

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Mémoire de Fin d'Etude Pour l'obtention du
diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption sur *Luffa cylindrica* en mode dynamique

Proposé et dirigé par :

M^{me} F. MOHELLEBI

M^{me} FAIROUZ KIES

M^{me} S.HADDOUM

Réalisé par :

M^{elle} BACHA Soumaya

M^{elle} BENZAIT Zineb

Soutenu le 30 Juin 2011 devant le jury composé de :

Mr. E-H. BENYOUSSEF

Professeur à ENP

Président

Mr .T.AHMED ZAID

Professeur à ENP

Examineur

M^{me} F.MEZIANI

Chargée de cours à l'ENP

Examinatrice

Promotion : juin 2011

ملخص:

تصنف المضادات الحيوية المكتشف وجودها في مختلف الأوساط المائية كملوثات حديثة لإمكانية تحفيزها لمناعة البكتيريا.

في هذا البحث، تم دراسة إمتزاز الأوكسيتتراسيكلين OTC -مضاد حيوي كثير الإستعمال- بواسطة الليف *Luffa cylindrica* المعالج، أجريت تجارب الإمتزاز بمختلف تراكيز ل OTC ، وبسرعات تدفق وارتفاعات مختلفة. في الأخير، تم تطبيق بعض النماذج الرياضية على النتائج التجريبية .

Résumé

Les antibiotiques détectés dans les différents milieux aquatiques sont classés comme polluants émergents quant à leur possibilité d'accroître l'antibiorésistance et leur toxicité bactérienne.

Dans cette recherche, l'adsorption en mode dynamique d'oxytétracycline (OTC) antibiotique largement utilisé, par le *Luffa cylindrica* traité est étudiée. Les essais d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations en OTC, à différents débits et hauteurs du lit fixe.

Finalement, des modèles mathématiques préétablis (Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart et Wolborska) ont été testés pour décrire les données expérimentales.

Mots clés:

Effluents pharmaceutiques, adsorption, *Luffa cylindrica*, Oxytétracycline, lit fixe.

ABSTRACT

Antibiotics found in different aquatic environments are classified as emerging pollutants due to their potential for forming resistance and their bacterial toxicity.

In this study, the dynamic adsorption of widely used antibiotic, oxytetracycline (OTC) onto *Luffa cylindrica* treated was investigated. Adsorption studies were carried out at different OTC concentrations, flow rates, and fixed bed heights.

Finally, pre-established mathematical models (Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart and Wolborska) have been tested to describe the experimental data.

Key-words:

Pharmaceutical effluents, adsorption, *Luffa cylindrica*, Oxytetracycline, fixed bed.

Remerciements

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

Nous tenons à présenter notre gratitude à Mme F.MOHELLEBI, Mlle F.KIES et Mme S.HADDOUM pour avoir bien voulu nous confier ce sujet de recherche, nous leur remercions également pour l'aide et l'encouragement qu'il nous ont prodigué.

Nous remercions le Pr E-H. BENYOUSSEF pour avoir accepté de présider le jury, et le Pr T. AHMED- ZAID pour avoir consenti à être membre du jury ; nous leur sommes très reconnaissants pour le temps qu'ils nous ont consacré afin de nous faire mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail.

C'est aussi un honneur pour nous que Mme MEZIANI a accepté d'évaluer ce projet.

Nous comptons sur le jury pour que la discussion sera riche et intéressante lors notre soutenance.

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

Nous n'oublierons jamais de remercier Ammi Saleh : le responsable de la bibliothèque et la personne la plus proche des étudiants de Polytech.

Merci aussi à toute l'équipe de Polytech qui a instauré une ambiance plus que sympathique au laboratoire et durant les 5 ans d'études (Amina, Nadjat, Ania...).

Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien de nos familles et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur la quête du savoir. Que cette thèse apporte la fierté méritée à nos parents.

Dédicace

Je dédie mon modeste mémoire de fin d'études du plus profond de mon cœur à mes parents, sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui et sans qui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

Je le dédie aussi à mes frères Brahim, Mohammed et Mossaab, qui me manquent, et auxquels je souhaite beaucoup de réussite

Mes pensées vont aussi pour mes amies, celles que je côtoie au quotidien (à la cité universitaire, surtout Assoum, Chafia, Yasminti, Yousra, Zahira, Sallola, 3azich et ma binôme Soumaya) comme celles pour qui la distance n'est qu'un nombre sans grande importance (mes chères amies de Hassi R'mel, surtout Meriouma et tout le groupe CHAMLIZ)

Ces années passées ont été pour moi très merveilleuses et pleines de bonheur, à tous points de vue, et je vous le dois en grande partie ; ça ne pourra s'effacer !

Quoiqu'il est difficile dans un si petit espace, de saluer toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie, je n'omettrai pas d'évoquer mon deuxième père: mon instituteur ENNAJEM, mes grand-mères, Dr Tarik Suwaidan, et mes frères palestiniens...

Zineb

Dédicace

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

À ma douce et très chère mère, par sa douceur et son amour sans limite, a su m'inculquer le sens du devoir, de la persévérance et des responsabilités. Qu'elle trouve dans ce modeste ouvrage ma reconnaissance et mes vifs remerciements, pour sa compréhension, sa patience et sa confiance en moi. Que Dieu la garde.

À mon cher père qui, par ses conseils judicieux, ses encouragements et sa tendresse, m'a mené sur le chemin de la réussite. Qu'il trouve dans ce travail, une bonne récompense ainsi que le témoignage de ma gratitude éternelle, pour tout ce qu'il a fait pour moi.

À mon adorable sœur Hind qui n'a cessé de m'encourager et qui m'a donné la force de continuer.

À mes adorables sœurs Fatiha et Afaf que j'admire beaucoup et qui m'ont soutenu tout au long de mes études.

À Ammi Salah particulièrement pour le soutien moral qu'il m'a apporté tout au long de mon parcours.

À ma binôme Zineb

À tous mes amis

Enfin à tous ceux qui me sont très chers...

