

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



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
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 Au Traitement Des Effluents Pharmaceutiques**  
**En Mode Statique Par Le *Luffa Cylindrica***  
**Cas d'Oxytetracycline**

**Proposé et dirigé par :**

M<sup>me</sup> S. Haddoum  
M<sup>lle</sup> F. Kies  
M<sup>me</sup> F. Mohallebi

**Etudié par :**

M<sup>r</sup>. TEFFAHI Houssem-eddine  
M<sup>elle</sup>. THABET Amina

Soutenu le 28 Juin 2011 devant le jury composé de :

Mme S.CHARCHARI	Professeur (ENP)	Président
Mme F.MEZIANI	Chargé de cours (ENP)	Examineur
Mme R.DERRICH	Professeur (ENP)	Examineur
Mme F. MOUHELLEBI	Maître de conférences (ENP)	Rapporteur
Mme S. HADDOUM	Chargé de cours (ENP)	Rapporteur
Mlle F.KIES	Maître assistant (ENP)	Rapporteur

**Promotion : Juin 2011**

## ملخص:

نظرا للاهتمام المتزايد لوجود الملوثات المجهريّة في البيئة المائية ومحطات التنقيّة في الآونة الأخيرة و الذي يجب القضاء عليها أو خفضها للحفاظ على البيئة و بالتالي تجنب خطر حقيقي على النظام البيولوجي . مع الحاجة إلى مواد جديدة أكثر كفاءة، اقتصادية، قابلة للتحلل و لا تنتج أي مادة مزعجة أكثر من المادة الأولية استخدمنا مادة نباتية للتخلص من هذه المواد الكيماوية الموجودة في البيئة المائية علما أنها تلقت مصداقية كبيرة في الآونة الأخيرة. في الخطوة الأولى درسنا حركية الامتزاز ( امتزاز الاوكسيتيترا سيكلين على اللوف ) و تأثير عوامل مختلفة : وقت الاتصال , التركيز الأولي للاوكسيتيترا سيكلين و كتلة المادة الأولية. في المرحلة الثانية تم فحص نموذجي لونغمير وفرانديش. لمعاينة إزوحارارية الإمتزاز باستعمال القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية كوسيلة من وسائل التحليل.

**الكلمات المفتاحية:** اللوف، الأوكسيتيترا سيكلين، الإمتزاز الغير مستمر ، إزوحارارية الإمتزاز

## Résumé :

Récemment, une attention croissante est liée à la présence des micropolluants à l'environnement aqueux et aux usines de purification qui devraient être éliminés ou réduits pour préserver l'environnement, évitant de ce fait un vrai danger à l'écosystème. Confronté au besoin de nouveau matériel plus efficace, économique, biodégradable et ne produisant aucun sous-produit plus ennuyeux que les produits de départ, l'utilisation d'une matière végétale pour la disposition de ces produits chimiques en effluents aqueux a reçu une crédibilité significative ces dernières années. Dans la première étape, nous avons étudié la cinétique de l'adsorption (adsorption statique de l'oxytétracycline sur la fibre du *Luffa cylindrique*) et les effets de divers paramètres : le temps de contact, la concentration initiale d'oxytétracycline et la masse de la matière végétale. Dans la deuxième étape deux modèles comparatifs (Langmuir et Freundlich) sont examinés pour l'isotherme d'adsorption obtenue. En suivant la spectrophotométrie UV comme une méthode d'analyse.

**Mot clés :** *Luffa cylindrica*; oxytétracycline ; adsorption statique ; isotherme d'adsorption.

## Abstract:

Recently, an increasing attention is related to the presence of the micropolluants to the aqueous environment and the factories of purification which should be eliminated or reduced to preserve the environment, avoiding of this fact a true danger with the ecosystem. Confronted with the more effective, economic, biodegradable need again material and not producing any by-product more tedious than the starting products, the use of a vegetable matter for the provision of these chemicals in aqueous effluents received a significant credibility these last years. In the first stage, we studied the kinetics of adsorption (adsorption static of oxytétracycline on fiber of cylindrical *Luffa*) and the effects of various parameters: the time of contact, initial oxytétracycline concentration and mass of the vegetable matter. In the second phase two comparative models (Langmuir and Freundlich) are examined for the isotherm of adsorption obtained. While following spectrophotometry UV like a method of analysis.

**Keywords:** *Luffa cylindrica*; oxytétracycline; Static adsorption; adsorption isotherm.

## REMERCIEMENT

*Tout d'abord nous remercions Allah qui nous a prêté vie, santé et volonté pour achever ce travail*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse au niveau du département de Génie Chimique à l'ENP, sous la direction de M<sup>me</sup> F. MOHELLEBI et M<sup>me</sup> S.HADDOUM qui nous ont faits l'honneur de nous accueillir dans leur laboratoire et ont su créer les conditions qui nous ont permis de mener au bien ce travail, qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect.*

*Qu'elles nous soient permis de remercier M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI, M<sup>me</sup> S.HADDOUM et M<sup>le</sup> F.KIES pour avoir dirigé notre travail, 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<sup>me</sup> S.CHARCHARI Qui nous fait l'honneur de présider le jury, M<sup>me</sup> F.MEZIANI et M<sup>me</sup> R.DERRICHE pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à M<sup>r</sup> E.H.BENYOUSSEF et à M<sup>r</sup> T. AHMED-ZAID pour nous avoir consacré leur temps, pour leur aide, leur soutien et leurs encouragements.*

*Nos remerciement vont aussi aux professeurs et techniciens des départements de Génie chimique ; Environnement; et Minier pour l'aide technique qui nous a été apportée par (Pr F.MOUSSAOUI, Pr A.NAMANE, Mr. A.DJAFFAR, Mr. A.NEHITI...).*

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

## *DEDICACES*

*Je dédie ce modeste travail*

*À Mes très chers parents, les êtres les plus chers  
dans ma vie , leur encouragement et leurs sacrifices  
étaient le seul motivant durant mon cursus.*

*À Mes chers frères, M<sup>ed</sup> Amine, Amira et M<sup>ed</sup> Arbi.*

*Mes meilleurs amis : Ali, Bilal, Wassim ,Zahir,Djémal  
Fethi, abd elhak, nasser, Nabil, seif, mimi..... .*

*À celle qui a partagé ce travail avec moi Amina.  
À tous ceux qui me sont très chers, qui m'ont été  
d'un grand apport et que je ne saurais jamais  
oublier.*

*Houssém*

## *DEDICACES*

*Je dédie ce travail*

*À Mes très chers parents qui ont toujours été source de*

*Volonté dans mon parcours d'étude, pour leur aide,*

*Encouragement et conseils.*

*À mes chers frères Abd-el-rahman et Amine et Ma chère  
sœur Hamida.*

*À la courageuse Zineb, la petite bougie qui m'a  
permis de poursuivre mon chemin.*

*À celui qui a réalisé avec moi ce modeste travail dans la  
bonne ambiance, Houssein.*

*À tous mes amis en particulier : Abir, Awatif, Athman,  
Nadjah, Hanane, Wassim, Farah, Manel, Ounissa et Bilal*

*Et À ceux qui m'ont soutenu.*

*Amina*

## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>01</b>
---------------------------	-----------

### **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<b>I.1.Problématique liée à la présence des produits pharmaceutique dans l'environnement .....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.1. Présence des médicaments dans l'environnement.....</b>	<b>04</b>
<b>I.1.2. Présence dans les stations d'épuration .....</b>	<b>07</b>
<b>I.1.3. Présence dans l'eau potable.....</b>	<b>08</b>
<b>I.2. Risques potentiel liés à la présence des produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement .....</b>	<b>09</b>
<b>I.3. Généralités sur la contribution des procédés de traitement dans l'élimination des micropolluants .....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.1. Boues activées .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.2. Procèdes physico-chimiques .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.3. Charbon actif .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.4. Les membranes .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.5. Procèdes d'oxydation .....</b>	<b>13</b>
<b>I.4. Les antibiotiques .....</b>	<b>13</b>
<b>I.5. L'oxytétracycline .....</b>	<b>13</b>
<b>I.5.1. Historique .....</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2. Définition .....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.3. Propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.4. Dosage.....</b>	<b>15</b>
<b>I.5.5. Propriétés pharmaceutiques.....</b>	<b>15</b>
<b>I.5.6. Présence dans l'environnement .....</b>	<b>16</b>
<b>I.5.7. Devenir dans l'environnement .....</b>	<b>16</b>

### **Chapitre II : Caractérisation structurale du Luffa cylindrica**

<b>II.1. Description du Luffa cylindrica .....</b>	<b>18</b>
<b>II.1.1. Description botanique .....</b>	<b>18</b>

<b>II.2.</b> Caractérisation morphologique du <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>19</b>
<b>II.2.1.</b> Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	<b>19</b>
<b>II.2.2.</b> Analyse par microscopie optique (MO) .....	<b>20</b>
<b>II.2.3.</b> Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) .....	<b>21</b>
<b>II.3.</b> Composition massique de <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>23</b>
<b>II.4.</b> Propriétés chimiques .....	<b>23</b>
<b>II.5.</b> Applications .....	<b>24</b>

### **Chapitre III : Généralité sur l'adsorption**

<b>III.1.</b> Définition de l'adsorption .....	<b>26</b>
<b>III.2.</b> Applications .....	<b>27</b>
<b>III.3.</b> Méthodes d'adsorption .....	<b>27</b>
<b>III.3.1.</b> Adsorption statique .....	<b>27</b>
<b>III.3.2.</b> Adsorption dynamique .....	<b>29</b>
<b>III.4.</b> Caractérisation des deux types d'adsorption.....	<b>29</b>
<b>III.5.</b> Adsorbants .....	<b>30</b>
<b>III.5.1.</b> Principaux adsorbants industriels .....	<b>31</b>
<b>III.5.2.</b> Les propriétés physique des adsorbants .....	<b>31</b>
<b>III.5.3.</b> Les critères de choix d'adsorbants industriels .....	<b>32</b>
<b>III.6.</b> Mécanisme d'adsorption.....	<b>32</b>
<b>III.7.</b> Les facteurs influençant l'adsorption .....	<b>33</b>
<b>III.7.1.</b> La nature et le type de l'adsorbant .....	<b>33</b>
<b>III.7.2.</b> La natures de l'adsorbat .....	<b>33</b>
<b>III.7.3.</b> Les concentrations des substances à adsorber .....	<b>34</b>
<b>III.7.4.</b> La nature du milieu .....	<b>34</b>
<b>III.8.</b> Cinétique d'adsorption .....	<b>34</b>
<b>III.8.1.</b> Modèle de la cinétique du pseudo ordre (modèle lagrangien) .....	<b>35</b>
<b>III.8.2.</b> Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre .....	<b>35</b>
<b>III.9.</b> Les modèle d'isothermes d'adsorption .....	<b>36</b>
<b>III.9.1.</b> Isotherme de Langmuir .....	<b>36</b>
<b>III.9.2.</b> Isotherme de Freundlich.....	<b>39</b>

## Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Préparation de l'adsorbant .....	40
IV.1.1. Prétraitement de <i>Luffa cylindrica</i> .....	40
IV.1.2. Broyage .....	41
IV.1.3. Tamisage.....	42
IV.2. Caractéristique physico-chimique .....	43
IV.2.1. Granulométrie .....	43
IV.2.2. Humidité .....	44
IV.2.3. Masse volumique apparente .....	44
IV.2.4. Masse volumique réelle.....	45
IV.2.5. Porosité externe.....	45
IV.3. Description de la technique de mesure .....	46
IV.3.1. Principe.....	47
IV.3.2. Loi de beer-lambert .....	47
IV.4. Résultats et discussion .....	49
IV.4.1. Cas de la « Spyramycine » .....	49
IV.4.2. Cas de l'oxytétracycline .....	54
IV.4.2.1. Préparation des solutions d'oxytétracycline.....	54
IV.4.2.2. Etablissement de la courbe d'Etalonnage .....	55
IV.4.2.3. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption.....	57
IV.4.2.3.1. L'effet du temps de contact .....	57
IV.4.2.3.2. L'étude cinétique .....	59
IV.4.2.3.3. Effet de la concentration initiale d'oxytétracycline .....	63
IV.4.2.3.4. Effet de la Masse du <i>Luffa cylindrica</i> sur le taux d'élimination .....	64
IV.4.2.3.5. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	65
<b>Conclusion</b> .....	<b>69</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>70</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>79</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique .....	6
<b>Figure I.2</b> : Structure d'Oxytétracycline.....	14
<b>Figure II.1</b> : Fruit du <i>Luffa cylindrica</i> .....	18
<b>Figure II.2</b> : Les grains du <i>Luffa cylindrica</i> .....	18
<b>Figure II.3</b> : Coupe longitudinale Du <i>Luffa Cylindrica</i> .....	19
<b>Figure II.4</b> : Coupe transversale du <i>Luffa Cylindrica</i> .....	19
<b>Figure II.5</b> : Cordon en coupe transversale par microscope électronique à balayage (MEB) .....	20
<b>Figure II.6</b> : Structure au microscope optique de la fibre du <i>Luffa cylindrica</i> .....	21
<b>Figure II.7</b> : Spectre infrarouge du <i>Luffa cylindrica</i> .....	22
<b>Figure III.1</b> Typologie des isothermes .....	38
<b>Figure IV.1</b> : Traitement à la soude .....	41
<b>Figure IV.2</b> : séchage dans l'étuve à 105°C .....	41
<b>Figure IV.3</b> : le <i>Luffa cylindrica</i> après broyage .....	41
<b>Figure IV.4</b> : Moulin à café utilisé pour le broyage primaire .....	41
<b>Figure IV.5</b> : La tamiseuse .....	42
<b>Figure IV.6</b> : Le <i>Luffa</i> broyé dans le dessiccateur .....	43
<b>Figure IV.7</b> : Représentation des résultats du tamisage par des histogrammes.....	43
<b>Figure IV.8</b> : Principe de la loi d'absorptiomètre .....	48
<b>Figure IV.9</b> : Courbe d'étalonnage du spectromètre UV à 232 nm .....	49
<b>Figure IV.10</b> : Spectre du premier filtrat.....	50
<b>Figure IV.11</b> : Spectre du deuxième filtrat .....	50
<b>Figure IV.12</b> : Spectre de la solution préparée .....	51
<b>Figure IV.13</b> : rinçage du <i>Luffa cylindrica</i> dans deux colonnes placées en série et traversées par un débit faible d'eau distillée .....	52
<b>Figure IV.14</b> : Spectre de la solution du luffa rincée + solution de spyramicine .....	53
<b>Figure IV.15</b> : la solution mère d'oxytétracycline conservée dans un flacon Couvert de papier aluminium .....	54
<b>Figure IV.16</b> : Spectre d'absorption du rayonnement Uv-Visible de la solution d'oxytétracycline de 50 mg/l .....	55

<b>Figure IV.17</b> : les pics de détection du spectre d'absorption du rayonnement Uv-Visible De la solution d'oxytétracycline de 50 mg/l.....	<b>55</b>
<b>Figure IV.18</b> : Courbe d'étalonnage.....	<b>56</b>
<b>Figure IV.19</b> : l'effet du temps de contact sur la rétention d'oxytétracycline par le <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>58</b>
<b>Figure IV.20</b> : Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'oxytétracycline par le <i>Luffa cylindrica</i> en utilisant l'expression cinétique de pseudo-premier ordre .....	<b>60</b>
<b>Figure IV.21</b> : Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'oxytétracycline par le <i>Luffa cylindrica</i> en utilisant l'expression cinétique de pseudo-deuxième ordre .....	<b>61</b>
<b>Figure IV.22</b> : Evolution de la cinétique expérimentale et théorique .....	<b>62</b>
<b>Figure IV.23</b> : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'oxytétracycline .....	<b>63</b>
<b>Figure IV.24</b> : Effet de la masse du luffa sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline .....	<b>65</b>
<b>Figure IV.25</b> : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption .....	<b>65</b>
<b>Figure IV.26</b> : La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir De l'adsorption d'oxytétracycline.....	<b>66</b>
<b>Figure IV.27</b> : La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich De l'adsorption d'oxytétracycline .....	<b>67</b>
<b>Figure IV.28</b> : Facteur de séparation d'oxytétracycline adsorbée sur le luffa <i>cylindrica</i> .....	<b>69</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement .....	<b>5</b>
<b>Tableau I.2</b> : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable	<b>9</b>
<b>Tableau II.1</b> : Les bandes du spectre infrarouge du <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>22</b>
<b>Tableau II.2</b> : pourcentages massiques des éléments constitutifs d'un échantillon de <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>23</b>
<b>Tableau III.1</b> : Les différences entre la physisorption et la chimisorption .....	<b>30</b>
<b>Tableau III.2</b> : Principales caractéristiques physiques des adsorbants .....	<b>32</b>
<b>Tableau III.3</b> : Les isothermes d'adsorption .....	<b>39</b>
<b>Tableau IV.1</b> : Résultats du tamisage .....	<b>42</b>
<b>Tableau IV.2</b> : Caractéristiques physico-chimiques du <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>46</b>
<b>Tableau IV.3</b> : Résultats expérimentaux de la cinétique de la Spiramycine .....	<b>50</b>
<b>Tableau IV.4</b> : Densité optique pour différentes concentrations de solution d'oxytétracycline .....	<b>56</b>
<b>Tableau IV.5</b> : Paramètres cinétiques pour l'adsorption d'oxytétracycline Sur le <i>Luffa cylindrica</i> .....	<b>62</b>
<b>Tableau IV.6</b> : les constantes d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'oxytétracycline par le luffa cylindrica .....	<b>66</b>
<b>Tableau IV.7</b> Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir .....	<b>67</b>

La protection de l'eau de surface comme source pour la production d'eau potable est devenue une question importante pour la société. Le cycle complet de l'eau est une partie essentielle de la gestion à long terme des ressources d'eau, exigeant de protéger les eaux de surface des composés polluants persistants, ces derniers étant difficiles à enlever et/ou toxiques.

Les effets engendrés par certains polluants peuvent être de type aigus (= toxicité aiguë), c'est-à-dire des altérations des fonctions vitales, ou la mort provoquées par des expositions (sur un temps court) à de fortes doses d'une substance toxique. Ils peuvent être aussi de type chronique (= toxicité à long terme) engendrant des altérations des fonctions physiologiques (croissance, reproduction) provoquées par des expositions (sur le long terme) à de faibles doses d'une substance toxique.

Récemment, une attention croissante est portée sur la présence de micropolluants dans l'environnement aquatique et dans les stations d'épuration. Les micropolluants sont des polluants susceptibles d'avoir un effet sur l'environnement même à des concentrations basses. Ils sont souvent présents dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles ( $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ng/L}$ ) par rapport à d'autres polluants ( $\text{mg/L}$ ).

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sous forme initiale ou métabolisée posent le double problème de la quantification de leur toxicité et des voies possibles de leur élimination. Aujourd'hui, cette préoccupation ne fait l'objet d'aucune législation, même si les pouvoirs publics commencent à s'y intéresser (Mission de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail en cours sur les anticancéreux, AFSSET).

Ce terme regroupe une grande famille de composés chimiques : détergents, produits de nettoyage, additifs des plastiques, hydrocarbures, pesticides, herbicides, retardateurs de flamme, inhibiteur de corrosion, métaux lourds, agents tensio-actifs anioniques, cosmétiques, parfums, **médicaments**, hormones, et leurs métabolites.

