,39
DO (abs)	0,075	0,580	0,457	0,438	0,752	0,747	1,094
C_e (mg/l)	1,475	18,493	15,359	14,382	23,616	24,121	35,815
q(mg/g)	1,21	0,78	0,86	0,89	0,66	0,64	0,35