Soumaya

TABLE DES MATIÈRES

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I. Les effluents pharmaceutiques 4

| | |
|---|----|
| Introduction : | 5 |
| I.1. Définition de substance pharmaceutique | 5 |
| I.2. Une nouvelle branche de recherche | 5 |
| I.3. Présence des médicaments dans l'environnement | 6 |
| I.4. Origine des substances médicamenteuses dans les eaux | 7 |
| I.4.a. Rejets des entreprises pharmaceutiques | 8 |
| I.4.b. La consommation des médicaments | 8 |
| I.5. Risque potentiel lié à la présence de PPs dans l'environnement | 9 |
| I.5.a. Antibiotiques dans l'environnement : présence et impact | 10 |
| I.6. L'oxytetracycline | 12 |
| I.6.a. Structure | 12 |
| I.6.b. Caractéristiques et propriétés physiques | 13 |
| I.6.c. Propriétés chimiques | 13 |
| I.6.d. Utilisation | 14 |
| I.6.e. Présence et impact sur l'environnement: | 14 |

Chapitre II. L'adsorption 16

| | |
|---|----|
| II.1. INTRODUCTION : | 17 |
| Généralités sur l'adsorption | 18 |
| II.1.a. Description des interactions adsorbats-adsorbants | 18 |
| II.1.b. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique | 19 |
| II.2. Les différents processus de transport dans les adsorbants | 21 |
| II.2.a. Transfert de masse externe (diffusion externe) | 21 |
| II.2.b. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) | 22 |
| II.2.c. Diffusion de surface | 22 |
| II.3. Adsorption Dynamique | 22 |
| II.3.a. Courbe de percée | 22 |
| II.3.b. Modélisation de procédés d'adsorption | 23 |

Chapitre 3 Luffa cylindrica 27

| | |
|-----------------------------|----|
| III.1. Introduction | 28 |
| III.2. Description du luffa | 28 |
| III.3. Utilisations | 29 |
| III.4. Morphologie | 30 |

| | |
|---|-----------|
| III.5. Composition chimique de <i>L. cylindrica</i> | 31 |
| III.6. Propriétés chimiques..... | 31 |
| III.7. Régénération | 31 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | |
| Chapitre I. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES LCF | 33 |
| I.1. Préparation de l'adsorbant..... | 34 |
| I.1.a. Lavage à l'eau..... | 34 |
| I.1.b. Traitement chimique..... | 34 |
| I.1.c. Broyage..... | 35 |
| I.1.d. Tamisage..... | 35 |
| I.1.e. Lavage à l'eau distillée | 35 |
| I.1.f. Traitement thermique..... | 36 |
| I.2. Caractérisation de l'adsorbant | 37 |
| I.2.a. Analyse granulométrique..... | 37 |
| I.2.b. Granulométrie | 37 |
| I.2.c. Diamètre moyen..... | 37 |
| I.1.a. Humidité | 38 |
| I.1.b. masse volumique apparente | 38 |
| I.1.c. Masse volumique réelle :..... | 38 |
| I.1.d. Porosité externe : | 39 |
| Chapitre 2. Matériel et Méthodes | 40 |
| II.1. Introduction..... | 41 |
| II.2. Montage Expérimental..... | 41 |
| II.3. Manipulation et conditions opératoires..... | 42 |
| II.4. Méthode d'analyse..... | 44 |
| II.4.a. Principe de la méthode..... | 44 |
| II.4.b. Spectrophotomètre UV/Visible..... | 44 |
| II.4.c. Loi de Beer-Lambert..... | 45 |
| II.4.d. Détermination des longueurs d'onde de travail | 46 |
| II.5. Établissement des courbes d'étalonnage..... | 46 |
| II.6. Établissement des courbes de percée | 47 |
| II.7. Détermination de la capacité d'adsorption | 47 |
| Chapitre 3. Résultats et Discussion | 48 |
| III.1. Essais d'adsorption de la Rovamycine | 49 |
| III.1.a. Identification du problème..... | 50 |
| III.1.b. Solution du problème..... | 53 |

| | |
|--|----|
| III.2. Essais d'adsorption d'Oxytetracycline | 54 |
| III.2.a. Étude de l'influence de la porosité du lit | 54 |
| III.2.b. Étude de l'influence de la concentration initiale | 57 |
| III.2.c. Étude de l'influence du débit | 59 |
| III.2.d. Application des modèles mathématiques..... | 62 |
| Observations et recommandations | 68 |
| Conclusion Générale..... | 70 |
| Perspectives | 71 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. Publications dans la dernière décennie..... | 6 |
| Figure 2 Voie d'introduction des substances pharmaceutiques..... | 7 |
| Figure 3 structure d'Oxytetracycline (OTC) | 12 |
| Figure 4 Réactivité chimique de l'OTC | 13 |
| Figure 5 Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant | 20 |
| Figure 6 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain..... | 21 |
| Figure 7 Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve)..... | 23 |
| Figure 8 SEM image de (a) surface de <i>L. cylindrica</i> traité par NaOH (0,1N) et (b) section transversale de ses fibres traitées | 30 |
| Figure 9 <i>Luffa cylindrica</i> : (a) brute, (b) après traitement, (c) différentes classes après broyage..... | 36 |
| Figure 10. Montage expérimental..... | 41 |
| Figure 11. Schéma du dispositif expérimental..... | 42 |
| Figure 12. Schéma d'un spectrophotomètre..... | 44 |
| Figure 13 pincipe de mesure par spectrophotmère UV | 45 |
| Figure 14. Détermination de l'air sur la courbe (A) au t_p | 47 |
| Figure 15. Courbe d'étalonnage de la rovamycine ($\lambda=232$ nm)..... | 49 |
| Figure 16. spectre d'un echantillon recuilli après 70 min de l'essai d'adsorption de rovamycine en mode dynamqie | 50 |
| Figure 17. Spectre UV de l'eau distillée issue de luffa | 51 |
| Figure 18. Spectre UV du mélange (eau distillée issue de luffa + solution de rovamycine) | 51 |
| Figure 19. Spectre UV de la solution du dernier essai en batch (luffa rincée)..... | 52 |
| Figure 20. Interférence et phénomène de masquage en analyse UV-visible | 52 |
| Figure 21. Courbe d'étalonnage de l'Oxytetracycline | 53 |
| Figure 22.courbes de percée- variation de la porosité du lit..... | 54 |
| Figure 23. évaluation de $Q= f(t)$ - variation de la porosité | 56 |
| Figure 24. courbes de percée- variation de la concentration initiale | 57 |
| Figure 25. évaluation de la quantité éliminée pour différentes concentrations initiales..... | 58 |
| Figure 26. courbes de percée- variation du débit d'alimentation | 59 |
| Figure 27. évaluation de la quantité éliminée - variation du débit d'alimentation..... | 60 |