Chaque année, des milliers de tonnes de médicaments pour l'homme et des médicaments vétérinaires, sont excrétés sous forme inchangée ou sous la forme des métabolites actifs. Pour certains médicaments, les niveaux d'utilisation par pays ne dépassent pas quelques

centaines de kilogrammes, pour d'autres en revanche, ils se chiffrent en centaines voire en milliers de tonnes. Des anti-inflammatoires, y compris l'acide acétylsalicylique, paracétamol, l'ibuprofène, le naproxène, le diclofénac, la metformine et la carbamazépine sont quelques exemples des produits pharmaceutiques les plus communément utilisés [1].

La plupart des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement ces produits pharmacologiquement actifs [2]. Cela, ajouté à une mauvaise élimination des médicaments périmés, contribue à la contamination des environnements aquatiques d'eau douce par des produits pharmaceutiques [3]. De plus, le fait que ces molécules soient déversées continuellement dans les milieux aquatiques leur confère une apparente persistance y compris ceux possédant une demi-vie brève. [4,5]

L'élimination de ces composés, particulièrement pendant le traitement de potabilisation de l'eau est difficile et coûteux. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager un traitement plus efficace par les stations d'épuration afin de les éliminer [6].

Plusieurs procédés conventionnels ont été réalisés pour l'élimination des produits pharmaceutiques des rejets, on peut citer : les procédés d'oxydation, charbon actif, les Procédés physico-chimiques, les membranes et les boues activées ; cependant, ils sont peu performants vis-à-vis ce type des micropolluants et/ou très coûteux. Devant le besoin de nouveau matériau plus performant, économique, biodégradable et ne produisant pas de sous produits plus gênants que les produits de départ, l'utilisation de matériau végétale (*Luffa cylindrica*) pour l'élimination des produits pharmaceutiques dans des effluents aqueux a bénéficié d'une importante crédibilité durant ces dernières années.

Il existe dans la littérature de nombreuses études sur les fibres végétales mais très peu sont consacrés à l'étude des fibres du *Luffa cylindrica* d'où l'idée d'orienter notre travail dans cette direction. Dans ce contexte, nous avons envisagé l'utilisation du *Luffa cylindrica* comme adsorbant pour l'élimination d'un antibiotique. La molécule cible choisie dans le cadre de cette étude est l'oxytétracycline (OTC) qui est largement employée dans la médecine humaine et vétérinaire.

Le premier chapitre expose, à travers une synthèse bibliographique, une présentation de la problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement et les risques potentiels associés à ces produits, ainsi que les procédés déjà

utilisés pour l'élimination de molécules pharmaceutiques. Le deuxième chapitre présente une caractérisation physico-chimique du *Luffa cylindrica* ainsi que ses différentes applications. Le chapitre III est focalisé sur des généralités sur le phénomène d'adsorption. Dans le chapitre IV, les résultats ayant permis l'étude de l'influence du temps de contact, de la concentration initiale d'oxytétracycline et de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption ainsi d'examiner la cinétique de l'adsorption et de tester les deux isothermes d'adsorption :Langmuir et Freundlich.

## **I.1 Problématique liée à la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement :**

### **I.1.1. 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 États-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçus beaucoup d'attention jusqu'à ce que, le lien a été fait entre le pharmaceutique ethynylestradiol et ses effets sur les poissons [7].

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 une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des station d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines [3,8,9,10,11,12, 13,14,15,16,17], l'eau potable [18] et l'eau de mer (carbamazépine 2ng/L, propylphénazone 0.6 ng/L et l'acide clofibrigue 7.8 ng/L ont été mesurés en mer du Nord) [19,20]

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales [11,17], incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

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

**Tableau 1.1.** Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [21, 4, 24,25]

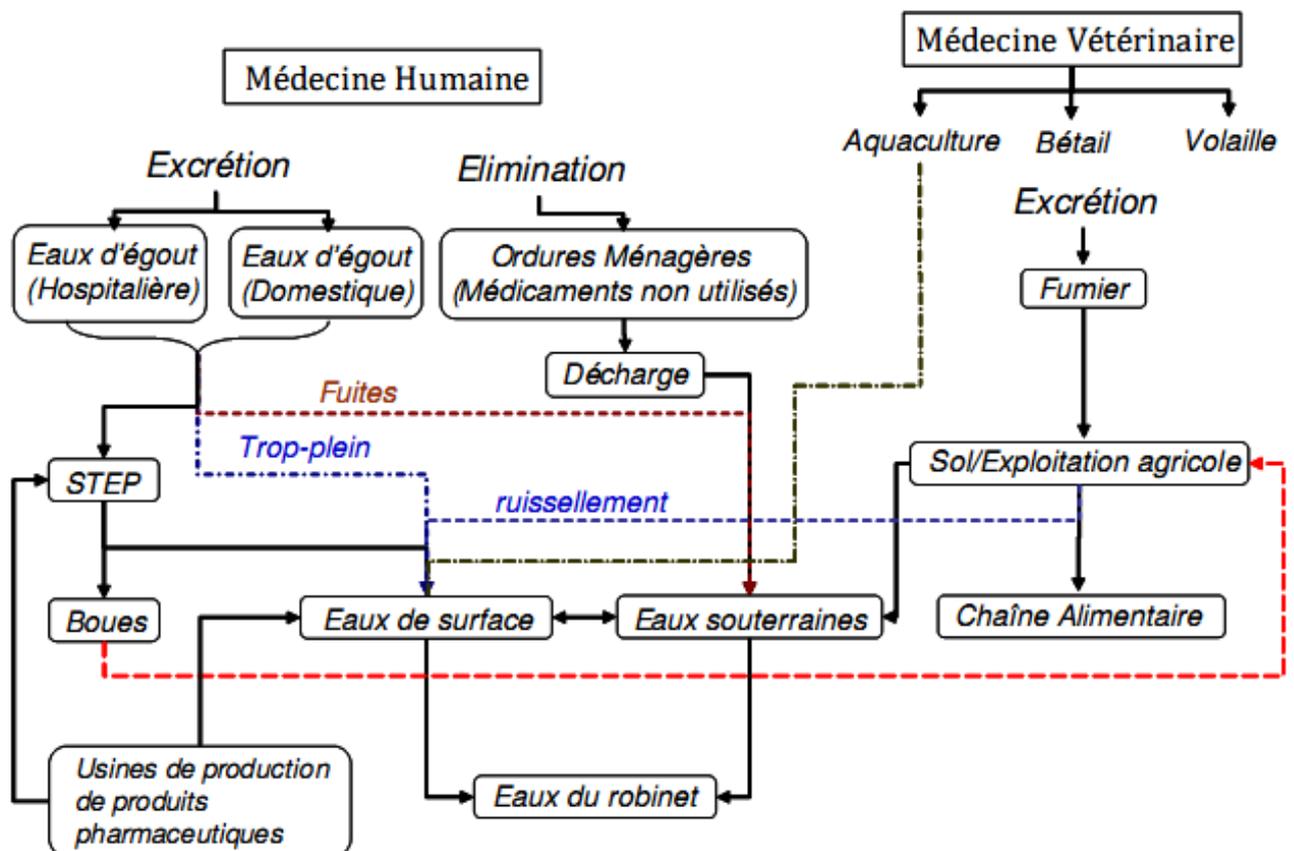
<b>Groupe</b>	<b>Produit Pharmaceutique</b>
<b>Antibiotiques</b>	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxicillin, Spiramycin. Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
<b>Antidepressifs</b>	Mianserin
<b>Tranquillisants</b>	Diazepam
<b>Antiepileptiques</b>	Carbamazepine
<b>Anti-inflammatoires/ Analgesiques</b>	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofene, Acetaminophene, Metamizol, Codeine, Indometacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracetamol
<b>Agents de contraste</b>	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.
<b>Estrogenes et Hormones</b>	17-b-estradiol, 17-a-ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
<b>Beta-Bloquants</b>	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
<b>Anticancereux</b>	Cyclophosphamide, Ifosfamide
<b>Diuretiques</b>	Furosemide
<b>Regulateurs lipidiques</b>	Bezafibrate, acide Clofibrigue, Fenofibrate, Gemfibrozil

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).

Actuellement, les techniques les plus couramment utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont : GC-MS et LC-MS ou LC-MS-MS

[26]. 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 résiduaire), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles 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 [11].



**Fig. I.1.** Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [11].

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 [27]. De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : **60%** de la dose administrée en **24 heures** se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et **10%** sous forme

inchangée. Au total **70%** de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les fèces [11], et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques.

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [28, 29,30]. Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement : le hydroxy et carboxyibuprofen [23].

La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents [31,32].

Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [33].

### **I.1.2.Présence 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 et dans l'environnement [9].

Effectivement, des études dont le terrain est la STEP montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices [34,35] Ainsi, 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  $\mu\text{g/l}$  [36, 8, 9, 11, 37, 38, 1, 39,26]

Les composés les plus fréquemment détectés dans le STEP sont des antibiotiques, antiépileptiques, antiphlogistiques, produits de contraste, régulateurs de lipides, bêtabloquants et tranquillisants. Or ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques [40].

Trois devenir potentiels des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les stations d'épuration sont suggérés:

1. Minéralisation complète avec la production de CO<sub>2</sub> et d'eau comme produits finaux de transformation.
2. Si les composés ou le produit de transformation sont lipophiles : rétention des médicaments par la phase solide (boues/bio-solides).
2. Décharge de ces composés dans les eaux réceptrices soit sous forme inchangée ou comme un produit de dégradation.

### **I.1.3. Présence dans l'eau potable :**

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable.

Reddersen et al. (2002) ont trouvé un métabolite du médicament diméthylaminophénazone, le métabolite AMDOPH, à des concentrations autour de **0,9 µg/L** dans l'eau potable de Berlin [41]. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques à des procédés avancés de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avancés [42].

**Tableau 1.2.** Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable [42, 11, 21,1]

Composés	Pays	Concentration maximale retrouvée (ng/L)
<b>Bezafibrate</b>	Allemagne	27
<b>Bleomycine</b>	Angleterre	13
<b>Acide Clofibrique</b>	Angleterre	Identification qualitative
	Allemagne	70
	Allemagne	165
	Allemagne	270
	Allemagne	170
<b>Carbamazepine</b>	Italie	5.3
	Canada	24
<b>Diazepam</b>	Etats Unis	258
	Angleterre	10
<b>Diclofenac</b>	Italie	23.5
	Allemagne	6
<b>Gemfibrozil</b>	Allemagne	6
<b>Ibuprofene</b>	Canada	70
<b>Phenazone</b>	Allemagne	3
<b>Propylphenazone</b>	Allemagne	250
	Allemagne	400
<b>Tylosin</b>	Allemagne	80
	Allemagne	120
	Italie	1.7

### **I.2. Risques potentiels liés à la présence des produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement :**

Le risque potentiel associé à la présence des produits pharmaceutiques à des faibles concentrations dans des milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats [43]. 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 [44].

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposés à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces

substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles bien au dessous des doses thérapeutiques utilisées [45, 21, 36, 24, 47,3], elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) [4,48]. Toutefois, l'exposition chronique pourrait affecter une variété d'organismes non ciblés à différents stades de développement, et pour lesquels aucune action pharmacologique n'est connue.

En outre, les produits pharmaceutiques sont habituellement trouvés dans des mélanges complexes de substances actives avec des entités non biologiques. Les études toxicologiques dans ce domaine, par conséquent, doivent faire face à un certain nombre de difficultés, et le risque potentiel associé à la présence des mélanges de produits pharmaceutiques polluants dans les eaux de surface est le plus souvent inconnu. La plupart des études toxicologiques visant les organismes aquatiques ont utilisé des œstrogènes et des antibiotiques [22, 49,46]

Les tests de toxicité aiguë n'ont pas réussi à détecter les effets provoqués par l'action des produits pharmaceutiques à des concentrations retrouvées dans l'environnement. Parallèlement, certains tests ont montré que la toxicité peut être influencée par des effets additifs et/ou de synergie [22, 43,46] Ceci soulève des questions concernant la capacité de mélanges d'induire des altérations génétiques ou mutagènes [50].

Le mécanisme d'action devrait être pris en compte lors des évaluations des effets de médicaments sur les organismes utilisés dans les tests standards. Certains groupes nécessitent une attention particulière :

1. Les hormones par leur haute efficacité et leur faible seuil d'effet.
2. Les métaux lourds faisant partie des désinfectants, les composés contenant du mercure, les agents cytotoxiques contenant du platine
3. Les chlorophénols, l'hypochlorite de sodium, d'autres désinfectants, les agents de blanchiment et les agents de contraste (Rayons X)

4. Les cytotoxiques et les médicaments immunosuppresseurs, étant donné leurs propriétés cancérigènes, mutagéniques ou embryotoxiques.
5. Les antibiotiques et les désinfectants, étant donné leur forte toxicité bactérienne et leur potentiel à favoriser la résistance de souches bactériennes aux antibiotiques.

Les résidus d'antibiotiques dans l'environnement sont suspectés d'inciter les résistances dans les souches bactériennes causant une grave menace pour la santé publique, sachant que de plus en plus il y a des infections ne pouvant plus être traitées par un antidote connu à l'heure actuelle. Cependant, un risque potentiel pour l'environnement ne peut être encore évalué, étant donné le peu d'information qui est disponible sur le lien de causalité entre l'événement de bactéries résistantes et les antibiotiques qui se retrouvent dans l'environnement à des très faibles concentrations biotiques [24].

La Communauté européenne interdit la décharge des produits chimiques et de métabolites ayant des propriétés cancérigènes ou mutagènes potentiels dans le système des eaux usées (*Directive du Conseil 80/68 / EWG, 1991; directive du Conseil 76/464/EWG, 2000*). Dans les eaux usées d'oncologie, des agents cytostatiques et de nombreux autres produits pharmaceutiques sont présents. Pour les hôpitaux, la réglementation actuelle n'imposant pas de règles concernant le rejet des médicaments autre que les substances radioactives, la détection et l'évaluation des résidus en sortie d'établissement ne sont généralement pas réalisées. Ce constat nous a amené à nous intéresser plus spécifiquement aux agents cytostatiques.

### **I. 3. Généralités sur la contribution des procédés de traitement dans l'élimination des micropolluants :**

Même s'il s'avère impossible d'éliminer la totalité des micropolluants, certains procédés de traitement sont nettement plus efficaces que d'autres pour réduire la concentration d'un large éventail de micropolluants.

### **I.3.1. boues activées :**

Le programme **POSEIDON** ( un programme européen d'évaluation des techniques d'élimination des produits pharmaceutiques et des produits de soin dans les stations d'épuration des eaux usées les usines de potabilisation de l'eau destinées à améliorer la réutilisation indirecte de l'eau potable.2005) et a permis de confirmer que les installations classiques de boues activées sont généralement peu aptes à traiter de manière significative un certain nombre de résidus particulièrement polaires ou peu biodégradables. Cependant, pour des composés biodégradables et/ou pour des composés facilement retenus par la biomasse, les procédés biologiques, tels que les boues activées ou la biofiltration, ont montré des fortes réductions de la concentration sortante [51,52]

### **I.3.2. Procèdes physico-chimiques :**

Concernant les procédés physico-chimiques classiques tels que la coagulation, la floculation, les processus de précipitation sont largement inefficaces pour éliminer ce type de contaminants organiques en phase dissoute [53,54]). Les procédés conventionnels de traitement d'eau potable (par exemple, la coagulation et la filtration sur sable ont été évalués par [7]. Ils affirment que ces procédés se sont montrés inefficaces pour l'élimination des micropolluants dans l'eau de source.

### **I.3.3. charbon actif :**

Le charbon actif peut retenir la quasi-totalité des contaminants organiques ; toutefois, la capacité d'élimination est limitée par le temps de contact, les phénomènes de compétition avec des matières organiques naturelles, la solubilité des contaminants et le type de carbone [53, 56,57]

### **I.3.4. les membranes :**

Les membranes d'osmose inverse (RO) et de nanofiltration (NF) sont des barrières efficaces pour la rétention de micropolluants, tandis que les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration (UF) sont des barrières sélectives pour certains micropolluants avec des propriétés spécifiques [57].

### **I.3.5. procédés d'oxydation :**

Les procédés d'oxydation tels que la chloration et l'ozonisation sont efficaces pour réduire les concentrations de plusieurs types de micropolluants, mais l'efficacité d'élimination est fonction de la structure du contaminant et de la dose de l'oxydant [58, 59, 60, 61, 62, 63,64]. Cependant, lors de ces études, la toxicité des produits dérivés possibles de l'oxydation n'est pas évaluée.

### **I.4. Les antibiotiques :**

Des soucis mondiaux croissants concernant des antibiotiques utilisés dans des thérapies, ont été mentionnés en littérature récente [65]. Une grande quantité d'antibiotiques administrés ont été déchargées quotidiennement dans l'environnement par l'excrétion [66]. Beaucoup de littérature récente a rapporté l'introduction des antibiotiques aux matrices environnementales larges, y compris l'eau de surface d'installation de traitement d'eaux d'égout et les sols [67]. En outre, les antibiotiques seraient plus stables à une profondeur considérable en sol et sédiment [68], et alors pourraient réintroduire l'environnement aqueux par les eaux de surface, la lixiviation et la désorption [69]. Par la suite, les résidus d'antibiotiques peuvent entrer dans l'eau potable en raison de leur forte stabilité contre le traitement conventionnel de la biodégradation et chloration [70]. Les occurrences fréquentes de ces antibiotiques cumulés dans l'environnement ont pu induire une adversité irréversible en menaçant directement la fonction de l'écosystème [71], augmentant la résistance des bactéries aux drogues et propagation des gènes de résistance antibiotiques dans l'environnement [72], compromettant par conséquent la santé des personnes [73].

### **I.5. L'Oxytétracycline :**

#### **I.5.1. Historique :**

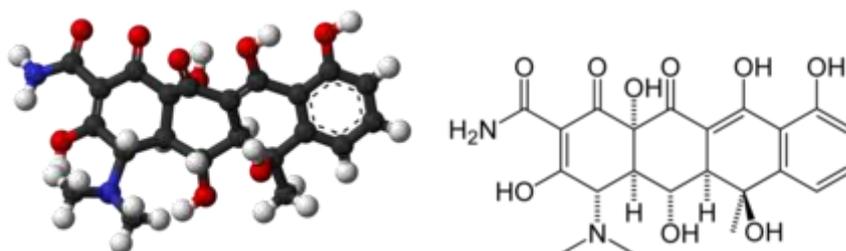
D'abord ,Il a été trouvés près de Pfizer laboratoires dans un échantillon de sol qui donne le sol actinomycète , *Streptomyces rimosus* par Finlay et al. En 1950, un célèbre Écossais américaine chimiste , Robert B Woodward , a travaillé sur la structure chimique de l'Oxytétracycline, permettant Pfizer à produire en masse le médicament sous la dénomination commerciale « Terramycine ». Cette découverte par Woodward a été une avancée majeure dans la recherche de Tétracycline et ouvert la voie à la découverte d'un dérivé d'Oxytétracycline qui est l'un des antibiotiques les plus couramment utilisés aujourd'hui.

### I.5.2. Définition :

L'Oxytétracycline est un antibiotique à large spectre appartenant à la famille des Tétracyclines. Cet antibiotique est produit par certaines souches de *Streptomyces* variété *rimosus*. Son introduction en thérapeutique a été faite dans les années 1950 [74].