| | |
|--|----|
| Figure 28. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation de H.... | 63 |
| Figure 29. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation de C_0 . | 63 |
| Figure 30. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation du débit | 64 |
| Figure 31. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson par regression linéaire variation du débit linéaire | 65 |
| Figure 32. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson par regression linéaire variation de C_0 | 65 |
| Figure 33. Simulation par le modèle Bohart et Adams/ Walborska - variation de C_0 | 66 |
| Figure 34. Simulation par le modèle de Bohart et Adams/ Walborska - variation du débit | 67 |
| Figure 35. observation de l'allure des courbes de percée (2 cinétiques d'adsorption) | 68 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement | 7 |
| Tableau 2 Antibiotiques: concentrations des composés actifs, concentrations environnementales maximales mesurées | 11 |
| Tableau 3 occurrence de l'OTC dans les milieux aquatiques..... | 15 |
| Tableau 4 avantages et inconvénients des procédés de traitement physico-chimiques | 17 |
| Tableau 5 Répartition des pores d'un adsorbant..... | 20 |
| Tableau 6 composition chimique de <i>luffa cylindrica</i> | 31 |
| Tableau 7. Résultat de l'analyse granulométrique | 37 |
| Tableau 8. caractéristiques de la colonne d'adsorbant | 43 |
| Tableau 9. les paramètres opérationnels de l'expérience | 43 |
| Tableau 10. Essai d'adsorption de rovamycine en mode Batch..... | 49 |
| Tableau 11. Essai d'adsorption de rovamycine en mode dynamique | 50 |
| Tableau 12. variation de la porosité en fonction de la hauteur du lit..... | 55 |
| Tableau 13. paramètres du point de percée en fonction de la hauteur du lit | 55 |
| Tableau 14. paramètres du point de percée en fonction de la concentration initiale..... | 58 |
| Tableau 15. Paramètres du point de percée en fonction du débit d'alimentation..... | 59 |
| Tableau 16. détermination des paramètres du modèle de Thomas..... | 62 |
| Tableau 17. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson | 64 |
| Tableau 18. détermination des paramètres du modèle Bohart-Adams | 66 |
| Tableau 19. détermination des paramètres du modèle Walborska | 67 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'évolution technologique améliore considérablement notre mode de vie, mais malheureusement elle engendre des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et qui sont de plus en plus nocifs.

Actuellement, la pollution des eaux de surfaces et des eaux souterraines constitue sans aucun doute un des problèmes les plus graves auxquels le monde est confronté, surtout que les ressources en eau diminuent progressivement.

Très récemment, la présence des produits pharmaceutiques, et plus particulièrement des antibiotiques dans les systèmes aquatiques, suscitent une grande préoccupation des scientifiques, étant donné leur forte toxicité et leur potentiel à favoriser la résistance de souches bactériennes causant une grave menace pour la santé publique malgré leurs très faibles concentrations.

En outre, les antibiotiques peuvent inhiber les boues activées utilisées dans les systèmes classiques de traitement des effluents, ces derniers sont en effet peu aptes à éliminer cette nouvelle classe de micropolluants émergents.

Le développement de procédés d'épuration plus efficaces devient donc une question très importante avant que les risques ne soient entièrement évalués.

Parmi d'autres, l'adsorption, un procédé très utilisé pour l'élimination des polluants organiques et métalliques, est envisagé pour la décontamination des effluents pharmaceutiques.

Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement d'eaux, sont chers, et nécessitent une régénération aussi coûteuse, ce qui les rend peu accessibles aux pays en développement. Par conséquent, l'utilisation de matériaux adsorbants moins onéreux, renouvelables et ayant une bonne efficacité, constitue un important thème de recherche au cours des récentes décennies.

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser le *luffa cylindrica* : un matériau végétal constitué d'un réseau très fibreux ayant une grande surface spécifique, susceptible d'enlever les métaux lourds, les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques selon des travaux de recherche précédents.

Les objectifs de notre projet de fin d'études sont les suivants:

- La préparation de la matière adsorbante afin d'améliorer sa surface spécifique.
- La réalisation des expériences d'adsorption en mode dynamique à l'échelle laboratoire de deux effluents pharmaceutiques modèles (la rovamycine et l'oxytétracycline) afin de mettre en évidence le pouvoir adsorbant de *luffa cylindrica*
- L'étude de l'influence des différentes conditions opératoires sur le processus d'adsorption.
- L'application et la validation des modèles mathématiques préétablis tels que Bohart et Adams, et Walborska afin de déterminer le temps de service des colonnes d'adsorption et de prédire les courbes de percée en fonction de divers paramètres clés du système sans avoir recours aux expériences.

Notre projet de fin d'études est rapporté dans ce modeste mémoire qui s'articule autour de deux parties principales :

- La première est consacrée à une synthèse bibliographique sur les effluents pharmaceutiques, et en particulier sur l'oxytétracycline, sur le procédé de traitement choisi (l'adsorption), et sur le nouveau adsorbant utilisé (le *Luffa cylindrica*)
- La deuxième partie est consacrée à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude, et enfin aux résultats, discussions et perspectives envisagées.

SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

Les effluents pharmaceutiques

Introduction :

A côté des principaux contaminants chimiques de l'environnement (pesticides, métaux lourds, dioxines...), qui donnent lieu à des suivis réguliers depuis de nombreuses années, on trouve divers médicaments de type antidépresseurs, analgésiques, antibiotiques (néomycine, chloramphénicol, tétracyclines),.... [1].

La détection large de cette grande variété de Produits Pharmaceutiques (PPs) –qui constituent une nouvelle catégorie des polluants et qui sont restés largement méconnus jusque tout récemment- a suscité la préoccupation des scientifiques quant à l'impact potentiel à long terme de ces substances bioactives sur la santé et l'environnement [1]. La recherche sur le futur et les effets des PPs est devenue donc nécessaire.

I.1. Définition de substance pharmaceutique

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon :

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

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Présents dans les milieux aquatiques, même à des concentrations de l'ordre du nano gramme par litre, ces produits sont considérés comme des polluants émergents classés dans la catégorie des «micropolluants » [2]

I.2. Une nouvelle branche de recherche

Même si l'étude des résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement est un sujet relativement nouveau, plusieurs travaux ont déjà été publiés. La figure 1 montre l'augmentation impressionnante des différentes études sur la présence de ces composés dans différentes matrices environnementales de l'eau au cours de la dernière décennie [3]

la communauté scientifique a adopté une nouvelle branche de recherche pour faire face à ce problème, en s'intéressant à l'identification chimique des PPs et leur quantification, l'élucidation de chemins de transformation quand ils sont présents dans les stations de traitement des eaux usées ou dans les matrices de l'environnement, l'estimation de leurs effets biologiques potentiels, et le développement et l'application des procédés de traitement avancés pour leur enlèvement et/ou diminution [4].

Parmi les études lancées, figure le projet de recherche européen ERAPharm [5], le projet français Ampères sur les substances "émergentes" mené depuis 2006 par le Cemagref, REMPHARMAWATER, KNAPPE, NORMAN network.. et beaucoup d'autres projets.

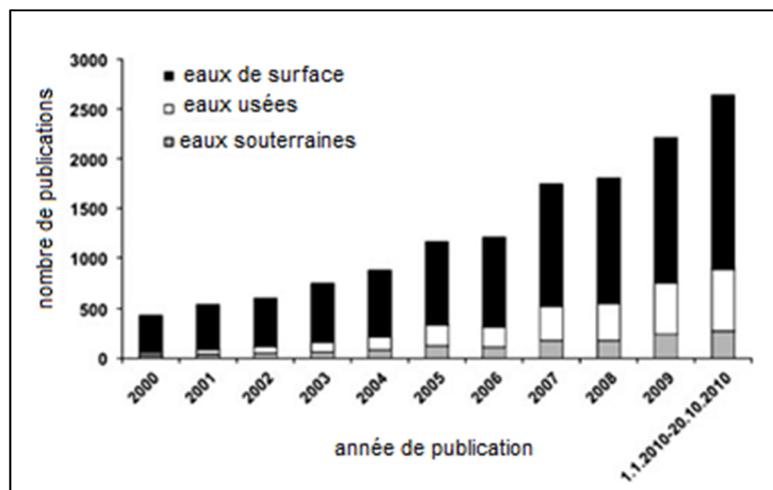


Figure 1. Publications dans la dernière décennie [3]

I.3. Présence des médicaments dans l'environnement

L'existence des PP dans l'eau a été signalée en premier dans les années 1970. Depuis, de nombreuses études ont confirmé l'existence des PP dans les effluents des stations d'épuration, les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau potable et l'eau de mer, dans les sédiments, les sols et les boues. [1] [3] [6].

Le faible nombre d'études concernant la présence des PP dans les eaux usées peut être attribué à la complexité de la matrice, les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées, et sur le fait que seul un petit nombre de laboratoires avaient jusqu'à récemment la capacité d'effectuer de telles analyses à l'aide d'équipements et des méthodes d'analyse sophistiquées telles que: GC-MS (*gas chromatography-mass spectrometry*) et LC-MS (*Liquid chromatography-mass spectrometry*) ou LC-MS-MS (*Liquid chromatography tandem mass spectrometry*) [6].

Plus de 150 PP de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales. Le tableau 1 regroupe quelques composés parmi ceux les plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau 1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [6]

| Groupes | Produits pharmaceutiques |
|----------------------------------|---|
| Antibiotiques | Ofloxacine, chlortétracycline, oxytétracycline, streptomycine, fluméquine, ciprofloxacine, triméthoprime, pénicilline, lincomycine, amoxicilline, spiramycine, azithromycine, darithromycine, érythromycine, N4-acétyl-sulfaméthoxazole, sulfaméthoxazole, roxithromycine, sulfaméthazine |
| Antidépresseurs | Miansérine |
| Tranquillisants | Diazépam |
| Antiépileptiques | Carbamazépine |
| Anti-inflammatoires/analgésiques | Acide acétylsalicylique (aspirine), diclofénac, ibuprofène, acétaminophène, métamizol, codéine, indométhacine, naproxène, phénazone, fénoprophène, paracétamol |
| Agents de contraste | Diatrizoate, iohexol, ioméprol, iopamidol, iopromide, acide iothalamine, acide ioxithalamine |
| Estrogènes et hormones | 17- β -estradiol, 17- α -éthynylestradiol, diéthylstilbestrol, estrone, diéthylstilbestrol acétate |
| Bêtabloquants | Métoprolol, propranolol, nadolol, aténolol, sotalol, bétaxolol |
| Anticancéreux | Cyclophosphamide, ifosfamide |
| Diurétiques | Furosémide |
| Régulateurs lipidiques | Bézafibrate, acide clofibrique, fénofibrate, gemfibrozil |

I.4. Origine des substances médicamenteuses dans les eaux [2]

Les substances médicamenteuses ont des origines très diverses que nous allons présenter successivement :

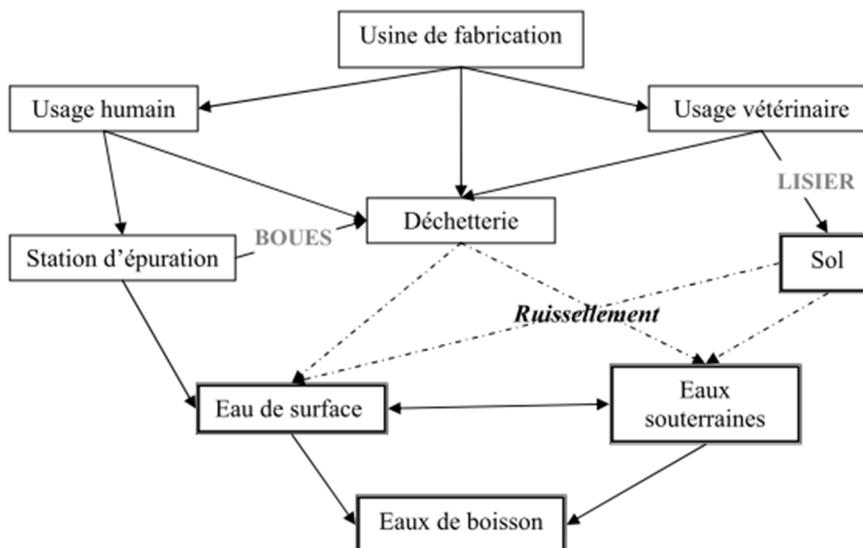


Figure 2. Voie d'introduction des substances pharmaceutiques

I.4.a. Rejets des entreprises pharmaceutiques

Cette industrie se divise en deux secteurs

–L'industrie de phase primaire, chargée de l'obtention des principes actifs qui composent le médicament.

–L'industrie de phase secondaire ou façonnage, chargée plus spécifiquement de la mise en forme du médicament.