L'Oxytétracycline qui nous a été fourni est une poudre cristalline jaune (jaune d'or) crémeuse très hygroscopique, sans odeur. Sous sa forme de base (non ionisée), elle est peu soluble dans les solvants organiques (huiles, propylène glycol), en revanche elle est soluble dans l'eau. La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées (cycle aromatique, enchaînement de B-dicétophénolique) explique leur absorption dans l'UV [75].

La structure chimique de l'Oxytétracycline est indiquée dans Fig. I.2 et sa formule chimique :  $C_{22}H_{24}N_2O_9$  avec une masse molaire de 460,434 g/mol



**Fig. I.2.** Structure d'Oxytétracycline [74].

« Nom Systématique ( UIPAC ) (4 *S*, *R* 4a, 5 *S*, 5 bis, *R*, *S* 6, 12a *S*) -4 - (diméthylamino) - 3,5,6,10,11,12 a-hexahydroxy-6-méthyl-1 ,12-dioxo- 1,4,4 a, 5,5 a, 6,12,12 a-octahydrotétracène-2-carboxamide ».

### I.5.3. Propriétés physico-chimiques :

- Caractères physiques :

C'est une base faible à cause du groupement diméthylamino. Les sels sont facilement dissociés. Il faut donc un pH bas pour qu'ils restent 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, et soluble dans l'eau sous forme de sels à pH bas avec une solubilité de 100 g/l dans l'eau à 20°C. Son Point de fusion est de 180°C.

- **Caractères chimiques :**

Base monovalente, sel facilement cristallisable.

- **Stabilité :**

Bonne à l'état solide, il ne perd pas son activité en milieu aqueux en fonction du pH et de la température, il a le pouvoir d'être administrée par voie injectable.

#### **I.5.4. Dosage :**

Par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et spectrométrie UV.

#### **I.5.5. Propriétés pharmaceutiques :**

L'Oxytétracycline est un antibiotique bactériostatique inhibant la protéosynthèse bactérienne dont le spectre d'activité s'étend des germes Gram positif aux germes Gram négatif.

Parmi les germes habituellement sensibles, on peut citer : Pasteurella, Brucella, Treponema, Leptospire, Mycoplasma pneumoniae, Chlamydia, Haemophilus, Rickettsies.

Après administration par voie orale, l'absorption digestive de l'Oxytétracycline est rapide et importante ; elle est toutefois diminuée en présence d'un taux élevé de calcium dans l'aliment.

Sa diffusion est rapide et le taux sanguin se maintient à un niveau actif pendant environ 6 à 8 heures après arrêt de l'administration.

Degré de fixation aux protéines plasmatiques : 30 à 35%.

La diffusion intracellulaire et extracellulaire est bonne et rapide.

L'Oxytétracycline est éliminée principalement par le rein, en grande partie sous forme active [76].

### **I.5.6. Présence dans l'environnement :**

Oxytétracycline (OTC), en tant qu'un antibiotique utilisé dans la médecine humaine et vétérinaire, est un membre important des Tétracyclines qui sont toxiques à l'écosystème [76-78]. Durant peu d'années et comme de plus en plus les antibiotiques avaient été détectés dans l'environnement, ils ont émergé dans un domaine de recherche vaste. Les résidus des antibiotiques de Tétracycline ont été détectés non seulement en effluents des décharges de la production pharmaceutique [79], hôpitaux et traitements des eaux résiduaires municipaux [80-81] mais également dans les cours d'eau [82] et les réservoirs [83] qui peuvent-être des ressources importants pour l'eau de boissons et d'irrigation autour du monde.

**Tableau 1.2.** Occurrence de l'OTC dans les milieux aquatiques.

Milieu aquatique	Concentration (ng.l <sup>-1</sup> )	Location
Eaux de surfaces	100	Australie
	7.7-105.1	Italie
	80-130	USA
	1 -388	USA
	110-680	France
	2-7	Luxembourg
	68000	Japon
Effluents des hôpitaux	14	
Eaux uses urbaines	70 / 20 / 100-340 / 5-842 / 5	

### **I.5.7. Devenir dans l'environnement :**

La présence des niveaux de trace des antibiotiques dans l'environnement a été largement concernée, parce qu'ils touchent la fonction de l'écosystème en écartant les gènes de résistance antibiotique et présentent une toxicité potentielle aux humains par le biais de l'eau potable et des fruits ou légumes irrigués par l'eau polluée [84].

Concernant les Tétracyclines, ils sont difficiles à être dégradées par le processus de la biodégradation [81] ou de la chloration [85] pendant le traitement conventionnel et même dur pour être minéralisé par un traitement avancé tel que O<sub>3</sub> [86]. Quelques sous-produits de dégradation d'OTC et de Tétracycline (Comité technique) ont été avérés être plus toxiques que leurs parents par essais luminescents de bactérie [87-90]

**Conclusion :**

Pour conclure, l'environnement ne se contente pas de réceptionner et de stocker les substances chimiques générées par l'activité humaine (pesticides, nitrates, métaux, ...). L'eau recèle maintenant des choses auxquelles on n'avait pas pensé : des résidus de médicaments, arrivés notamment par le biais des urines humaines et des rejets hospitaliers très concentrés. Quel impact cette curieuse contamination a-t-elle sur les êtres vivants ? On ne sait pas encore... mais la question mérite qu'on s'y intéresse !! Doit-on craindre aussi que la consommation sans cesse grandissante de médicaments n'accentue au fil des ans la contamination de l'environnement?

Face à la nécessité de nouveaux matériaux plus efficace, économique, biodégradables, l'utilisation d'un matériel végétal (*Luffa cylindrica*) pour l'élimination des produits toxiques dans les effluents aqueux a reçu une crédibilité importante au cours des derniers ans. Il existe de nombreuses études dans la littérature sur les fibres végétales, mais très peu sont consacrées à l'étude des fibres du *Luffa cylindrica*.

## **II.1. Description du *Luffa cylindrica* :**

### **II.1.1. Description botanique :**

Le *Luffa cylindrica*, généralement appelée : *la courge d'éponge, loofa, éponge végétale ou éponge de bain*, est une plante herbacée de la famille des cucurbitacées et provient de l'Amérique. Elle donne un fruit de forme cylindrique légèrement anguleux, droit et recourbé et de taille très variable : **(40 à 90) cm** de longueur, **(10 à 40) cm** de large, initialement blanchâtre et légèrement pubescent, il devient vert et glabre au cours de sa croissance. Une éponge mûre de *Luffa* produira au moins 30 graines. Certaines produiront beaucoup plus.



**Fig. II.1.** Fruit du *Luffa cylindrica*.



**Fig. II.2.** Les grains du *Luffa cylindrica*

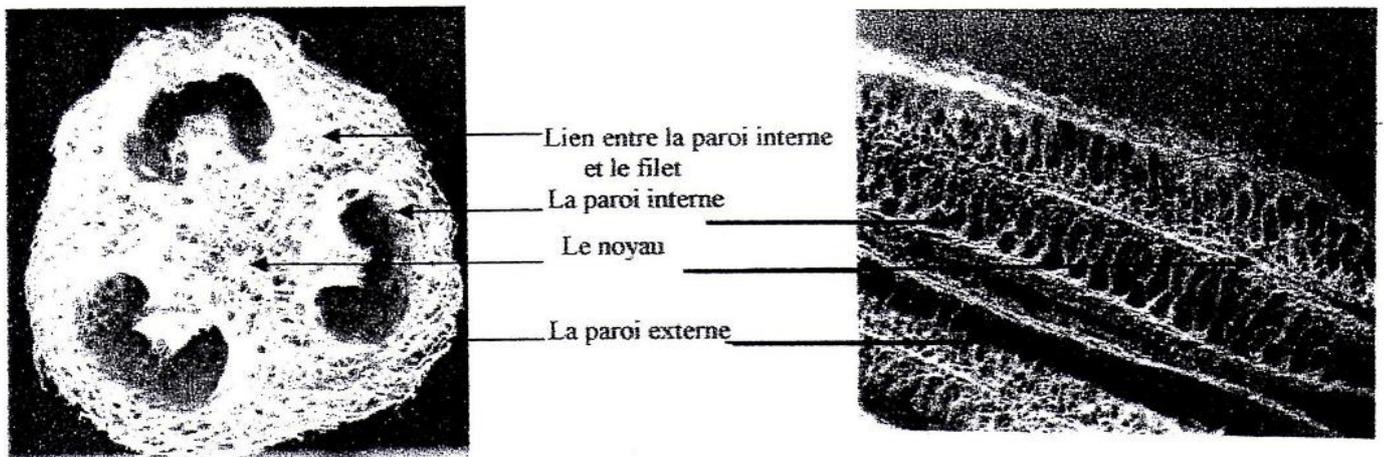
Il est des espèces diploïdes avec 26 chromosomes ( $2n=26$ ). L'éponge de *Luffa* est un matériel lignocellulosique composé principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. [91].

La composition chimique de LCF dépend de plusieurs facteurs, tels que l'origine végétale, les conditions atmosphériques, la nature de sol, etc. par exemple, le contenu de cellulose varie de **55 à 90%** ; le contenu de lignine est dans la marge de **10 à 23%** ; le contenu

d'hémicellulose est environ **8 à 22%** ; les substances extractives presque **3.2%**, et le cendre **0.4%** [92].

On distingue sur le fruit plusieurs parties de l'intérieur vers l'extérieur, Fig. II.3 et Fig. II.4. [93] :

- La partie centrale du fruit, qui s'appelle le noyau ou bien le filet ;
- le lien entre le noyau et la paroi interne ;
- la paroi interne ;
- le lien entre la paroi interne et la paroi externe.
- la couche superficielle et/ou paroi externe.



**Fig. II.3.** Coupe longitudinale  
Du *Luffa Cylindrica*.

**Fig. II.4.** Coupe transversale  
du *Luffa Cylindrica*

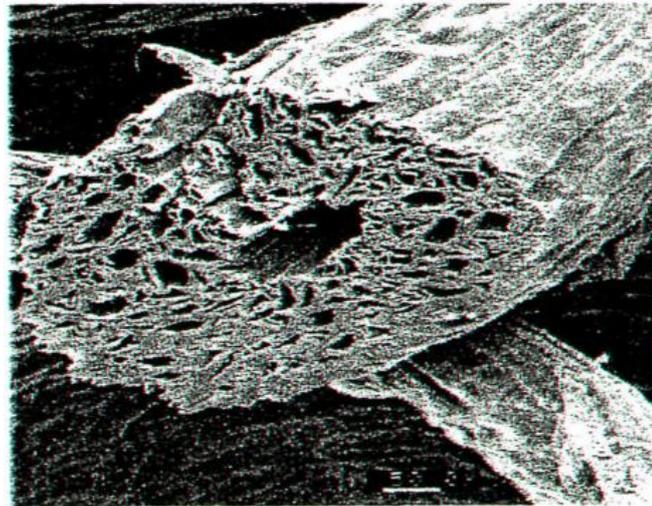
## **II.2. Caractérisation morphologique du *Luffa cylindrica*:**

### **II.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB):**

Les observations en microscope électronique à balayage ont été effectuées sur un appareil ABT-55, au niveau du laboratoire de Génie des procédés papetières à l'École Nationale Polytechnique de Grenoble, dans le but de distinguer la composition des cordons et la géométrie des fibres.

Les cordons constituent l'unité principale du *Luffa Cylindrica*, ils sont composés de plus d'une centaine de fibres allongées à paroi épaisse avec des formes tordues et irrégulières Fig. II.5.

Un cordon fibreux brut présente une microstructure spongieuse où les fibres cellulaires ou microfibrilles sont liées entre elles par un ciment naturel qui est *la lignine*, formant un réseau capillaire circonscrit par un canal central.

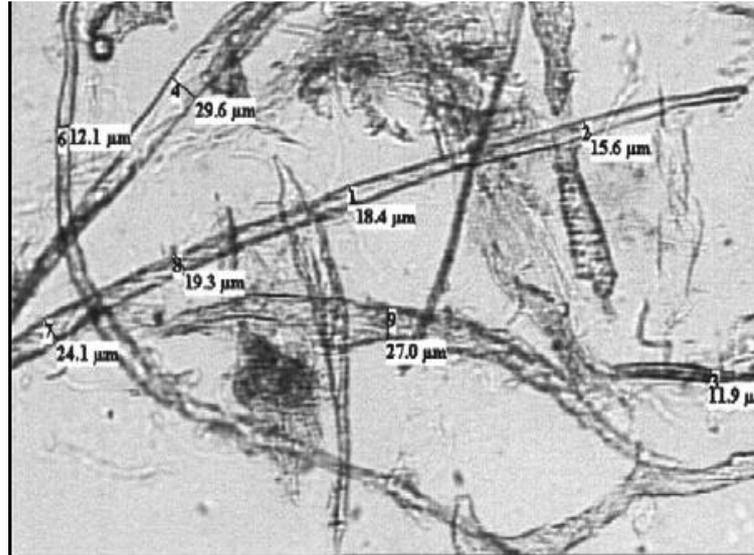


**Fig. II.5.** Cordon en coupe transversale par microscope électronique à balayage (MEB) [93].

Dans la partie interne du fruit, les cordons ou faisceaux fibreux plus résistants sont orientés parallèlement à la longueur du fruit et constituent des carrefours, donc l'allongement longitudinal des cordons est presque homogène (Fig. II.5). Néanmoins, les cordons de la partie externe tendent d'être enchevêtrés, ils sont disposés en position perpendiculaire à ceux de la partie interne, ces deux parties se rejoignent dans le point de branchement [93].

### **II.2.2. Analyse par microscope optique (MO) :**

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope de type OLYMPUS BH2, assisté par un logiciel d'analyse d'image OPIMAS [93].



**Fig. II.6.:** Structure au microscope optique de la fibre du *Luffa cylindrica*

L'observation sous le microscope optique a permis de discerner les aspects suivants (Fig. II.6):

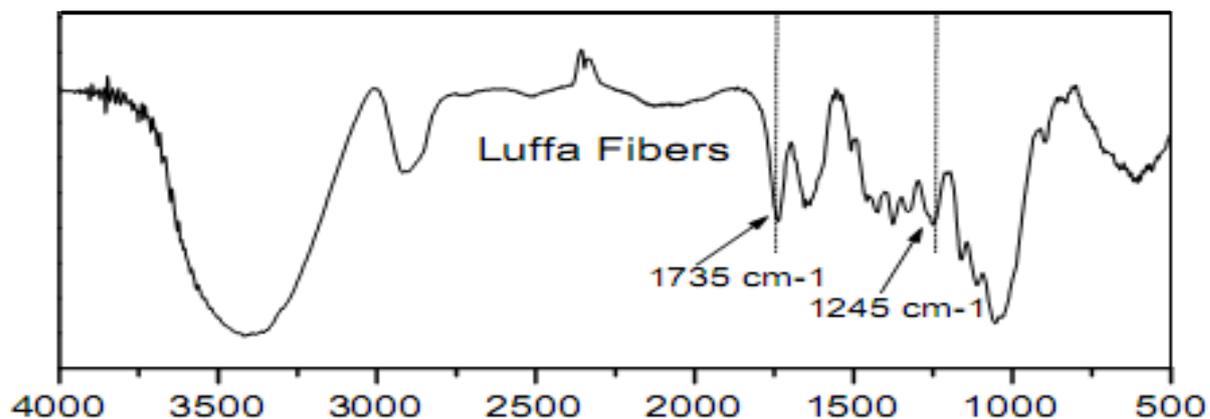
- les fibres ont une forme cylindrique avec une longueur moyenne de **0.9 mm**.
- la section circulaire de la fibre a un diamètre moyen qui s'étend **de 8 au 30 μm** [94].

### **II.2.3. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) :**

Dans le but de mettre en évidence les structures moléculaires du *Luffa cylindrica*, on a eu recours à la spectrophotométrie infrarouge comme méthode d'analyse complémentaire.

L'échantillon en poudre du *Luffa* est dissout dans du Nujol spectroscopique sur un échantillon en NaCl, le produit ainsi obtenu est soumis au rayonnement infrarouge.

Le spectre du rayonnement IR appliqué à l'échantillon de fibre est enregistré sur une bande de fréquence d'onde allant de **4000 à 500  $cm^{-1}$**  (Fig. II.7). Cet enregistrement a été réalisé à l'aide d'un spectromètre « BECKMAN Acclab 9 » [95].



**Fig. II.7.** Spectre infrarouge du *Luffa cylindrica*.

Les bandes obtenues dans le spectre infrarouge sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1.** Les bandes du spectre infrarouge du *Luffa cylindrica*

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
1730
1240
3300-3500
2900
800 - 1500

La bande dans le spectre près de  $1730 \text{ cm}^{-1}$  est assignée principalement à la vibration étirant de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  des groupes de carbonyle et d'acétyle dans le composant de xylème de l'hémicellulose et également des groupes chimiques de lignine étudiés par Kataoka et Kondo (1998) [96].

La bande près de  $1240 \text{ cm}^{-1}$  qui apparaît dans les fibres non traitées du spectre de FTIR correspond à la contrainte asymétrique axiale de  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . elle est généralement observée quand  $=\text{C}-\text{O}$ , ex. dans les groupes d'éther, d'ester, et de phénol sont présentes.

Les autres bandes sont bien connues et spécifiques à la cellulose. On peut citer comme exemple la grande bande à  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  liés au groupe de *O-H* ou la bande de *C-H* à  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  sont également spécifique à la cellulose, et certains d'entre eux ont été étudiés en détail pour déterminer la composition cristalline en organisation et en allomorphe [97]

### II.3. Composition massique du *Luffa cylindrica*:

Le tableau suivant récapitule les pourcentages de masse des éléments constitutifs obtenus pour un échantillon du *Luffa cylindrica* [94]

**Tableau II.2.** Pourcentages massiques des éléments constitutifs d'un échantillon du *Luffa cylindrica*

	%C	%H	%N	%O	Other	Total%
<b>Paroi interne</b>	49.5	8.18	2.97	36.1	3.25	100
<b>paroi externe</b>	46.5	7.72	3.78	37.6	4.40	100
<b>Lien</b>	59.6	8.09	2.96	26.5	2.85	100
<b>noyau</b>	66.1	6.75	5.03	21.3	0.82	100

### II.4. Propriétés chimiques :

Hanini et al [94] ont donné les deux résultats principaux suivants :

- ✓ **L'Action des acides** : Les acides chlorhydrique et phosphorique concentrés détruisent les cordes du *Luffa* à la température ambiante, mais l'acide nitrique moins concentré transforme la cellulose en nitrocellulose.
- ✓ **L'action des oxydants** : Les oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA) avec la concentration faible détruisent les colorants présents dans les fibres des cordes du *Luffa* et sont utilisés pour le blanchiment du matériel.

## II.5. Applications :

Longtemps, les fruits du *Luffa Cylindrica* étaient utilisés comme éponge végétale, mais des recherches récentes ont permis de découvrir de nouveaux débouchés industriels, en particulier les industriels de l'emballage grâce à ces propriétés intéressantes : elle a un double avantage par rapport au polystyrène, elle est biodégradable, donc non polluante et on peut la comprimer, il suffit ensuite de la tremper dans l'eau chaude pour qu'elle retrouve sa forme initiale. Cette particularité leur fait un matériau très simple à transporter et extrêmement pratique. Elle a été utilisée aussi pour la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour moteur diesel à partir de fibres des fruits murs ainsi que l'extraction d'autres composés à partir de *Luffa Cylindrica*, et pour la fabrication du papier.

Le principal intérêt économique du fruit est l'incorporation de ces fibres à plusieurs autres composants, afin de préparer des matériaux composites aux propriétés mécanique intéressantes. [93].