La nature et l'origine de la pollution sont différentes selon l'activité de l'entreprise. Pour une industrie de phase primaire, la charge polluante en substances médicamenteuses est essentiellement issue des eaux de procédés. Elles sont constituées des eaux provenant des opérations d'extraction de l'antibiotique des milieux de culture. C'est le cas de complexe SAIDAL- filial Antibital (Médeá-Algérie)

Pour une industrie de façonnage, la pollution provient des eaux de lavage des cuves de mélange. Les premières eaux de lavage peuvent être très concentrées. Les rejets sont variables au cours de l'année en fonction de la demande.

On estime que 1 à 5% du produit fini est rejeté par l'industrie pharmaceutique pendant le processus de fabrication, car les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination, ce qui pourrait avoir un impact non négligeable, compte tenu du tonnage produit et rejeté en un endroit réduit.

I.4.b. La consommation des médicaments

La consommation domestique est aussi une source de pollution :

Les biotransformations

Une fois ingérés, la plupart des médicaments subissent des modifications chimiques, les bioréactions, qui donnent naissance aux métabolites. Ceux-ci peuvent être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques que le médicament initial. Par exemple, si le mécanisme réactionnel implique une oxydation, les produits sont souvent plus réactifs et parfois plus toxiques que le produit initial. Certains médicaments ne subissent pas de biotransformations dans l'organisme et sont éliminés tels quels.

Les rejets d'hôpitaux

Ces établissements sont très intéressants du fait de la concentration de malades, d'où l'utilisation massive de médicaments. Ils sont notamment les sources les plus importantes d'anticancéreux et de produits de contraste (particulièrement persistants dans l'environnement) [2] Près de 25% des antibiotiques à usage humain utilisés, le sont dans les hôpitaux et la concentration en antibiotiques dans leurs effluents est de 4 à 100 fois plus élevée que dans les effluents municipaux.

La population

La pollution générée est très diffuse et discontinue au cours du temps. Les concentrations dans le réseau d'eaux usées sont généralement faibles, sauf lors d'épidémies. L'impact des médicaments et de leurs métabolites rejetés dans les eaux usées urbaines est généralement considéré comme négligeable du fait de la forte dilution dans le réseau. Toutefois, il est important de s'intéresser à la stabilité de certains produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques.

Les pratiques vétérinaires

En ce qui concerne les médicaments vétérinaires, Ils sont introduits dans l'environnement indirectement par épandage de fumier et de lisier. Ils se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols. Il s'agit là aussi d'une contamination diffuse. Les classes de substances les plus utilisées en agriculture sont les antibiotiques appartenant aux sous-classes tétracyclines, sulfonamides et macrolides ; les antiparasitaires et les hormones.

1.5. Risque potentiel lié à la présence de PPs dans l'environnement

Les PPs sont relativement méconnus d'un point de vue environnemental. Ils ne sont que depuis très récemment considérés comme des micropolluants potentiels.

On distingue en particulier les anticancéreux radioactifs, seuls considérés comme déchets à risque et dont l'impact sur l'environnement pourrait être notable si aucune précaution n'était prise. Le risque des autres médicaments (comme les antibiotiques, les analgésiques, les hormones ou les médicaments cardio-vasculaires) est actuellement au cœur des débats. Il en résulte une absence de réglementation [6] pour les médicaments non radioactifs. En outre, la détection et l'évaluation des résidus en sortie d'établissement sont très complexes et ne sont généralement pas réalisées.

Néanmoins, il ne peut être exclu, sur la base des connaissances actuelles, qu'à long terme, la présence continue des molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestres ne soit source de danger.

La présence des médicaments dans les eaux peut présenter des dangers de **toxicité** pour les animaux et les hommes [2]. Cependant, bien que le risque des effets toxiques aigus des médicaments qui sont, la plupart du temps, à de très faibles concentrations est peu probable, les effets de toxicité chronique ne peuvent pas être exclus car les données d'écotoxicité chronique ne sont pas complètement disponibles.

L'effet de ces micropolluants ne dépend pas seulement de leur concentration dans l'environnement, mais également d'autres facteurs, tels que leur persistance, leur

bioaccumulation, le temps d'exposition et les mécanismes de biotransformation et d'élimination. Certaines substances dans l'environnement subissent des biotransformations donnant des métabolites ou des sous-produits plus nocifs que les composés d'origine [2]. En plus des effets toxiques, certaines classes de médicaments comme les antibiotiques peuvent causer des changements à long terme et irréversible du génome des microorganismes, les rendant **résistants** en leur présence, même à faible concentration.

1.5.a. Antibiotiques dans l'environnement : présence et impact

Environ 70 à 80% des antibiotiques administrés ne sont pas consommés ou sont excrétés et se retrouvent dans le milieu aquatique [2].

De plus, de nombreuses stations d'épuration classiques ne sont pas conçues pour les éliminer, par exemple, les résidus d'antibiotiques ont été détectés dans les effluents des stations de traitement des eaux usées (STEP) en Australie, Canada, l'Europe, et le États-Unis (Batt et al. 2007, Li et al., 2009) [8].

Les **antibiotiques** nécessitent une attention particulière, étant donné leur forte toxicité bactérienne et leur potentiel à **accroître l'antibiorésistance** qu'elle peut induire chez des bactéries environnementales [2], ceci a été confirmée par la détection de plusieurs bactéries résistantes aux antibiotiques et /ou des gènes dans les rejets d'eaux usées municipales [8]. Ce phénomène représente un **risque sanitaire potentiel pour l'homme**, là aussi difficile à évaluer.

On peut se demander si les antibiotiques ont un **impact sur les traitements d'épuration** des eaux [2]. En effet, grand nombre de ces traitements utilisent une activation de la communauté biologique présente dans les eaux usées, dont des bactéries pouvant être affectées par les antibiotiques. C'est effectivement le cas. Ainsi, Montiel (2005) fait état de l'inactivation totale du traitement biologique d'une STEP suite à la réception de rejets de l'industrie pharmaceutique.

Un autre problème est accordé au **présence des antibiotiques dans le sol** [4] : des récepteurs de plusieurs antibiotiques ont été identifiés dans les plantes touchant la reproduction du chloroplaste (fluoroquinolones), la transcription (tétracyclines, macrolides, lincosamides, les aminosides, pleuromutilines), la biosynthèse de folate (sulfamides, et probablement trimetoprim), la synthèse des acides gras (triclosan), et la biosynthèse des stéroïdes (azoles, les statines)

Les antibiotiques peuvent aussi **affecter le développement des plantes** [4] indirectement en interrompant des communautés du sol: la diminution du nombre de rôles principaux des bactéries du sol et le manque de nourriture de la faune du sol (protozoaires, nématodes, arthropodes microscopiques) et finalement ils affectent la fonction du sol: les restes de la plante sont décomposés plus lentement, la dénitrification est plus lente, et par conséquent les éléments nutritifs sont recyclés plus lentement.

Tableau 2. Antibiotiques: concentrations des composés actifs, concentrations environnementales maximales mesurées (MEC) dans le milieu aquatique et la relation entre ces concentrations [2]

| Classe | Substance | MEC (Mg/L) | concentration (Mg/L) | MEC/ l'effet concentration |
|---------------------------------------|--------------------|------------|----------------------|----------------------------|
| Antibiotiques fluoroquinolones | Ciprofloxacine | 0,03 | 5 | 6.10^{-3} |
| | Enrofloxacin | 0,02 | $1,43.10^0$ | $1,4.10^{-3}$ |
| | Ofloxacin | 0,306 | 1.10^1 | $3,06.10^{-2}$ |
| Antibiotiques Macrolide | Clarithromycine | 0,26 | 2 | $1,3.10^{-1}$ |
| | Roxithromycine | 0,56 | 1.10^3 | $5,6.10^{-4}$ |
| | Spiramycine | 0,74 | 5 | $1,48.10^{-1}$ |
| Antibiotiques Penicilliniques | Amoxiciline | 0,006 | 2,2 | $2,73.10^{-3}$ |
| Antibiotiques Sulfonamides | sulfamethazine | 0,22 | 1.10^3 | $2,2.10^{-4}$ |
| | sulfamethoxazole | 1,9 | $2,68.10^1$ | $7,09.10^{-2}$ |
| Antibiotiques Tetracyclines | chlorotetracycline | 0,69 | 5.10^1 | $1,38.10^{-2}$ |
| | doxycycline | 0,08 | $3,16.10^2$ | $2,53.10^{-4}$ |
| | oxytetracycline | 0,34 | $6,11.10^1$ | $5,56.10^{-3}$ |
| | tetracycline | 0,14 | $2,51.10^1$ | $5,58.10^{-3}$ |
| Autres antibiotiques | chloramphenicol | 0,06 | $4,13.10^1$ | $1,45.10^{-3}$ |
| | trimethoprim | 0,71 | $1,1.10^4$ | $6,45.10^{-5}$ |
| | estrone | 1,6 | 1.10^2 | $1,6.10^{-2}$ |
| | testosterone | 0,214 | $1,5.10^3$ | $1,43.10^{-4}$ |
| | nifedipine | 0,01 | $5,77.10^3$ | $1,73.10^{-6}$ |

I.6. L'oxytétracycline

L'antibiotique : Oxytétracycline (OTC), est l'un des produits pharmaceutiques largement utilisés dans la médecine humaine et vétérinaire, mais aussi l'un des polluants émergents présentant un risque potentiel sur l'environnement. Dans notre étude, nous allons utiliser l'OTC comme modèle des antibiotiques présents dans les effluents pharmaceutiques, et dans ce chapitre nous allons donner quelques informations sur sa structure, ses propriétés, sa présence dans les milieux aquatiques, et enfin son impact.

L'OTC est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit par le procédé de fermentation de l'actinomycète (micro-organisme) *Streptomyces rimosus*. Il possède un large spectre d'activité antimicrobienne contre un grand nombre d'organismes à gram positif et négatif (*Rickettsiae*, *Leptospirae*, mycoplasmes, *Chlamydia*, *Actinomyces*..), son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes [8].

I.6.a. Structure [9]

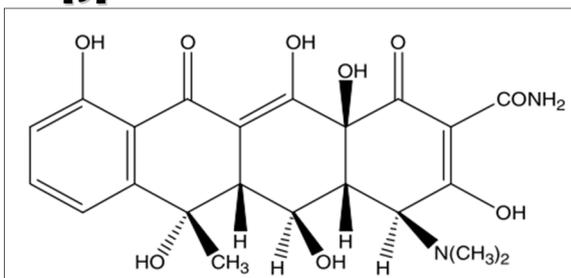


Figure 3 structure d'Oxytétracycline (OTC)

L'OTC se caractérise par :

a- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,

b- une structure très oxygénée comportant notamment :

- * un noyau phénol,

- * un enchainement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,

- * un hydroxyle énolique,

c- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),

d- une fonction carboxamide.

I.6.b. Caractéristiques et propriétés physiques [9]

L'oxytétracycline (OTC) ($C_{22}H_{24}N_2O_9$) de masse molaire 460,4 g et de point de fusion 182°C , est présent sous la forme basique amphotère (OTC base), sous forme sel de chlorhydrate (OTC.HCl), ou d'un sel complexe d'ammonium quaternaire.

L'oxytétracycline chlorhydrate ($C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot \text{HCl}$) est la forme la plus utilisée dans les produits pharmaceutiques, c'est une poudre cristalline jaune très soluble dans l'eau ($>100 \text{ mg/mL}$ à 21°C) et les solvants organiques. Les solutions d'OTC.HCl sont très stables (pendant 30 jours: pH de 1 à 2,5 à une $T=25^\circ\text{C}$; pH de 3 à 9 à une $T=5^\circ\text{C}$).

La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de ces molécules à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum, aux alentours de 354 nm pour l'oxytétracycline dans l'eau.

L'OTC en solution aqueuse est susceptible de subir une dégradation rapide si la lumière est intense, et si la température est élevée.

I.6.c. Propriétés chimiques [10]

La présence d'un groupement diméthyl-amine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'OTC. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible.

L'OTC possède donc trois pKa à 3,3 (fonction énolique, carboxamide et cétone du cycle A), 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et 9,1 (groupement diméthylamine). En milieu aqueux ou polaire, l'OTC manifeste un caractère amphotère. Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, fer, cuivre, cobalt ou zinc par molécule. Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines.