La capacité d'adsorption des fibres pour l'eau désionisée est de **13,6 g/g**.

Les fibres du *Luffa cylindrica* ont été utilisées en tant qu'adsorbant de **colorant de bleu de méthylène** des solutions aqueuses aux différentes températures et concentrations ainsi que la thermodynamique et la cinétique de l'adsorption ont été étudiées. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de bleu de méthylène (MB) ont indiqué que l'adsorption est exothermique et spontanée et la capacité moyenne d'adsorption de MB a été découverte, elle est égale à **49 mg/g**. La surface spécifique moyenne de BET des fibres a été calculée, elle a été trouvée égale à **123 m<sup>2</sup> /g**. [98].

Il est indiqué, dans les recherches précédentes, la praticabilité du *Luffa cylindrica* pour enlever les ions toxiques en métal ou enrichir des oligoéléments du soluté grâce à la présence des divers groupes fonctionnels intéressants sur la cellulose [99].

Le pourcentage de réduction des ions des métaux lourds présents dans l'eau produite sous étude étaient **92.31%**, **88.64%**, **85.71%** et **66.67%** pour **Cr<sup>3+</sup>**, **Zn<sup>2+</sup>**, **Pb<sup>2+</sup>** et **Cd<sup>2+</sup>** respectivement. Il y avait également réduction d'ions de sulfate, THC, salinité et conductivité. Il en résulte que le *Luffa cylindrica* est un biosorbant efficace pour le déplacement **des ions**

*des métaux lourds* et il offre une option économique pour le traitement primaire de l'eau produite [100].

L'étude sur le *Luffa cylindrica* ; une source naturelle abondante ; montre qu'il peut être efficacement et effectivement employé pour le déplacement des *phénols* de l'eau usagée. L'adsorption des phénols a atteint l'équilibre en **50 mn**. Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption de l'adsorbant a été considérablement affectée par la concentration initiale du phénol, la température, blanchiment et la granulométrie des cordes de luffa. Les résultats prouvent que l'adsorption du phénol sur des cordes du *Luffa* est un processus endothermique et spontanée en nature.

Par conséquent, l'utilisation potentielle des cordes du *Luffa* pour le traitement des eaux résiduaires industriel est vraie et représente des perspectives intéressantes pour étudier, en particulier, pour des solutions contenant des espèces organiques aux concentrations très basses. Cependant, quelques points fondamentaux demeurent obscurs, en particulier le comportement hydrodynamique du luffa, l'adsorption dynamique et l'interaction de ces cordes avec d'autres solutions chimiques autres que le phénol [94].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple), les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...), le séchage, la production de médicaments, etc. [101].

### **III.1. Définition de l'adsorption :**

Les forces agissant à la surface d'un solide, qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un fluide, la concentration superficielle de ce fluide à la surface du solide est de loin supérieure à celle en phase fluide. Cette concentration préférentielle des molécules du fluide est appelée *adsorption* [102].

Elle fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide [103].

C'est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [101].

Les trois modes classiques de l'adsorption sont :

- L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact de l'adsorbant.
- L'adsorption d'un mélange gazeux binaire (A + B); si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était seul à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de 3 paramètres : en supposant la pression et la température constantes, l'adsorption sera fonction de la composition de la phase gazeuse.

- L'adsorption d'un mélange liquide ; utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle.

### **III.2. Applications :**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- la rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit ,couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certain constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- le raffinage des produits pétroliers;
- la catalyse de contact;
- la déshumidification et la désodorisation de l'air;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- la décoloration des liquides;
- la chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [101].

### **III.3. Méthodes d'adsorption :**

Parmi les méthodes d'adsorption les plus courantes, on distingue :

- L'adsorption statique (simple contact) à un ou plusieurs stages, dite aussi adsorption en batch;
- L'adsorption dynamique ou à contre courant.

#### **III.3.1. Adsorption statique :**

Dans l'adsorption statique, qui est effectué dans un espace clos, l'adsorbant finement divisé est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat et bien mélangé afin d'avoir une

répartition uniforme. Pour le calcul de ce procédé, on doit connaître l'isotherme d'adsorption et le bilan de matières. Il est possible d'écrire :

$$c_{is}A + c_iF = c_{eq}A + c_fF \quad (\text{III.1})$$

Où :

A : la quantité d'adsorbant,

F : le volume de fluide à traiter,

$c_i$  : la concentration initiale du fluide à traiter,

$c_f$  : la concentration finale du fluide à traiter,

$c_{is}$  : la concentration initiale du soluté,

$c_{eq}$  la valeur de la concentration du soluté à l'équilibre.

Cette technique est utilisée pour le traitement des solutions qui contiennent de petites quantités de produits (industrie pharmaceutique), soit en vue de récupérer certaines substances, soit en vue de purifier les solutions.

L'appareillage d'une telle installation se compose habituellement :

- D'un mélangeur, nécessaire à la mise en contact du liquide avec l'adsorbant,
- D'un séparateur (filtre) utilisé dans la séparation du liquide purifié et du solide usagé.

Si la matière fixée sur le solide est celle recherchée, on peut la récupérer par traitement du solide au moyen d'un bon solvant de l'adsorbat, suivie d'une distillation ou d'un entraînement à la vapeur pour récupérer le solvant.

Dans le cas des gaz, l'adsorption statique avec gel de silice ou alumine s'applique spécialement à la réduction de l'humidité afin de protéger les matériaux sensibles à la corrosion.

Si le but recherché est la purification (ou décoloration) d'un liquide, on lave l'adsorbant saturé à l'aide d'un solvant convenablement choisi pour récupérer les fractions de liquide imprégnant le solide, puis on régénère ce dernier de la façon habituelle, avec un courant de vapeur qui se substitue à l'adsorbat et l'entraîne hors de l'adsorbant.

### **III.3.2. Adsorption dynamique :**

L'adsorption dynamique (ou percolation) est utilisée spécialement en milieu gazeux. Elle consiste à faire traverser une couche (lit) d'adsorbant mobile ou fluidisé par un courant à traiter. [104].

➤ *Dans notre étude ; nous nous intéressons à l'adsorption statique.*

### **III.4. Caractérisation des deux types d'adsorption :**

La force de l'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans de grandes proportions selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces deux adsorptions en deux types : déjà reconnues depuis de nombreuses années ; il s'agit de *l'adsorption physique* ou *physisorption* et *l'adsorption chimique* ou *chimisorption*. [102].

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

- Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.
- Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique [101].
- L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution.

- La chimisorption se retrouve dans la plupart des réactions comme une étape intermédiaire de la réaction catalytique, l'identification et la connaissance du comportement des espèces chimisorbées, sont directement impliquées dans la connaissance du mécanisme de la catalyse hétérogène.

Expérimentalement, il est fréquemment possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères [102] :

- La chaleur d'adsorption
- La vitesse du processus
- Effet de la température sur la quantité adsorbée
- La réversibilité
- La spécificité

Les différences entre les deux types d'adsorption sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1.** Les différences entre la physisorption et la chimisorption ;

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Température du processus</b>	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
<b>Type de liaison</b>	Liaison de VAN DER WAALS	Liaison chimique
<b>Spécificité</b>	Processus non Spécifie	Processus Spécifie
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Cinétique</b>	Rapide	Lente
<b>Formation de couches</b>	Formation de multicouches	Formation de monocouche

### III.5. Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g, atteignant même quelques milliers de m<sup>2</sup>/g. Ces adsorbants sont nécessairement **microporeux** avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou **mésoporeux** avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [101].

### **III.5.1. Principaux adsorbants industriels :**

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

- les charbons actifs,
- les zéolites,
- les gels de silice
- et les alumines activées.

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**).

### **III.5.2. Les propriétés physiques des adsorbants :**

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne ;
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.
- fraction de vide externe  $\epsilon$  correspondant à un garnissage en vrac [105].

✚ Les principales propriétés physiques des adsorbants sont données dans le tableau suivant [101] :

**Tableau III.2.** Principales caractéristiques physiques des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ )
Charbons actifs.....	400 à 2 000	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

### **III.5.3. Les critères de choix d'adsorbants industriels :**

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;
- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

### **III.6. Mécanisme d'adsorption :**

Le mécanisme d'adsorption qui est très complexe peut se faire de différentes façons dépendantes des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la diffusion dans les pores. Ce phénomène se déroule en général en trois étapes :

1. Le transport du soluté du milieu vers l'adsorbant et la diffusion à travers la couche limite.

2. La diffusion à la surface de la particule
3. La diffusion à l'intérieur de la particule.

Chacune des étapes est décrite par son propre système d'équations. Il existe donc plusieurs résistances distinctes qui limitent la vitesse d'adsorption et sans compréhension du mécanisme, il est pratiquement impossible de savoir qui la contrôle.

La première étape passée, le mécanisme d'adsorption change selon la porosité de l'adsorbant. Dans le cas de faible porosité, diamètre de pores équivalent à celui des molécules à adsorber, l'adsorption est régie surtout par les forces de Van der Waals ; on parlera *d'adsorption de surface* ou encore de « **DIFFUSION DANS LES MICROPORES** ». Par contre, si l'adsorbant présente des dimensions de pores nettement supérieures, on parlera alors de « **DIFFUSION DANS LES MACROPORES** ». La vitesse globale du processus est toujours contrôlée par la résistance diffusionnelle plutôt que par la cinétique intrinsèque de l'adsorption [106].

### **III.7. Les facteurs influençant l'adsorption :**

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption, parmi ces paramètres nous citons :

#### **III.7.1. La nature et le type de l'adsorbant :**

Généralement, un solide polaire (qui présente une affinité pour l'eau et pour les alcools) adsorbe bien un fluide polaire, il en est de même pour les solides non polaires qui adsorbent préférentiellement les fluides non polaires.

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

- **La surface spécifique** : elle peut s'étendre de 1 m<sup>2</sup>/g à plus de 1500 m<sup>2</sup>/g,  
Le volume des pores et leurs distributions,  
Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant

#### **III.7.2. La nature de l'adsorbat :**

Elle est caractérisé par :

- ✓ **Sa polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire

- ✓ **Son poids moléculaire** : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de sa masse moléculaire ;
- ✓ **Sa structure moléculaire** : l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant

### **III.7.3. 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'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant.

### **III.7.4. 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.

Certains facteurs physiques comme la température et l'agitation peuvent également influencer le processus d'adsorption [107].

### **III.8. Cinétique d'adsorption :**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [104]

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est

proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes : Les équations de pseudo premier ordre et de second pseudo ordre proposées initialement par Lagergren [108] et Ho [109].

### III.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) :

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III.2})$$

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $s^{-1}$ ) ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (III.2) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{III.3})$$

### III.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ ). elle est donnée par la relation de YAKUP et al :

$$\left[ \frac{1}{(q_e - q)} \right] = \left[ \frac{1}{q_e} \right] + k_2 t \quad \text{(III.5)}$$

Pour déterminer l'ordre d'une réaction, il suffit donc de suivre l'évolution de la quantité adsorbée « q » au cours du temps et de tracer la courbe  $q_t = f(t)$ . On obtient une courbe quelconque, on trace  $\ln(q_t) = f(t)$ . Si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1. Si non on trace  $1/q = f(t)$ , s'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2.

Dans les deux cas, les droites nous permettent de déterminer la constante de vitesse k ( $k_1, k_2$ ).

### III.9. Les modèles d'isothermes d'adsorption :

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme *isothermes*. Soit :

$$\frac{X}{m} = f(c) \quad \text{(III.6)}$$

X : masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

X/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;

c : concentration dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut pas fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes.

#### III.9.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{ac}{1+bc} \quad \text{(III.7)}$$

C'est un modèle conceptuel: on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion ( $\alpha S$ ) de la surface totale  $S$ . La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Chacun de ses sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée;
- Chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution (Une énergie d'adsorption constante);
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. (l'absence d'interaction entre molécules adsorbées).

La portion restée libre vaut  $(1-\alpha) S$ . La vitesse d'adsorption sera proportionnelle à la concentration  $c$  et à la surface libre  $(1-\alpha) S$ . D'autre part, la vitesse de désorption sera proportionnelle à la surface occupée  $(\alpha S)$ .

A l'équilibre : on a, puisque  $x/m$  est proportionnel à  $\alpha$  :

$$K c (1-\alpha) S = K' \alpha S \quad \text{D'où on tire: } \alpha = Kc / (K' + Kc)$$

Et enfin:

$$\frac{X}{m} = \frac{ac}{1 + bc}$$

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai. L'équation est linéarisable par  $1/c$  vs  $m/x$ . On voit que si  $c \rightarrow \infty$  alors  $m/x \rightarrow b/a$

C'est la saturation. Donc on peut l'écrire sous sa forme linéaire :

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abC} \quad \text{(III.7)}$$

On a compilé de nombreuses isothermes de *Langmuir* et constaté qu'ils présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation (Fig.III.1).

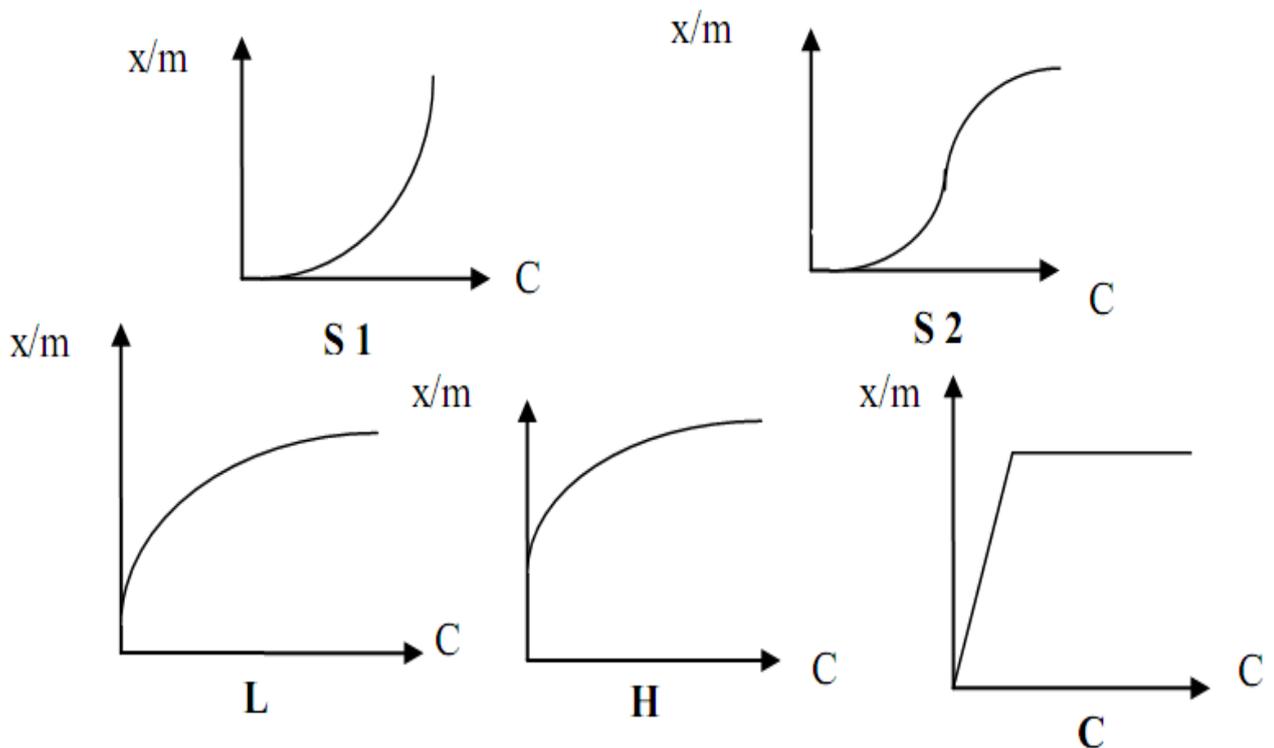
**Type S** : Indique une adsorption *verticale* de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (ex : phénol sur alumine).

**Type L** : *Langmuir normal*, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

**Type H** : Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une *haute affinité*, souvent observé pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale.

**Type C** : Ligne droite. Signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (*partage constant*). Concerne des molécules *flexibles* pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

Seul l'isotherme de Langmuir a pu être généralisé au cas d'une adsorption compétitive dans des systèmes à plusieurs solutés.



**Fig.III.1** Typologie des isothermes

**III.9.2. Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.8})$$

Où :

K et n : sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\log \frac{X}{m} = \text{Log } K + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{III.9})$$

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

En conclusion, LANGMUIR repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. FREUNDLICH est fort proche de LANGMUIR aux concentrations moyennes, Les deux principaux modèles sont linéarisable en construisant un graphique aux dimensions appropriées.

**Tableau III.3.** Les isothermes d'adsorption

<b>Isotherme</b>	<b>Ordonnée</b>	<b>Abscisse</b>
<b>Langmuir</b>	$m/X$	$1/C$
<b>Freundlich</b>	$\log(X/m)$	$\log(C)$

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique [109].

#### **IV.1. Préparation de l'adsorbant :**

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption, nécessite la connaissance des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant. Avant son utilisation dans le processus d'adsorption, il a subi des prétraitements physiques et chimiques.

##### **IV.1. 1. Prétraitement de *Luffa cylindrica* :**

Les traitements par différents produits sont destinés à éliminer les impuretés et les matières non cellulosiques : cires, pectines, matières grasses, colorants naturels, etc. Ces traitements laissent apparaître le maximum de sites sur la paroi de la fibre, ce qui permet l'augmentation du pouvoir d'adsorption de la fibre. Le traitement des fibres a été effectué selon le protocole proposé par Hanini et al. (2009), il comprend 2 types de traitement :

###### **a. traitement physique :**

- Après le découpage du *Luffa* en disque de 7 cm de diamètre, on enlève les graines et on le lave avec de l'eau distillée pour se débarrasser des poussières et des impuretés indésirables
- Dans de l'eau distillée, nous portons jusqu'à ébullition pendant 30 min. Il est suivi d'un rinçage à l'eau distillée dans le but de se débarrasser des colorants naturels, des débris de fibre et des sels minéraux. Il hydrolyse les cires à caractère assez hydrophobe (Les pertes sont estimées à 5%). Après son lavage, on le sèche durant 24 h dans une étuve à 105°C.

###### **b. traitement chimique :**

- traitement à la soude (NaOH) à 12% à la température ambiante d'une durée de 15 min répété trois fois et suivi d'un rinçage à l'eau distillée répété deux fois puis un séchage de 24 h dans une étuve à 105°C. La solution de NaOH à 12 % et à 20°C transforme et solubilise les matières non cellulosiques. Les pertes sont estimées à environ 2%.



**Fig.IV.1.** Traitement à la soude



**Fig.IV.2.** Séchage dans l'étuve à 105°C

- Ensuite, les fibres sont introduites dans l'eau de javel à 12° à la température ambiante pendant une durée de 90 min afin de les blanchir ; après elles subissent un rinçage à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer le chlore de l'eau de javel et les acides puis un séchage à 105°C pendant 24 h (Cette eau fait dissoudre la lignine, les cendres, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels). L'hémicellulose de faible résistance chimique est facilement hydrolysée par les alcalins et les acides dilués, elle passe en solution. Les fibres jaunâtres ou grises passent au blanc clair.