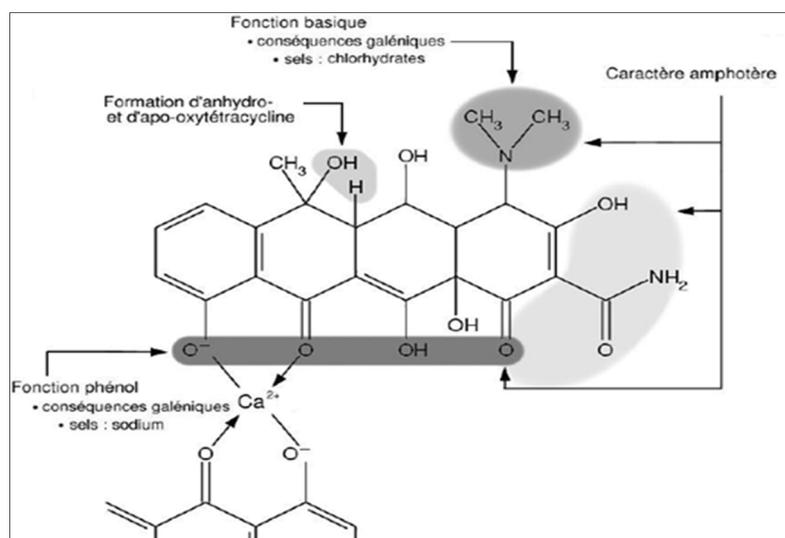


Figure 4. Réactivité chimique de l'OTC

I.6.d. Utilisation

Les utilisations de l'OTC sont les suivantes :

- Thérapeutique humaine : L'OTC est utilisé dans le traitement local des infections ophtalmiques.
- Médecine vétérinaire : utilisé comme promoteur de croissance pour le bétail et l'aquaculture (poissons, algues ..)
- Traitement des plantes : L'OTC est le seul antibactérien autorisé aux États-Unis pour un usage interne chez les plantes. Cet antibiotique est injecté dans les troncs de palmiers et d'ormes pour traiter des maladies mortelles à phytoplasmes.
- Détermination de l'âge des espèces aquatiques : L'oxytétracycline, comme les autres tétracyclines, est utilisé comme marqueur du squelette en vue de la détermination de l'âge d'un certain nombre d'espèces aquatiques.

I.6.e. Présence et impact sur l'environnement:

Les tétracyclines et parmi eux l'OTC, très largement utilisés dans l'alimentation animale, sont excrétés principalement sous forme inchangée de 50-80% de la dose appliquée les excréments du bétail sont souvent utilisés comme engrais sur les terres agricoles, et par conséquent, ils ont été détectés dans le fumier des animaux et dans les sols agricoles jusqu'à 46 mg/kg et 0,19 mg/kg, respectivement [11].

En plus de son présence dans le sol, l'OTC persiste longtemps. Aga et al [12] ont étudié la persistance des TCs et ont constaté que l'OTC est le seul parmi les TCs qui reste à des niveaux mesurables dans les sols après plusieurs mois d'incubation, ce qui montre que l'OTC est le plus persistant. Des études ultérieures ont également mis en évidence sa persistance dans l'environnement pendant de nombreux mois, principalement dans les sédiments où il perturbe la structure normale de la communauté bactérienne et favorise la croissance de la résistance bactérienne à l'OTC [13]. Toutefois, l'adsorption d'OTC par les sédiments est réversible dans certaines conditions, et l'OTC pourrait à nouveau être libéré dans les systèmes aquatiques. Le tableau suivant donne l'occurrence de l'OTC détecté dans l'eau. Il faut donc s'inquiéter de le rejeter aveuglément à l'environnement car ça pourrait éventuellement réduire son efficacité dans les domaines de la médecine humaine et animale.

L'OTC peut également inhiber le procédé de nitrification dans les stations d'épuration classiques. En effet, des études ont montré que lorsque des concentrations d'oxytétracycline l'ordre de 100 à 250 mg/L peuvent inhiber la nitrification de 50%, réduisant ainsi considérablement l'efficacité d'un tel procédé de traitement [14]. Il faut

donc penser à développer de nouveaux procédés de traitement pour éliminer efficacement l'OTC ainsi que les autres polluants pharmaceutiques.

Tableau 3. Présence de l'OTC dans les milieux aquatiques [3]

| Milieu aquatique | Concentration (ng/L) | Lieu |
|------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Eaux de surfaces | 100 | River water system, Australie |
| | 7,7-105,1 | Olona, Lambro, Po rivers, Italy |
| | 80-130 | Cache La Poudre, USA |
| | 1-388 | Choptank watershed, USA |
| | 110-680 | Arc River, France |
| | 2-7 | Alzette and Mess rivers, Luxembourg |
| | 68000 | River water, Japan |
| Effluents des hopitaux | 14 | |
| Eaux uses urbaines | 70 / 20 / 100-340 / 5-842 / 5 | |

Chapitre 2

L'adsorption

II.1. INTRODUCTION :

De nombreux pays sont à la recherche de nouvelles technologies pour développer les ressources en eau. L'approvisionnement en eau est un facteur important pour mettre en place de nouvelles industries. Actuellement, l'objectif des procédés de traitement des eaux usées est d'éliminer non seulement les polluants mais aussi les micropolluants (métaux lourds, colorants, médicaments...) des eaux pour améliorer leur qualité à un point où elles peuvent être réutilisées ou rejetées sans nuire à l'environnement [15].

Actuellement, le traitement biologique, l'osmose inverse, l'échange d'ions et la filtration sont les techniques utilisées. Cependant, ils présentent plusieurs inconvénients regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4. Avantages et inconvénients des procédés de traitement physico-chimiques

| Procédé | Avantages | Inconvénients |
|---------------------------|--|--|
| Coagulation-précipitation | Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple | Production de boue importante; faible sélectivité vis-à-vis des polluants |
| Filtration membranaire | Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques | Risque de colmatage et coût élevés ; production de boue concentrée |
| Échange d'ions | Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et organiques | Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé |
| Électrochimie | Élimination rapide et efficace des polluants métalliques et organiques | Coût énergétique élevé ; |
| Photochimie | Élimination des polluants organiques, sans production de boue | Investissement de base relativement élevé; formation de sous-produits |

En parallèle à ces techniques, l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le traitement des eaux, en effet, elle présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de métaux lourds, de différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les PCBs, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. L'adsorption est surtout efficace dans le domaine des faibles concentrations, c'est le cas des effluents pharmaceutiques.

Généralités sur l'adsorption [16] [17]

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

II.1.a. Description des interactions adsorbats-adsorbants

Étant lié à l'existence à la surface des solides de forces non compensées de nature physique et/ou chimique, le phénomène d'adsorption peut donner lieu à diverses formes d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce qui permet d'établir la différence entre la physisorption, la chimisorption et la complexation de surface.