#### IV.1. 2. Broyage :

Après avoir traité le luffa et le bien sécher, nous l'avons broyé ; après l'avoir coupé en petits morceaux avec les ciseaux afin de faciliter le broyage ; en utilisant un moulin à café et vue que ce dernier n'était pas vraiment efficace pour broyer toute la quantité du *Luffa* que nous avons mise là dans (ceci est du à la morphologie du *Luffa* constitué essentiellement des fibres), nous étions obligé de tamiser à chaque fois pour recueillir la fraction moulue et de la séparer de celle non moulue, cette dernière était coupée très finement en utilisant des ciseaux jusqu'à l'obtention de la granulométrie voulue.



**Fig.IV.3.** Le *Luffa cylindrica* après broyage



**Fig.IV.4.** Moulin à café utilisé pour le broyage primaire

### IV.1. 3. Tamisage :

Le tamisage a été effectué dans une tamiseuse au niveau du département de Génie Minier de l'ENP dans laquelle nous avons introduit 5 tamis placés dans l'ordre croissant des diamètres comme suit : 250, 315, 400, 500 et 630  $\mu\text{m}$  respectivement. La quantité à tamiser dépend de la taille des grains et de la surface des tamis.



**Fig.IV.5.** La tamiseuse

Nous avons fixé la durée du tamisage à 25 min tout en utilisant les cinq (5) tamis précédents. Les refus successifs et l'ultime tamisât sont pesés ; l'analyse fournit donc, le poids et non pas le nombre de grains de chaque classe dimensionnelle. Les différentes fractions ont été retenues.

Les masses des différentes classes obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1.** Résultats du tamisage.

Classe ( $\mu\text{m}$ )	Masse(g)	Fraction(%)
$\leq 250$	63.03	27,57
<b>250-315</b>	47.65	20,84
<b>315-400</b>	46.16	20,19
<b>400-500</b>	42.46	18,57
<b>500-630</b>	25.80	11,29
<b>&gt; 630</b>	3.51	1,54

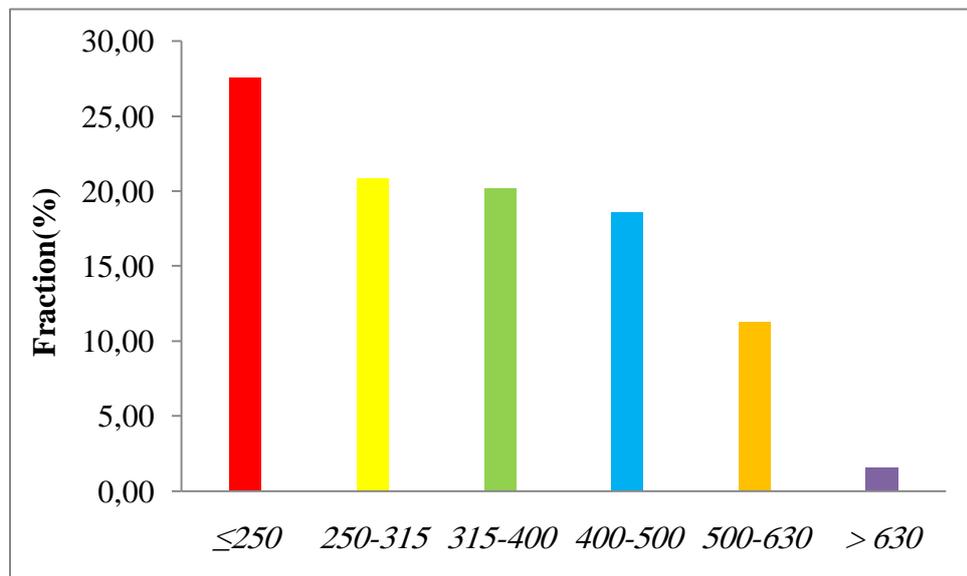
**Remarque :**

Les différentes classes de luffa sont mises dans un dessiccateur pour les protéger contre l'humidité



**Fig.IV.6.** Le *Luffa* broyé dans le dessiccateur

Les résultats du tamisage peuvent être schématisés par des histogrammes représentés sur la figure suivante :



**Fig.IV.6.** Représentation des résultats du tamisage par des histogrammes.

**IV.2. Caractéristiques physico-chimiques :****IV.2.1. Granulométrie :**

La granulométrie est la mesure de la taille des particules de la poudre du *Luffa* obtenue par tamisage, nous avons choisi une granulométrie comprise entre 250 et 630  $\mu\text{m}$ .

### IV.2. 2. Humidité :

C'est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation suivante :

$$h (\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

h : l'humidité en pourcentage massique (%).

$m_0$  : masse de l'adsorbant avant le séchage (g).

$m_1$  : masse de l'adsorbant après le séchage (g).

Pour calculer l'humidité du *Luffa*, nous avons pris une masse  $m_0=2.0186$  g ; après séchage, son poids est devenu  $m_1= 1.9363$  g

L'humidité du *Luffa* à utiliser est : **h= 4.07 %**

### IV.2. 3. Masse volumique apparente :

On remplit un pycnomètre de volume V connu par une masse sèche du *Luffa*  $m_0$ . La masse volumique apparente du *Luffa* est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V} \quad (\text{IV.2})$$

Le pycnomètre utilisé est de volume V=5 ml, il est rempli par une masse sèche du *Luffa*  $m_0= 1.2645$  g

La masse volumique apparente est donc :  $\rho_{app}= 0.253$  g /cm<sup>3</sup>

### Remarque :

Cette méthode de mesure n'était pas faite selon les normes, pour cela il est recommandé d'appliquer la méthode normalisée pour la mesure de la masse volumique apparente

**IV.2. 4. Masse volumique réelle :**

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume  $V= 5$  ml, dans lequel nous avons introduit une masse  $m_0$  du luffa broyé et séché jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par le méthanol de masse volumique  $\rho=0.792$  g/cm<sup>3</sup>, connaissant la masse totale (luffa+méthanol), on peut déduire la masse du méthanol  $m_e$  et par conséquent son volume  $V_m$ . La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_r = m_0 / [V - V_m] = m_0 / [V_0 - m_m / \rho_e] \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$\rho_r$  : masse volumique réelle.

$m_0$  : masse du *Luffa* (g) qui occupe le volume  $V$  dans un pycnomètre de 5 ml.

$m_e$  : masse du méthanol remplissant le pycnomètre de 5 ml (g) en présence du *Luffa*.

$\rho_e$  : masse volumique du méthanol égale 0.792g/cm<sup>3</sup>.

$V$  : volume total de du pycnomètre égale à 5 ml.

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

La masse du méthanol qui a comblé le vide dans un pycnomètre de  $V=5$  ml rempli de  $m_0= 1.2645$  g de *Luffa* est  $m_m = 3.1075$  g

On obtient :  $\rho_r = 1.175$  g/cm<sup>3</sup>

**IV.2. 5. Porosité externe :**

La porosité est définie comme étant le rapport du volume des vides au volume total du matériau. Pour la mesure de la porosité  $\epsilon_e$ , nous avons mis une certaine quantité du *Luffa* sèche dans une éprouvette de 50 ml jusqu'à un volume  $V_1$  correspondant à une masse  $m_1$ , puis nous avons ajouté du méthanol jusqu'à un volume  $V_T$  correspondant à une masse  $m_2$ . La porosité se calcule de la manière suivante :

$$\left| \varepsilon_e = \frac{V_{vide}}{V_{matériau}} = \frac{V_1 - (V_T - V_e)}{V_1} = 1 - \frac{V_T - \frac{m_2 - m_1}{\rho_m}}{V_1} \right. \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

$V_1$  : volume du solide en  $\text{cm}^3$ ;

$V_T$  : volume total en  $\text{cm}^3$  ;

$V_e$  : volume du méthanol en  $\text{cm}^3$  ;

$\rho_m$  : masse volumique du méthanol en  $\text{g/cm}^3$ .

On trouve :  $V_1=10 \text{ ml}$  ,  $V_T=12 \text{ ml}$  ,  $m_1=2.205\text{g}$  ,  $m_2=10,153\text{g}$

Donc :  $\varepsilon_e = 0.803$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous :

**Tableau IV.2.** Caractéristiques physico-chimiques du *Luffa cylindrinca*.

Paramètre à déterminer	Résultat
Taux d'humidité h (%)	4.07
masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) ( $\text{g/cm}^3$ )	0.253
masse volumique réelle ( $\rho_r$ ) ( $\text{g/cm}^3$ )	1.175
Porosité externe ( $\varepsilon_e$ )	0.803

### IV.3. Description de la technique de mesure :

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment

appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [110,111].

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [110].

### IV.3. 1. Principe :

L'origine de l'absorption lumineuse est due à l'interaction des photons incidents avec les espèces de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie d'un ou de plusieurs électrons de valence se trouve accrue. Sachant que l'énergie mécanique totale d'une molécule correspond à la réunion de trois termes appelés : *énergie de rotation* ( $E_{rot}$ ), *énergie de vibration* ( $E_{vib}$ ) et *énergie électronique* ( $E_{elec}$ ). La modification du dernier terme entraîne des perturbations de  $E_{rot}$ , et  $E_{vib}$  correspondants (relation IV.5). En conséquence, dans tous les cas, les transitions possibles sont très nombreuses [112].

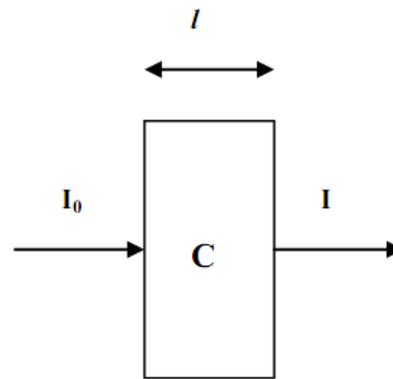
$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{elec} \quad (IV.5)$$

$$\text{Avec } (\Delta E_{elec} > \Delta E_{vib} > \Delta E_{rot})$$

### IV.3.2. Loi de Beer-Lambert :

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité ( $I_0$ ) traverse une substance colorée, On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent ( $I$ ) est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$\left| DO = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot L \cdot C \right. \quad (IV.6)$$



**Fig.IV.7.** Principe de la loi d'absorptiomètre.

Où :

$\frac{I}{I_0}$  transmission exprimée en pourcentage (%) ;

$I_0, I$  représentent les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde «  $\lambda$  » donnée, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie d'une solution du corps à analyser ;

$C$  représente la concentration (mg/l).

$L$  est la longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement  $L = 1$  cm ;

$\epsilon_\lambda$  représente le coefficient d'absorption massique (l/mg/cm) à la longueur d'onde à laquelle nous effectuons la mesure.

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.
- les concentrations doivent être faibles [112].

Nous avons opté pour le choix de la méthode d'analyse spectrophotométrie UV-Visible pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'une méthode simple, rapide et reproductible ; elle convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

- Elle permet aussi la détermination de la concentration de la solution par la mesure de la densité optique (DO) de celle-ci.
- Le choix de cette méthode est lié aussi à la sensibilité recherchée, au coût de l'analyse et à la disponibilité de l'appareil.

#### **IV.4. Résultats et discussion :**

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques du *Luffa cylindrica* vis-à-vis l'Oxytétracycline. Ils concernent, l'étude cinétique, les isothermes, l'effet du temps de contact, l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat et l'effet de la masse de l'adsorbant. Sachant qu'avant travailler sur l'adsorption d'Oxytétracycline, nous avons commencé à travailler sur la Spyramycine mais on n'est pas arrivé à l'exploitation des résultats.

##### **IV.4. 1. Cas de la « Spyramycine » :**

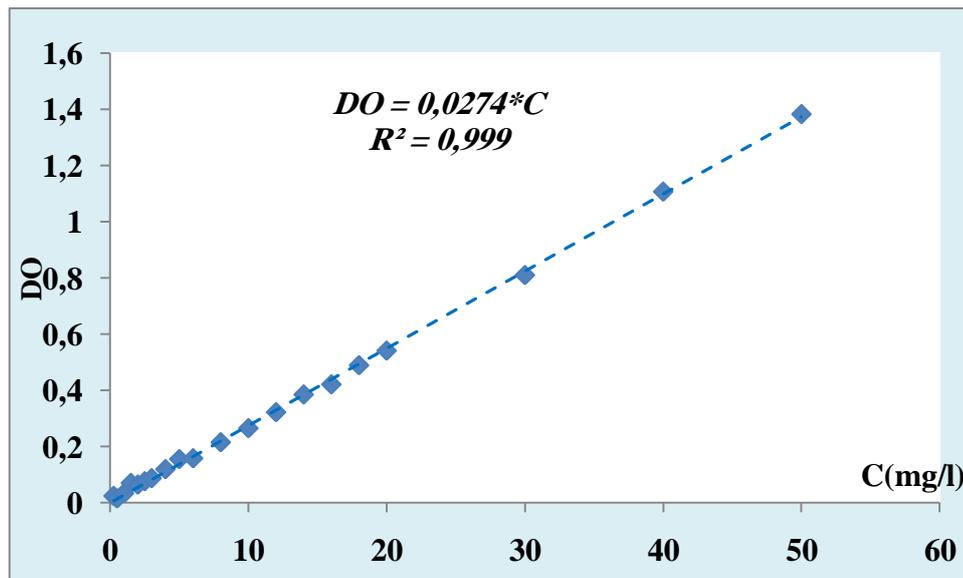
Au début, nous avons choisi comme adsorbat l'antibiotique la « Spyramycine» et nous avons commencé notre travail par la cinétique d'adsorption, pour cela, nous avons préparé 11 erlenmeyers de capacité de 150 ml contenant 50 ml d'une solution de Spyramycine 30 mg/l en contact avec 0,5 g du *Luffa cylindrica* sec à une température de 23°C et un pH=7.5 .Nous avons laissé les mélanges agités avec une vitesse  $w=500$  tr/mn pendant un temps bien déterminé  $t_i$  ( $i=1, \dots, 11$ ) et ceci en couvrant les ouvertures des erlenmeyers avec du papier aluminium pour éviter toute contamination susceptible d'affecter les mélanges.

Lorsque le temps d'agitation prévu s'est écoulé, nous avons filtré les mélanges et les filtrats obtenus sont mis dans des petits flacons couverts par du papier aluminium pour protéger l'antibiotique de la lumière et par conséquent le protéger de la photodégradation.

Afin de déterminer les concentrations résiduelles en Spyramycine des différents filtrats, nous avons utilisé un spectromètre UV qui a été étalonné à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}=232$  nm (longueur d'onde pour laquelle l'absorbance dans l'UV de la Spyramycine est maximale).

L'étalonnage a été effectué en utilisant des solutions dont les concentrations sont connues et dont on mesure leurs absorbance ; c'est-à-dire leurs densités optiques (DO).

En traçant  $DO=f(C)$ , nous obtenons la courbe d'étalonnage du spectromètre UV suivant :



**Fig.IV.8.** courbe d'étalonnage du spectromètre UV à 232 nm

Nous avons mesuré les densités optiques des échantillons des différents filtrats ; les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.3.** Résultats expérimentaux de la cinétique de la Spiramicine

t(mn)	0	5	10	15	20	25	30	50	75	100	120	200
DO	0.822	0.686	0.710	0.720	0.723	0.623	0.730	0.725	0.733	0.709	0.759	0.739

Nous remarquons que la densité optique augmente en fonction du temps alors que normalement avec le temps, la concentration résiduaire en Spiramicine dans la solution diminue et par conséquent la densité optique diminue.

- **Hypothèse 1 :**

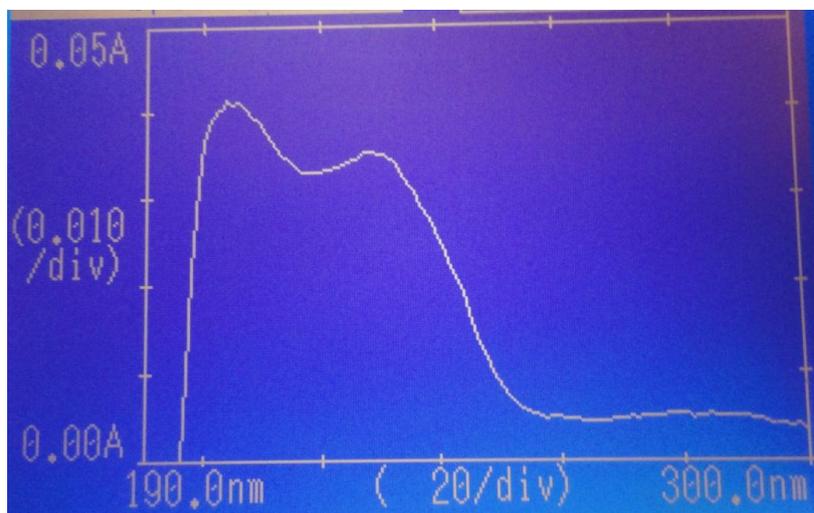
Nous avons expliqué ce phénomène en supposant que lorsque la Spiramicine est mise en contact avec le *Luffa*, elle sera présente avec des substances dégagées par le *Luffa* et qui absorbent dans la même zone d'absorbance de la Spiramicine engendrant un phénomène d'interférence.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé deux filtrats :

- Le premier est obtenu à partir d'un mélange de 0.5 g du *Luffa* avec 50 ml d'eau distillée agité pendant 45 mn avec une vitesse  $w=500$  tr/mn.

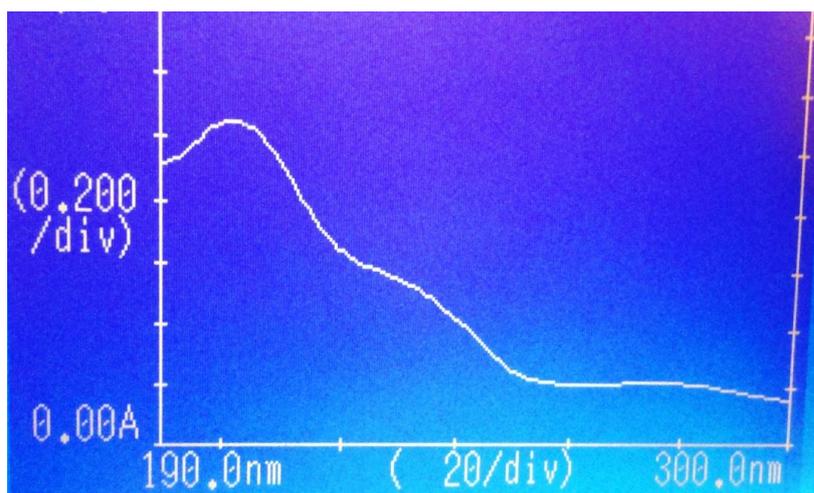
- Le deuxième est obtenu de la même manière que le premier mais cette fois-ci, nous avons mis de la solution de Spyramicine 50 mg/l au lieu de l'eau distillée.

Nous avons analysé les deux filtrats par le spectromètre UV et nous avons obtenu les spectres suivants :



**Fig.IV.9.** Spectre du premier filtrat

En constatant le spectre ci-dessus, nous remarquons l'apparition de deux pics couplés, un est à  $\lambda=226$  nm et l'autre est à  $\lambda=276$  nm ; vue qu'on a mélangé que le *Luffa* avec l'eau distillée, nous avons conclut que ces deux pics correspondent à des composés sortants du *Luffa* et dont les absorbances maximales sont à 226 et 276 nm.



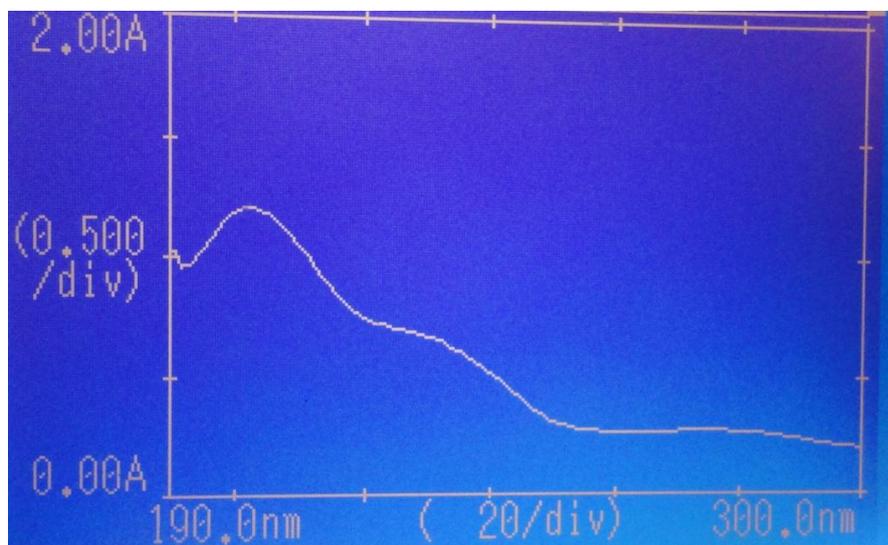
**Fig.IV.10.** Spectre du deuxième filtrat

Nous remarquons qu'il y a toujours apparition de deux pics couplés l'un à  $\lambda=211$  nm et l'autre à  $\lambda=276$  nm, mais nous constatons qu'il y a disparition du pic caractéristique de la Spyramicine ( $\lambda_{\max}=232$  nm)

- **Hypothèse 2 :**

Par la disparition du pic caractéristique de la Spyramicine, nous avons supposé que le *Luffa* adsorbe toute la quantité de la Spyramicine présente initialement dans la solution.

Pour annuler l'activité du *Luffa*, nous avons préparé une solution par le mélange de deux solutions, une de la Spyramicine 50 mg/l et l'autre issue du *Luffa* c'est-à-dire obtenu à partir du mélange de 0.5 g du *Luffa* sec avec de l'eau distillée agité pendant 45 mn; le spectre d'analyse de cette solution préparée est le suivant :



**Fig.IV.11.** Spectre de la solution préparée

Nous remarquons, même en absence du *Luffa*, la disparition du pic caractéristique de la Spyramicine ( $\lambda_{\max}=232$ nm), donc l'hypothèse 2 n'est pas vérifiée, c'est-à-dire la disparition du pic de la Spyramicine n'est pas due à l'adsorption totale par le *Luffa*.

A partir de toutes les vérifications et les différents spectres obtenus, nous avons conclu que lorsqu'on met en contact une solution de Spyramicine avec le *Luffa*, la Spyramicine ne sera pas seule dans la solution, c'est-à-dire elle sera présente avec d'autres substances dégagées par le *Luffa* et qui absorbent dans la même zone d'absorbance de la Spyramicine (hypothèse 1 vérifiée) et par conséquent il y aura des interférences qui

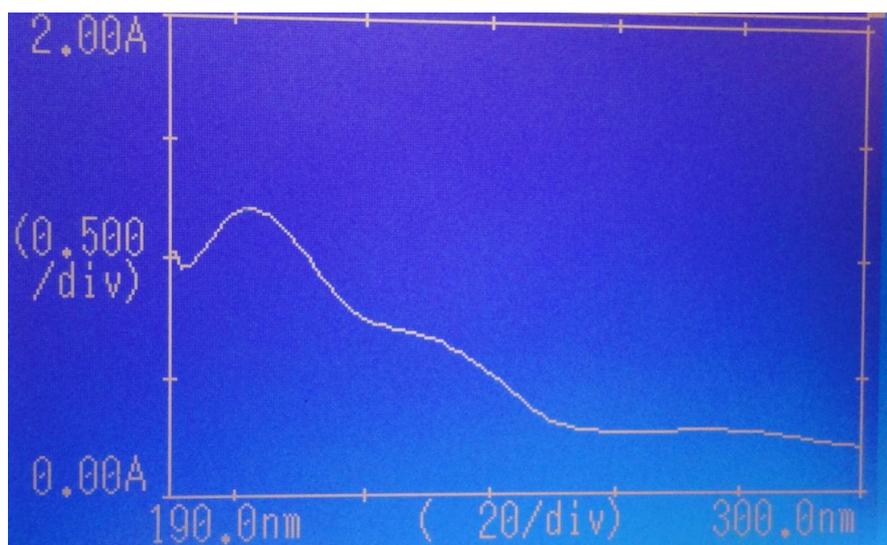
empêchent la détection et l'analyse quantitative de cette dernière ; dans ce cas, la Spyramicine est appelée : **composé caché**

Nous avons supposé que le *Luffa* retienne encore des impuretés et des débris qui sont entraînés de se dégager du *Luffa* lors de son contact avec les solutions. Pour éliminer ces substances, nous l'avons rincé 3 fois avec de l'eau chaude, ensuite, nous l'avons mis dans une colonne traversée par un courant continu d'eau distillée et dont le débit est faible ; nous avons arrêté le rinçage lorsque nous avons obtenu le spectre de l'eau de sortie exempt des deux pics qui apparaissaient précédemment. A ce moment, nous l'avons mis dans l'étuve à 105°C pendant 24 h pour le sécher.



**Fig.IV.12.** Rinçage du *Luffa cylindrica* dans deux colonnes placées en série et traversées par un débit faible d'eau distillée

Nous avons refait un essai avec le *Luffa* rincé, c'est-à-dire nous avons mis en agitation un mélange de 0.5 g du *Luffa* rincé avec 50 ml de la solution de Spyramicine 50 mg/l pendant 30 mn avec une vitesse de 500 tr/mn et nous avons obtenu le spectre suivant :



**Fig.IV.13.** Spectre de la solution du *Luffa* rincée + solution de Spyramicine

Nous remarquons, d'après le spectre ci-dessus, la disparition du pic caractéristique de la Spyramicine ( $\lambda_{\max} = 232$  nm) malgré le rinçage du *Luffa*.

Alors pour éviter toute interférence possible des substances issues du *Luffa* avec l'adsorbat, nous avons préféré de le changer et de le remplacer par un autre qui absorbe à une longueur d'onde loin de la zone d'interférence et nous avons choisi l'antibiotique « Oxytétracycline » dont l'absorbance maximale dans l'UV est de  $\lambda_{\max} = 354$  nm.

#### **IV.4. 2. Cas de l'« Oxytétracycline » :**

##### **IV.4. 2.1. Préparation des solutions d'Oxytétracycline :**

Les différentes solutions destinées aux essais sont préparées à partir d'une solution mère. Celle-ci est obtenue par un mélange de 250 mg d'Oxytétracycline (poudre) dans un litre d'eau distillée. L'addition de la soude (NaOH) permet d'ajuster le pH de la solution. La solution ainsi obtenue devrait être contrôlée périodiquement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible et d'un pH mètre.

Nous diluons les différentes proportions déterminées de la solution mère à un volume d'eau distillée donné pour avoir des solutions à différentes concentrations (1,2, 5, 10, 15, 20,25, 30, 35, 40,45 et 50 mg/l) afin d'élaborer la courbe d'étalonnage (Fig.IV.17).

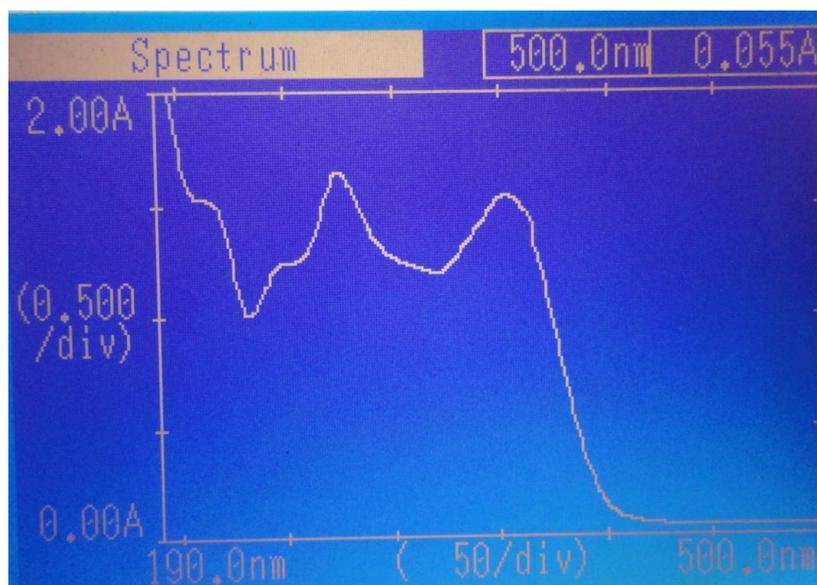
Il faut noter que les solutions ainsi préparées sont conservées dans des flacons couverts de papier aluminium à la température ambiante, et toutes les expériences doivent être effectuées dans les quarante huit heures qui suivent la préparation des solutions.



**Fig.IV.14.** La solution mère d'Oxytétracycline conservée dans un flacon  
Couvert de papier aluminium

#### IV.4. 2.2. Établissement de la courbe d'Étalonnage :

La densité optique est mesurée en ultraviolet, à une longueur d'onde  $\lambda$  correspondante au maximum d'absorption du rayonnement par la solution. A cette longueur d'onde, nous obtenons une analyse exacte et sensible. Le maximum d'absorption correspond au pic le plus haut du spectre d'absorption de la solution d'Oxytétracycline (Fig.IV.15). Ce dernier est déterminé en faisant un balayage sur une solution d'Oxytétracycline dans tout le domaine d'UV et ceci en appliquant l'option 'SPECTROMETIE' du spectrometre UV/Visible utilisé. Le spectre de balayage obtenu est illustré sur la figure suivante :



**Fig.IV.15.** Spectre d'absorption du rayonnement UV-Visible de la solution  
d'Oxytétracycline 50 mg/l

Les deux pics qui apparaissent dans le spectre ci-dessus correspondent aux longueurs d'ondes suivantes :

Peak detection	
Abscis.	ABS
354.0	1.544
275.0	1.654

**Fig.IV.16.** Les pics de détection du spectre d'absorption du rayonnement UV-Visible De la solution d'Oxytétracycline 50 mg/l

Nous remarquons que le pic qui correspond à la longueur d'onde  $\lambda=275$  nm est celui le plus haut c'est-à-dire il correspond à l'absorption la plus élevée, mais vue que cette longueur d'onde est inclut dans la zone d'interférence, on a du choisir  $\lambda=354$  nm comme la longueur d'onde pour laquelle l'absorption dans l'ultraviolet est maximale.

A cette longueur d'onde, nous allons mesurer la densité optique (DO) de solutions d'Oxytétracycline dont les concentrations sont connues. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.4.** Densité optique pour différentes concentrations de solution d'Oxytétracycline

C(mg/l)	1	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D.O	0,082	0,116	0,21	0,37	0,525	0,679	0,868	0,947	1,137	1,317	1,556	1,636

La représentation graphique de ce tableau est schématisée par la figure suivante :

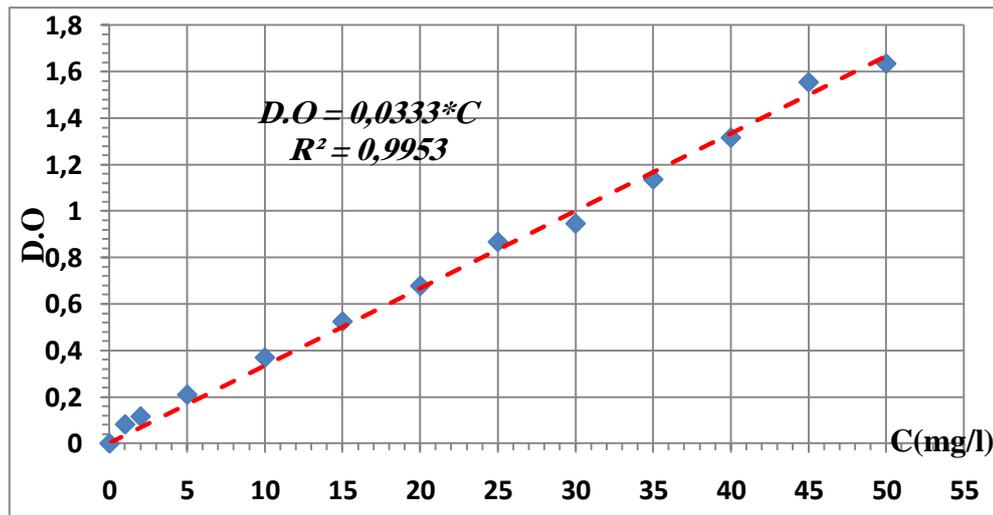


Fig.IV.17. Courbe d'étalonnage

#### IV.4.2.3. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption :

##### IV.4.2.3.1. L'effet du temps de contact :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature.

L'étude consiste à la mise en contact, dans des erlenmeyers (couverts par le papier aluminium) d'une capacité de 150 ml un volume de 50 ml d'une solution d'Oxytétracycline 50 mg/l et de 0,5 g du *Luffa cylindrica* sec de granulométrie bien déterminée (250-630 $\mu$ m) ; chaque erlenmeyer est attribué à un temps de contact bien déterminé de 5 à 200 min (temps jugé suffisant pour que l'équilibre soit atteint).

Lorsque le temps de contact désiré est atteint, nous récupérons le filtrat de la solution pour le faire passer au spectrophotomètre *UV-Visible*. De la courbe d'étalonnage, nous déduisons la concentration de la solution  $C$  à l'instant  $t$ .

Le suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps nous a permis de déterminer la cinétique et le taux d'élimination en fonction du temps ainsi que le temps d'équilibre d'adsorption ; C'est-à-dire, le temps au bout duquel la quantité adsorbée est maximale (fin de la partie transitoire).

Les expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution :  $V = 50$  ml

- Masse de l'adsorbant :  $m = 0,5$  g
- Concentration initiale de l'adsorbat :  $C_0 = 50$  mg/l
- pH = 6,5
- Température :  $T = 23^\circ\text{C}$
- Vitesse d'agitation :  $w = 500$  tr/mn

La capacité d'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (\text{IV.7})$$

Avec :

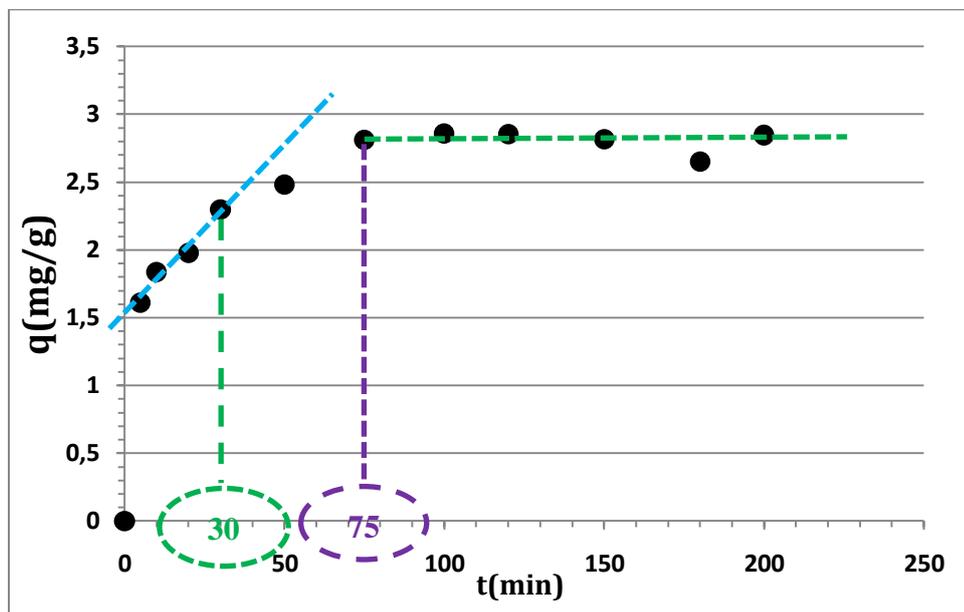
$q$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/l).

$C$  : concentration résiduelle du soluté (mg/l).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Fig.IV.18.** Effet du temps de contact sur la rétention d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica* ( $C_0=50$  mg/l,  $m = 0,5$  g,  $V = 50$  ml, vitesse d'agitation = 500 tr/mn, pH= 6,5,  $T=23^\circ\text{C}$   $250 < d < 630 \mu\text{m}$ ).

D'après la figure représentée ci-dessus, on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 75 minutes avec une capacité de rétention  $q_e = 2.853$  mg/g.

Les résultats obtenus montrent l'existence de deux phases ;

- la première, au début de l'adsorption, qui est rapide et durant laquelle la quantité de l'Oxytétracycline adsorbée augmente linéairement avec le temps
- la deuxième est plus ou moins lente.

Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible avec le temps ; c'est-à-dire que pendant l'étape initiale de l'adsorption, un grand nombre de sites actifs vides sont disponibles pour l'adsorption et après un certain temps, les sites actifs vides restants seront difficiles d'être occupés en raison des forces répulsives entre les molécules adsorbées sur la surface et celles qui restent dans la phase liquide

Par ailleurs, on observe que **70%** de la capacité maximale d'adsorption est atteinte au bout de **30 min** de contact et qui représente le **2/5** du temps d'équilibre.

Par conséquent, *il est évident que l'adsorption de l'Oxytétracycline sur le Luffa cylindrica ait été rapide*

#### **IV.4.2.3.2. L'étude cinétique :**

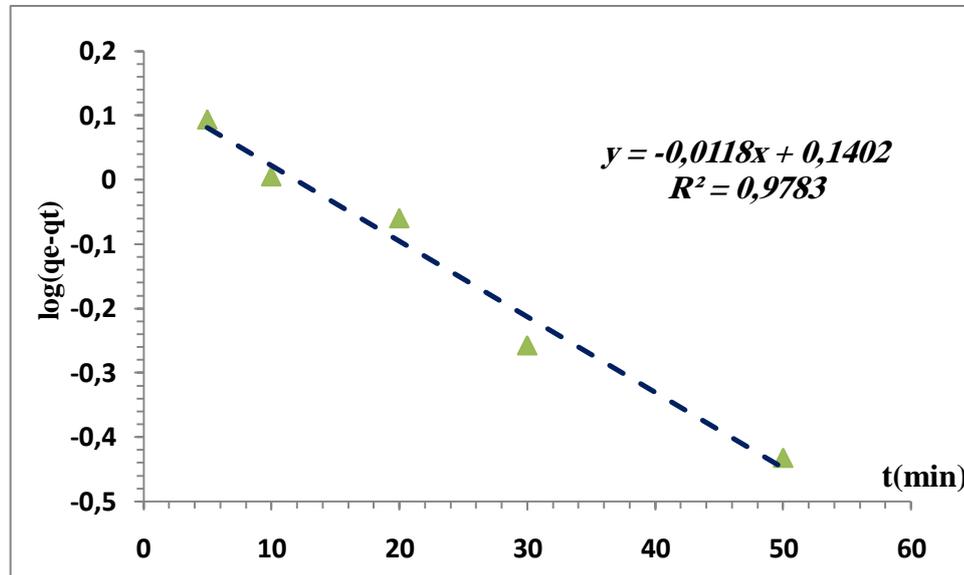
Pour bien comprendre la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été employés. Ces modèles cinétiques sont : modèle de Lagergren- pseudo premier ordre, et modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre.

- **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) :**

L'équation de Lagergren a été exécutée sur la cinétique du processus d'adsorption d'Oxytétracycline afin de rechercher l'applicabilité de l'équation du pseudo-premier ordre comme suit [108] :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{IV.8})$$

- $k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;  
 $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$   
 $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre



**Fig.IV.19.** Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica* en utilisant l'expression cinétique de pseudo-premier ordre.

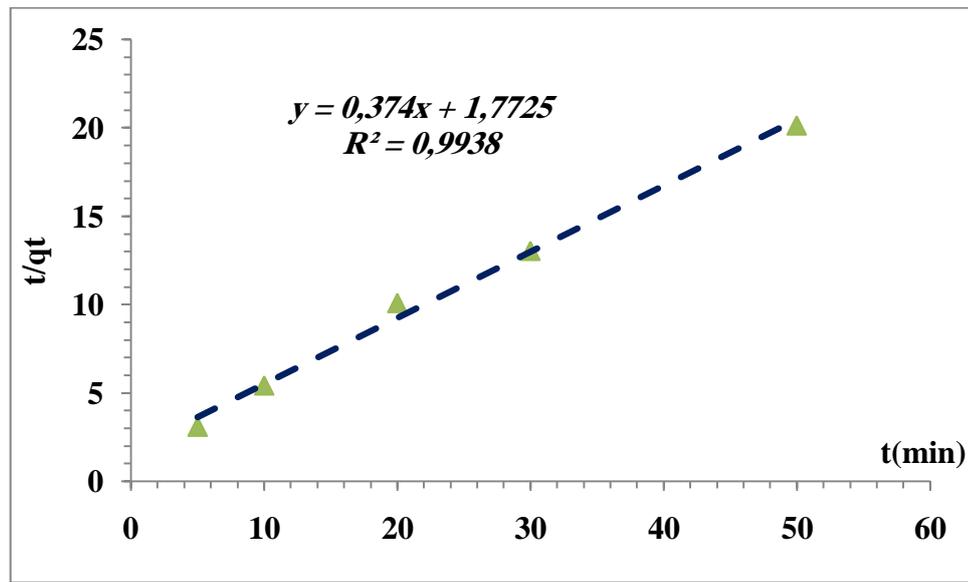
La pente de la courbe ci-dessus donne la constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo-premier ordre ( $k_1$ ). La linéarité indique si l'adsorption est pseudo-premier ordre ou pas. La constante d'adsorption du pseudo-premier ordre et le coefficient de corrélation sont indiqués dans le tableau IV.5. On voit que la valeur calculée de la quantité adsorbée d'Oxytétracycline à l'équilibre était différente de la valeur expérimentale, pour cela, on peut dire que l'équation de Lagergren n'est pas convenable pour bien représenter les données expérimentales et par conséquent l'adsorption d'Oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica* ne suit pas une cinétique du pseudo premier ordre malgré la linéarité des points expérimentaux.

- **Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :**

L'équation du **Ho** a été analysée pour étudier l'applicabilité de la cinétique du pseudo-deuxième ordre sur l'adsorption de l'Oxytétracycline. L'allure de la courbe  $t/q=f(t)$  illustre la relation linéaire pour la cinétique du pseudo second degré [109].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV.9})$$

Où  $k_2$  : constante de l'adsorption du pseudo-deuxième ordre (g/mg.min)



**Fig.IV.20.** Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica* en utilisant l'expression cinétique de pseudo-deuxième ordre.

Les valeurs de  $q_e$  et  $k_2$  sont estimées, respectivement, à partir de la pente ( $1/q_e$ ) et l'ordonnée à l'origine ( $1/k_2q_e^2$ ) de la courbe linéaire :  $t/q=f(t)$ . Les paramètres calculés sont montrés dans le tableau IV.5

Nous remarquons une linéarité des points expérimentaux, en outre, suivant les indications du Tableau IV.5, dû au fait que la valeur calculée de la quantité adsorbée d'Oxytétracycline à l'équilibre était proche de la valeur expérimentale, on peut dire que l'adsorption d'oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica* suit le modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre.

Le temps de moitié-sorption,  $t_{1/2}$  est connu comme le temps requis pour que la quantité adsorbée atteigne la moitié de sa valeur d'équilibre  $q_e$ . Ce temps est employé souvent comme mesure du taux d'adsorption [113] :

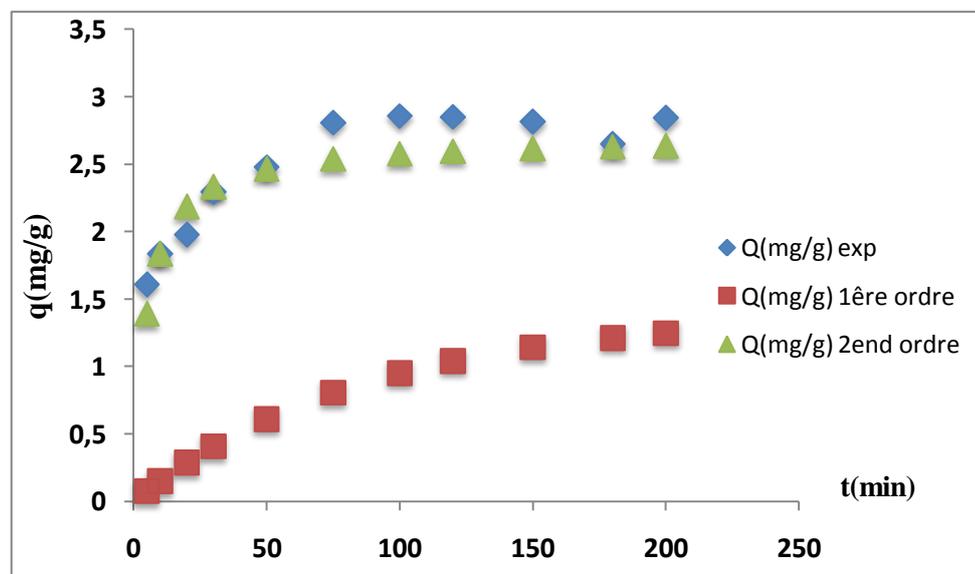
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (\text{IV.10})$$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.5.** Paramètres cinétiques pour l'adsorption d'Oxytétracycline Sur le *Luffa cylindrica*.

$q_{e,exp}(mg/g)$	2,853
<b>Pseudo-premier-ordre</b>	
$k_1(min^{-1})$	0,027
$q_{e,calculée}(mg/g)$	1,381
$R^2$	0,9783
<b>Pseudo-second-ordre</b>	
$k_2(g/mg.min)$	0,079
$q_{e,calculée}(mg/g)$	2,700
$t_{1/2}(min)$	4,68
$R^2$	0,9938

Afin de vérifier si le mécanisme d'adsorption d'Oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica* suit une cinétique du deuxième-second-ordre, nous avons tracé les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques obtenues par les deux équations du pseudo-premier-ordre et pseudo-deuxième-ordre dans le même graphe.



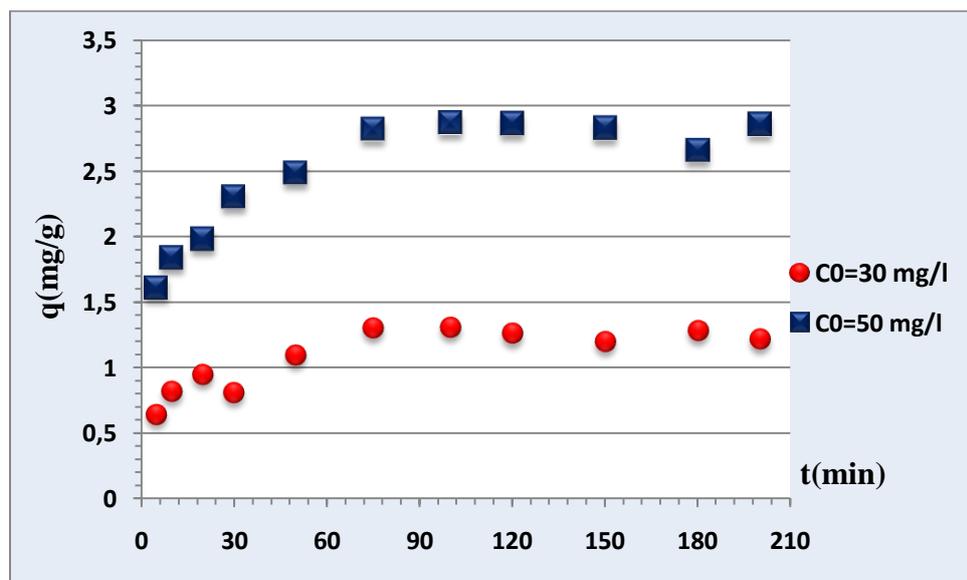
**Fig.IV.21.** Evolution de la cinétique expérimentale et théorique

Nous constatons que nos valeurs expérimentales concordent avec la cinétique de pseudo-second ordre, ceci implique la validité de la cinétique du pseudo-second ordre.

#### IV.4.2.3.3. Effet de la concentration initiale d'Oxytétracycline :

Pour déterminer l'impact de la concentration initiale sur l'adsorption d'Oxytétracycline dans une solution aqueuse en contact avec le *Luffa cylindrica*, la variation de la quantité adsorbée d'Oxytétracycline en fonction du temps de contact a été examinée pour deux concentrations initiales :  $C_0=30$  mg/l et  $C_0= 50$  mg/l.

Les résultats de ces expériences sont montrés dans Fig.IV.22 , qui prouve que la concentration initiale a une influence claire sur la quantité d'Oxytétracycline adsorbée sur le *Luffa* fibreux qui est haute pour des concentrations initiales élevées donc on lui recommande pour les eaux fortement chargées tandis qu'il est moins intéressant dans le cas de solutions faiblement chargées.



**Fig.IV.22.** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'Oxytétracycline ( $m = 0,5$  g,  $V = 50$  ml, vitesse d'agitation = 500 tr/mn,  $\text{pH} = 6,5$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $250 < d < 630 \mu\text{m}$ ).

La capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Oxytétracycline car la concentration initiale en adsorbat a fourni une force d'entraînement importante pour surmonter toute la résistance de transfert de masse. Les augmentations de la capacité de chargement de *Luffa* fibreux avec l'augmentation de

concentration initiale en Oxytétracycline peuvent également être dues à une interaction plus élevée entre l'Oxytétracycline et le *Luffa* fibreux, car le *Luffa* a offert un nombre fini d'accepteurs extérieurs.

L'adsorption d'Oxytétracycline a montré une tendance de saturation à une concentration initiale plus élevée en Oxytétracycline.

#### IV.4.2.3.4. Effet de la masse du luffa cylindrica sur le taux d'élimination :

Pour cette partie d'étude, on examine l'influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité de l'antibiotique adsorbée à l'équilibre.

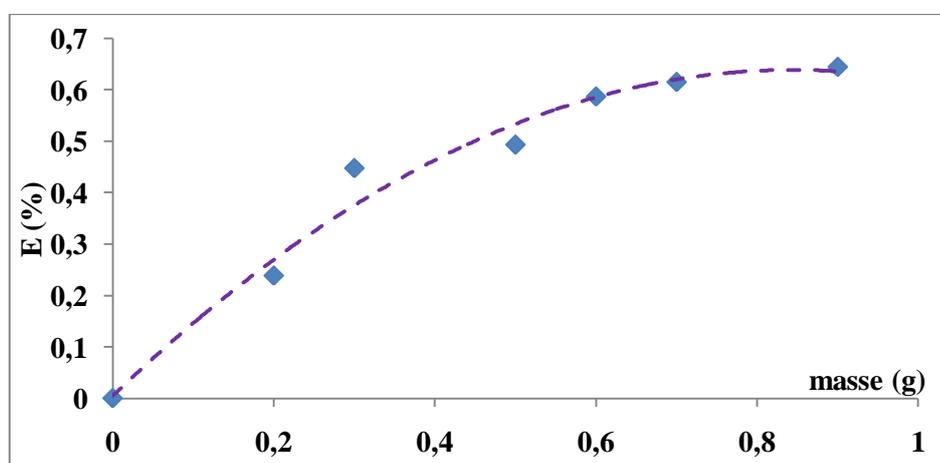
Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Granulométrie des particules de l'adsorbant :  $d = [250 ; 630] \mu\text{m}$
- Concentration initiale en Oxytétracycline :  $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- Vitesse d'agitation :  $w = 500 \text{ tr/min}$
- Température :  $T = 23^\circ \text{ C (ambiante)}$
- Durée d'agitation :  $t = 120 \text{ mn}$
- pH initial :  $\text{pH} = 6.7$
- Masse du *Luffa* :  $m = [0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9]$
- Volume de la solution :  $V = 50 \text{ ml}$

En définitive le taux d'élimination par l'équation :

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (\text{IV.11})$$

L'évolution du taux d'adsorption de l'Oxytétracycline en fonction de la concentration du *Luffa* est représentée dans la figure suivante:



**Fig.IV.22.** Effet de la masse du *Luffa* sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline

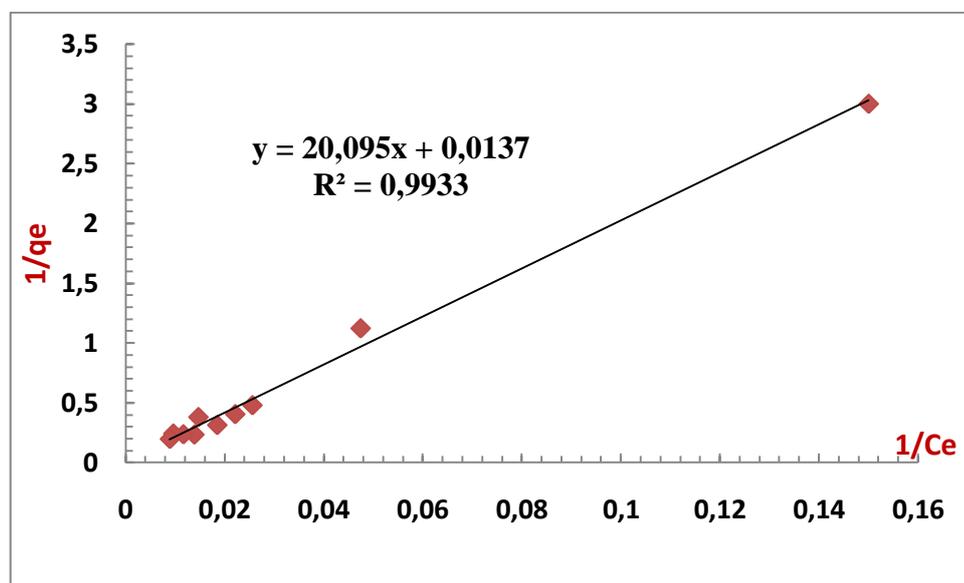
Cette figure montre que l'augmentation de la masse du *Luffa* améliore le taux d'élimination de l'Oxytétracycline. Au-delà de la masse de **0.7 g**, aucune amélioration n'est observée concernant le taux d'élimination de l'antibiotique ; ce qui nous laisse à dire qu'il n'est pas utile d'augmenter la masse du *Luffa*.

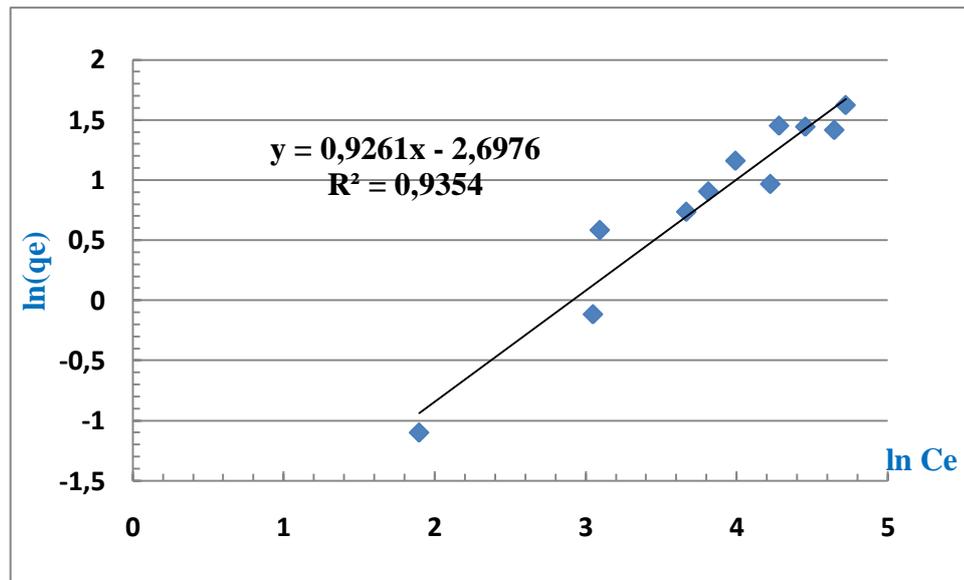
#### IV.4.2.3.5. Établissement des isothermes d'adsorption :

La méthode retenue pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption consiste à préparer une série d'erlenmeyers de 150 ml, dans chacun nous introduisons 50 ml de solution d'Oxytétracycline de concentration connue et de 0,5 g du *Luffa cylindrica* sec de granulométrie bien déterminée (250-630 $\mu$ m).

Pour un temps de contact déterminé (120 mn) et dans les memes conditions opératoires (T = 23 °C, V = 50 ml, 250 <d< 630  $\mu$ m, w = 500 tr/min, pH = 6,5). , nous récupérons le filtrat de la solution pour le faire passer au spectrophotomètre *UV-Visible*. De la courbe d'étalonnage, nous déduisons la concentration de la solution à l'équilibre  $C_e$ .

Afin d'identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption d'Oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica*, nous avons testé deux modèles théoriques sur nos résultats expérimentaux, à savoir Langmuir et Freundlich. Les paramètres calculés sont représentés dans le tableau IV.6.

**Fig.IV.24.** La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir De l'adsorption d'Oxytétracycline



**Fig.IV.25.** La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich De l'adsorption d'oxytétracycline

Le tableau ci-dessous rassemble les constantes  $k_f$  et  $n_f$  de Freundlich,  $b$  et  $q_m$  de Langmuir et les coefficients de corrélation linéaire de chaque model.

**Tableau IV.6.** Les constantes d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica*

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/g)	$R^2$	$n_f$	$k_f$ (mg <sup>-1/n</sup> .l <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	$R^2$
73	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,9933	0,9261	0,067	0,9354

Nous pouvons remarquer 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 légèrement supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables.

La quantité adsorbée pour former la monocouche est relativement importante approximativement égale à **73 mg** d'Oxytétracycline par gramme de *Luffa*

L'équation de Freundlich est employée souvent pour les systèmes hétérogènes. Par conséquent, on peut dire que le *Luffa* a une surface énergétiquement homogène ceci est expliqué par la valeur de  $n_f$  obtenue (proche de 1) car plus elle est proche de 1 plus l'hétérogénéité de la surface diminue.

L'application du modèle de Langmuir nous permet de confirmer que le système est bien adapté et que la fixation d'Oxytétracycline sur le *Luffa* s'effectue en monocouche sur des sites spécifiques.

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbât et ce en utilisant un facteur de séparation  $R_L$  défini comme suit [114] :

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (\text{IV.12})$$

Où :

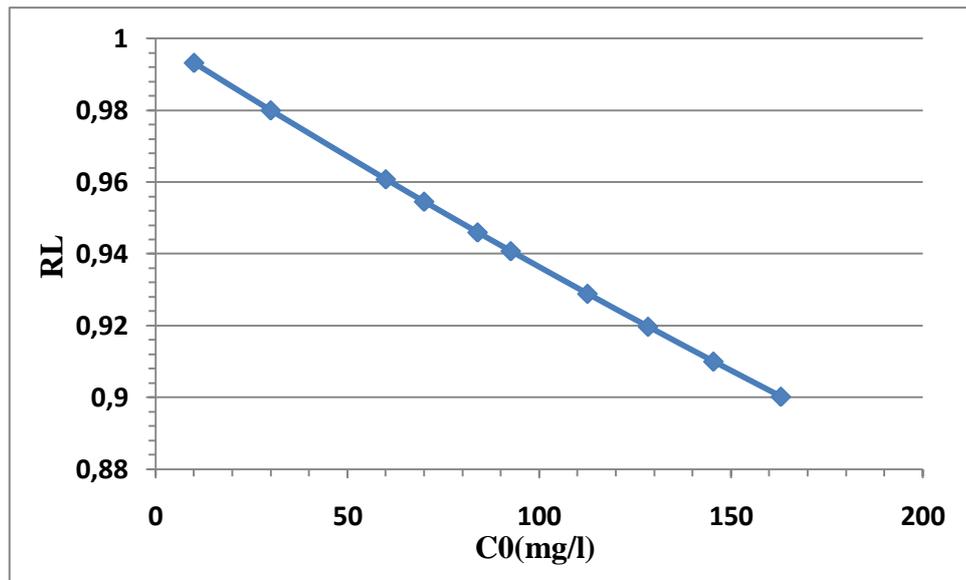
$b$  : est la constante de Langmuir (l/mg)

$C_0$  : est la concentration initiale (mg/l)

Le tableau IV-5 nous donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation  $R_L$ . Les valeurs  $R_L$  correspondant à l'adsorption de l'Oxytétracycline sur le luffa (Fig. IV-16) indiquent que l'adsorption est plus favorable pour des concentrations initiales élevées d'Oxytétracycline.

**Tableau IV-5.** Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir

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



**Figure IV-16** Facteur de séparation d'Oxytétracycline adsorbée  
Sur le *Luffa cylindrica*

La présence des antibiotiques dans les effluents aqueux même à des teneurs extrêmement faibles constitue un danger permanent et peut provoquer une menace importante pour l'écosystème. Devant cette menace sérieuse, de nouveaux matériaux moins coûteux, biodégradables et ne produisant pas de sous produits plus gênants que les produits de départ sont à exploiter.

Le but de notre travail était d'étudier, les aptitudes du *Luffa cylindrica* broyé pour éliminer l'oxytétracycline des solutions aqueuses en utilisant le procédé d'adsorption.

Dans le but de mieux connaître ce support et de bien cerner sa morphologie, la première partie du travail expérimental a été consacré à la préparation et la caractérisation du support. Les résultats obtenus montrent une structure fibreuse du *Luffa*.

L'adsorption d'oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica* était influencée par des différents paramètres, à savoir : la concentration initiale en oxytétracycline et la concentration initiale en adsorbant.

Nous avons trouvé un taux d'élimination maximal avec une concentration en adsorbant de 0.7g/l.

Les résultats d'adsorption d'oxytétracycline sur le *Luffa cylindrica*, montrent que l'équilibre est atteint rapidement au bout de **75 mn**.

L'étude de la cinétique de rétention montre que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre et cela est clairement confirmé par la linéarité des points expérimentaux

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre montre que l'isotherme est décrite par le modèle de Langmuir.

Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif de tester le *Luffa cylindrica* comme adsorbant en vue de la dépollution des effluents pharmaceutiques.

- [1] Fent, K., A.A. Weston and D. Caminada. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* (2006). 76: 122-159.
- [2] Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R., Zuccato E.. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and HPLC-MS-MS to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban waste waters. *J. Chromatogr.* 1092, (2005), pages 206-215.
- [3] Zuccato E., Calamari D., Natangelo M. and Fanelli R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 355 (2000), pages 1789-1790.
- [4] Daughton C. and Ternes T.A... Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107 (1999) 907-938.
- [5] Joyeux Michel. Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique. *Environnement, Risques & Santé* Vol.5, n°4, juillet-août 2006.
- [6] Bernhard M, Müller J, Knepper T. P. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40 (2006) 3419-3428.
- [7] Kim S., Cho J., Kim In S., Vanderford B. J., Snyder S.A... Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41 (2007), 1013 – 1021.
- [8] Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N... Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environ. Technol.* 22 (2001), 1383-1394.
- [9] Kümmerer K.. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, (2001), 957-969.
- [10] Ternes T.A... Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.*, 20 (2001), pages 419-434.
- [11] Heberer T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (2002) (1-2), 5-17.
- [12] Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. and Fanelli, R.. A strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003), 1241-1248.
- [13] Ferrari, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. and Garric, J... Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 56 (2003), 359-370.

- [14] Tixier, C.; Singer, H. P.; Oellers, S.; Müller, S. R., Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003), pages 1061-1068.
- [15] Paxeus, N., Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology* 50, (2004), pages 253-260.
- [16] Carlsson, C., Johansson, A.-K., Alvan, G., Bergman, K. and Kuhler, T... Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part 1: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Sci. Total Environ*, 364 (2006), 67-86.
- [17] Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2006), 386, (4), 941-952.
- [18] Reddersen, K., Heberer, T., Dunnbier, U... Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, 49 (2002), pages 539-544.
- [19] Buser, H.-R.; Müller, M. D.; Theobald, N., Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32, (1998), pages 188-192.
- [20] Weigel, S.; Kuhlmann, J.; Hühnerfuss, H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment* 295, (2002), pages 131-141.
- [21] Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E.. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*. Vol. 36, Issue 2, (1998), Page 357-393.
- [22] Daughton C. and Ternes T.A... Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107 (1999) 907-938.
- [23] Weigel, S., U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, and H. Hühnerfuss. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56, (2004), pages 583-592.
- [24] Hirsch R, Ternes T, Heberer K, Kratz KL.. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ* (1999).225:109-118.
- [25] Hernando M.D., M. Mezcuá, A.R. Fernández-Alba and D. Barceló. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69 (2006), pages 334-342.

- [26] Nikolaou A., Meric S., Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* 387 (2007), pages 1225–1234.
- [27] Kümmerer K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M. Biodegradability of the anti-tumor agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res.* (1997), 31, 2705-2710.
- [28] Boreen, A. L., Arnold, W. A. and McNeill, K.. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquat. Sci.*, 65 (2003), 320-341.
- [29] Tixier, C.; Singer, H. P.; Oellers, S.; Müller, S. R., Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibrac Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003), pages 1061-1068.
- [30] Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, M., Beland, M., Seto, P.. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.*, 367 (2006), 544-558.
- [31] Andreozzi, R., Raffaele, M. and Nicklas, P.. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (2003), pages 1319-1330.
- [32] Doll, T. E. and Frimmel, F. H.. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV- light. *Chemosphere*, 52 (2003), 1757-1769.
- [33] Della Greca M., Fiorentino A., Isidori M., Lavorgna M., Previtiera L., Rubino M., Temussi F.. Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms, *Chemosphere*, 54 (2004) 629-637.
- [34] Joss A., Andersen H., Ternes T., Richle P.R., Siegrist H.. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimisation. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004), 3047-3055.
- [35] Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H.. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39 (2005a) 4797-4807.
- [36] Ternes T.A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32. (1998), pages 3245-3260.
- [37] Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* (2002), 36, 1202-1211.

- [38] Giger W., Alder A.C., Golet E.M., Kohler H.P.E., McArdell C.S., Molnar E., Siegrist H., Suter M.J.F. Occurrences and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewater, sewage sludges, and surface waters. (2003). *Chimia* 57, 485-491.
- [39] Moldovan, Z... Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64 (2006), pages 1808-1817.
- [40] Ternes, T. A.; Joss, A. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management*. ed. ; IWA Publishing 2006, London, UK
- [41] Pedersen, K., Heberer, T., Dünbier, U... Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, 49 (2002), pages 539-544.
- [42] Jones, O. A., Lester, J. N. and Voulvoulis, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23 (2005): 163-167.
- [43] Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D.. Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006), pages 2442-2447.
- [44] Garric J., Ferrari B... Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons-nous ? *Revue des sciences de l'eau*. 18/3 (2005), pages 307 – 330.
- [45] Heberer T., Dünbier U., Reilich C. and Stan H.J.. Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius Environmental Bulletin* 6 (1997) 438-443.
- [46] Pomati F., Netting A. G., Calamari D., Neilan B. A.. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquat. Toxicol.* 67,(2004), pages 387-396.
- [47] Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodriguez S.V., Baumann W.. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment* 225 (1999), pages 135-141.
- [48] Jorgensen S.E., Halling-Sorensen B.. Drugs in the environment. *Chemosphere* 40 (2000), pages 691-699.
- [49] Boxall A. B. A., Koplín D. W., Sorensen B. H., Tolls J.. Are veterinary medicines causing environmental risk? *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003), 287-294.
- [50] Anway M.D., Cupp A. S., Uzumcu M., Skinner M.K.. Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors and male fertility. *Science* (2005), 308, 1466-9.

- [51] Snyder, S.A., Leising, J., Westerhoff, P., Yoon, Y., Mash, H., Vanderford, B.J.. Biological attenuation of EDCs and PPCPs: implications for water reuse. *Ground Water Monit. Rem.* 24 (2004), pages 108–118.
- [52] Joss A., Keller E., Alder A. C., Göbel A., McArdell C. S., Ternes T., Siegrist H.. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research* 39 (2005) 3139-3152.
- [53] Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Brauch, H.J., Brigitte, H.G., Preuss, G., William, U., Zulei-Seibert, N.. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, (2002), pages 3855–3863.
- [54] Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E.. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), pages 6649–6663.
- [55] Kim S., Cho J., Kim In S., Vanderford B. J., Snyder S.A.. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41 (2007), 1013 – 1021.
- [56] Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Esparza, M.. HPLC fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Res.* 37 (2003), pages 3530–3537.
- [57] Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2006. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, in press.
- [58] Zwiener, C., Frimmel, F.H.. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34 (2000), pages 1881–1885.
- [59] Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M.. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128, (2002), pages 253–260.
- [60] Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U.. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), pages 4290–4299.
- [61] Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 20 (2003), pages 449–469.
- [62] Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, N., Teiser, B.. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37 (2003), pages 1976–1982.

- [63] Pinkston, K.E., Sedlak, D.L.. Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004) 4019–4025.
- [64] Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U.. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), pages 4290–4299.
- [65] Jagobsen P, Berglind L, Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture* 1988: 365–370.
- [66] Halling-Sorensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P F, Ingerslev F, Holten-Lutzhoft H C, Jorgensen S E, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. *Chemosphere* 1998: 357–393.
- [67] Stackelberg P E, Furlong E T, Meyer MT, Zaugg S D, Henderson A K, Reissman D B,. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci Total Environ*, 2004: 99–113.
- [68] Zhang L, Li P, Gong Z, Oni Adeola A, Photochemical behavior of benzo[a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation. *J Environ Sci*, 2006: 1226–1232.
- [69] Herve P, Herve L B, Louis P, Experimental study on the decontamination kinetics of sea water polluted by oxytetracycline contained in effluents released from a fish farm located in a salt marsh. *Aquaculture*, 1993: 113–123.
- [70] Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, Marotta R, Pinto G, Pollio A, Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res*, 2006: 630–638.
- [71] Costanzo S D, Murby J, Bates J, Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar Pollut Bull*, 2005: 218–223.
- [72] Sengelov G, Agerso Y, Halling-Sorensen B, Baloda S B, Andersen J S, Jensen L B, Bacterial antibiotic resistance levels in Danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry. *Environ Int*, 2003: 587–595.
- [73] Kummerer K, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review. *Chemosphere*, 2001:957–969.
- [74] Kaale . E , Chambuso . M, Kitwala . J Analysis of residual oxytetracycline in fresh milk using polymer reversed-phase column, page 1290-1293. *Food Chemistry* 107 (2008) 1289–1293.
- [75] Puyt. J-D, Guérin-Faubleé. V Médicaments anti-infectieux en médecine vétérinaire. Bases de l'antibiothérapie. Edition 2006, page 1-27.

- [76] J.C. Madden, S.J. Enoch, M. Hewitt, M.T.D. Cronin, Pharmaceuticals in the environment: good practice in predicting acute ecotoxicological effects, *Toxicol. Lett.* 2009: 85–101.
- [77] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere* 2006 : 725–759.
- [78] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere* 2006 : 725–759.
- [79] C.S.G. Ferreira, B.A. Nunes, J. M.M. Henriques-Almeida, L. Guilhermino, Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2007: 452–458.
- [80] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 2002: 5–17.
- [81] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barcel, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.* 2009 : 831–841.
- [82] A.L. Batt, S. Kim, D.S. Aga, Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations, *Chemosphere* 68 (2007) 428–435.
- [83] A.L. Batt, I.B. Bruce, D.S. Aga, Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 295–302.
- [84] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 2009: 803–814.
- [85] P.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Sci. Total Environ.* 2007: 255–272.
- [86] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 2002: 3855–3863.
- [87] I. Dalmio, M.O. Almeida, R. Augusti, T.M.A. Alves, Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2007: 679–687.
- [88] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen, Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria, *Chemosphere* 2008: 377–382.

- [89] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen, Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process, *J. Environ. Sci.* 2008 : 806–813.
- [90] K. Li, A. Yediler, M. Yang, S. Schulte-Hostede, M.H. Wong, Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere* 2008 : 473–478.
- [91] I.O.Oboh and O.Aluyor luffa, *cylandrica*-an emerging cash crop, *African Journal of agriculture Research* Vol.4(8), pp.684-688, August 2009) .
- [92] Satyanarayana, K. G., Guilmaraes, J. L., and Wypych, F. (2007). "Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications," *Composites: Part A* 38(7), 1694-1709.
- [93] N. Bouchrit, Elaboration d'un nouveau model de perte de charge dans le lit fixe, thèse se magistère, Ecole Nationale Polytechnique, 2004
- [94] H. Cherifi, S. Hanini, F. Bentahar, Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent, *Desalination* 244 (2009) 177–187
- [95] S.HANINI, « usage de la fibre de courgette mexicaine pour le traitement des eaux usées »partie 1 : étude statique d'adsorption phénol/fibres. Séminaire sur le traitement des eaux, Boumerdes les 5 et 6 juin 1999.
- [96] Y .Kataoka and T .Kondo. FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystallin structure during wood cell wall formation, *macromolecules*, 760-764, 1998.
- [97] M. Akerholm, B. Hinterstoisser, and L. Salmén. Characterisation of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy, *Carbohydr.Res*, 569-578. 2004
- [98] H. Demir, A.Top, D.Balköse, S.Ülkü, Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers, *journal of Hazardous Materials*, 389–394, 2008.
- [99] P. Saueprasearsit, M. Nuanjaraen and Maruemon Chinlapa, Biosorption of Lead ( $Pb^{2+}$ ) by *Luffa cylindrica* Fiber ;*Environmental Research Journal*:157-166, 2010.
- [100] I. OBOH, E. ALUYOR and T. AUDU, Post-treatment of Produced water before discharge using *luffa cylindrical*,*Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*,57-64, 2009.
- [101] L. SUN et F. MEUNIER, Adsorption, Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur

- [102] C.E. Chitour , Physico-chimique Des Surfaces, volume 2, les interfaces gaz-solide et liquide-solide,OPU.
- [103] P.Whuitier, Le pétrole, Raffinage et Génie chimique, volume (1)
- [104] E. Koller ,Aide mémoire génie chimique, adsorption,DUNOD.
- [105] S.ARRIS Epouse CHEBIRA, Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Thèse De Doctorat, Faculté Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle.
- [106] A.L.M. Sun, F. Meunier. Adsorption. Technique de l'ingénieur, J2730, 3-6.
- [107] Biosorption des ions  $Ni^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  par la biomasse *pleurotus mutilus*, mémoire de magister, M<sup>me</sup> Boulaïche Wassila Ep Mechkour, école nationale polytechnique
- [108] Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics 171–177, 2004.
- [109] Y.S. Ho, G. McKay, *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, *Water Res.* 735–742, 2000
- [110] F.ROUSS AC et A. ROUSSAC ; Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes ; Edition Masson.
- [111] Aligner ; Chimie organique.
- [112] Analyse chimique — Méthodes et techniques instrumentales modernes, chapitre 9 ; spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible.
- [113] M. Dogan,H.Abak,M.Alkan,Adsorption of methylene blue on to hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 172–181
- [114] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 212– 223. 1966

**Annexe (1) :** Effet du temps de contact sur la rétention d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica* ( $C_0=50$  mg/l,  $m = 0,5$  g,  $V = 50$  ml, vitesse d'agitation = 500 tr/mn, pH= 6,5,  $T=23^\circ\text{C}$   $250 < d < 630 \mu\text{m}$ ).

t(min)	qe(mg/g)
5	1,610
10	1,838
20	1,979
30	2,297
50	2,480
75	2,811
100	2,859
120	2,853
150	2,818
180	2,652
200	2,847

**Annexe(2) :** Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique du pseudo premier ordre.

t (min)	5	10	20	30	50
log (qe-qt)	0,094	0,005	0,060	0,258	0,432

**Annexe (3) :** Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique du pseudo second ordre.

t(min)	5	10	20	30	50
t/qt	3,106	5,441	10,106	13,059	20,157

**Annexe (4) : Comparaison entre les quantités adsorbées et les modèles cinétiques étudiés**

t(min)	q(mg/g) exp	q(mg/g) 1ere ordre	q(mg/g) 2end ordre
5	1,610	0,079	1,393
10	1,838	0,153	1,838
20	1,979	0,289	2,187
30	2,297	0,409	2,335
50	2,480	0,613	2,469
75	2,811	0,808	2,541
100	2,859	0,953	2,579
120	2,853	1,043	2,598
150	2,818	1,143	2,618
180	2,652	1,214	2,631
200	2,847	1,249	2,638

**Annexe (5) : Evolution temporelle de la quantité adsorbé pour  $C_0=30\text{mg/l}$** Et  $C_0=50\text{ mg/l}$ 

	30mg/g	50mg/g
t(min)	$(C_0-C)*v/m_0$	$(C_0-C)*v/m_0$
5	0,643	1,610
10	0,817	1,838
20	0,763	1,979
30	0,808	2,297
50	1,090	2,480
75	1,372	2,811
100	0,910	2,859
120	0,940	2,853
150	0,886	2,818
180	1,213	2,652
200	1,213	2,847

**Annexe(6) : Evolution du taux d'élimination en fonction de la mass du *Luffa cylindrica***

m	0	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,9
$E= (C_0-C)/C_0$	0	23,844	44,745	49,309	58,679	61,502	64,444

**Annexe (7) : Modèle de Langmuir**

Isotherme de Langmuir		
t(min)	1/Ce	1/qe
10	0,15	3
30	0,047	1,122
60	0,026	0,479
70	0,022	0,404
83,95	0,018	0,313
92,6	0,015	0,380
112,6	0,014	0,234
128,4	0,012	0,236
145,45	0,010	0,243
163,04	0,009	0,197

**Annexe (8) : Modèle de Freundlich**

Isotherme de Freundlich		
C (mg/l)	ln Ce	ln qe
10.0	1,897	-1,099
30.0	3,049	-0,116
40.0	3,094	0,584
60.0	3,667	0,736
70.0	3,813	0,905
83,9	3,992	1,160
92,6	4,223	0,967
112,6	4,281	1,452
128,4	4,455	1,443
145,4	4,647	1,416
163,0	4,722	1,623