◆ L'adsorption physique ou physisorption

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, pour les adsorbants ayant une structure ionique. Elle se produit sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et est réversible. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale. C'est pourquoi les procédés d'adsorption industriels utilisent des matériaux faisant intervenir généralement des phénomènes d'adsorption physique.

◆ L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par la surface de l'adsorbant, il faut entendre les surfaces externe et interne engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique, elle est supérieure à 80 kJ.mol : et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires.

◆ La complexation de surface

La complexation de surface concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques ou, plus rarement, entre deux composés organiques. Pour beaucoup de molécules, la complexation consiste en un remplacement de deux atomes d'hydrogène émanant des groupes hydroxyles (-OH), par un cation métallique

bivalent tel que Cu^{2+} ou Pb^{2+} . Les réactions de surface sont souvent analysées à l'aide de la théorie de la complexation, appelée alors "complexation de surface". Il existe deux grands types de réactions de complexation :

- les réactions de complexation de surface qui sont assimilables à l'adsorption ;
- l'association de parties hydrophobes de deux molécules organiques entraînant une pénétration partielle d'une molécule au sein d'une autre qui est désignée par le terme d'absorption.

Les réactions de surface assimilables à l'adsorption peuvent être étudiées avec le modèle de complexation. Toutefois, le cas le plus courant consiste en des groupements -OH attachés à une surface minérale (argiles) ou organique (phénols, carboxyles...). Selon le pH de la solution et l'affinité de la surface pour les protons, les fonctions -OH de la surface peuvent jouer le rôle de base, en retenant un proton présent en solution pour donner $-\text{OH}^{2+}$, ou d'acide en libérant un proton, donnant ainsi $-\text{O}^-$.

II.1.b. L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont :

Les charbons actifs : adsorbants formés par calcination de différentes matières organiques, suivi d'une étape d'activation. Ils présentent une distribution de taille de pores assez large qui est fonction des conditions de fabrication. La surface interne est essentiellement hydrophobe et va permettre l'adsorption de molécules non polaires.

Les gels de silice : adsorbants présentant une distribution assez large de taille de pores, se situant à l'échelle des mésopores. Ils ont une capacité à adsorber aussi bien les molécules polaires qu'apolaires, souvent par condensation capillaire.

Les zéolithes : adsorbants caractérisés par une structure cristalline régulière parfaitement définie, le plus souvent constitués de silico-aluminates. Cette structure, généralement microporeuse, varie selon la méthode de fabrication et la composition en silicium et aluminium. Les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires par leur faculté à ne pas adsorber les molécules plus grandes que la taille de leurs pores.

Les polymères réticulés : auxquels est conférée une structure micro- ou nanoporeuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple échangeuse d'ions.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

◆ Micropores, mésopores et macropores

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

Les *micropores* dont le rayon est inférieur à 2 nm ;

Les *mésopores* dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;

Les *macropores* dont le rayon est supérieur à 50 nm.

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

Tableau 5. Répartition des pores d'un adsorbant

| Désignation | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|---|---|
| Micropores | < 2 | 0,2 – 0,6 | 400 – 900 |
| Mésopores | 2 – 50 | 0,02 – 0,1 | 20 – 70 |
| Macropores | > 50 | 0,2 – 0,8 | 0,5 - 2 |

◆ La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 5).

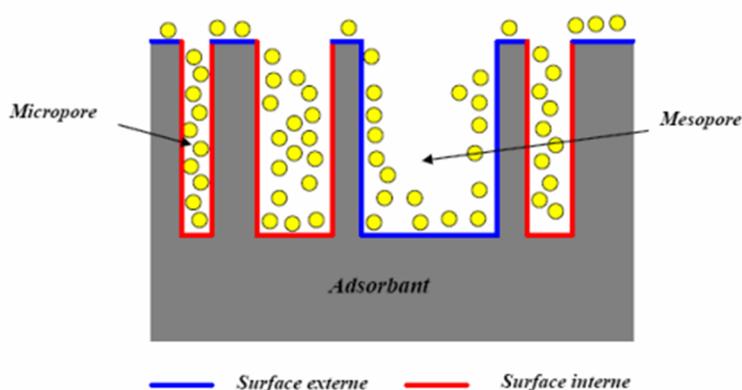


Figure 5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m.g⁻¹ environ. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote.

II.2. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure 6).

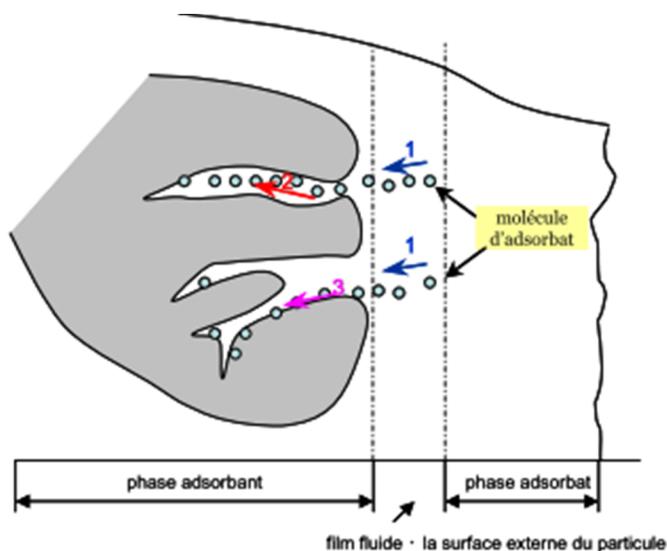


Figure 6 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

II.2.a. Transfert de masse externe (diffusion externe)

correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

II.2.b. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Correspond au transfert qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- ✓ diffusion moléculaire ;
- ✓ diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- ✓ écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

II.2.c. Diffusion de surface

pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

II.3. Adsorption Dynamique

Dans l'industrie, l'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus répandue due au fait d'un meilleur contrôle des paramètres opérationnels, tels que le débit d'effluent à traiter, et de la régénération des lits après leur saturation. L'effluent à traiter traverse à co-courant ou à contre-courant un lit d'adsorbant. La longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé est appelée longueur critique. Cette grandeur définit la zone d'adsorption. A son extrémité le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant. Le ratio de la masse adsorbée sur la masse d'adsorbant définit la capacité dynamique d'adsorption. Lorsque le front d'adsorption arrive à l'extrémité du lit, le composé se retrouve en aval. Le seuil de claquage, appelé aussi la rupture, est atteint.

II.3.a. Courbe de percée

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} alimenté en continu par une solution de concentration C_0 . L'examen

d'une courbe de percée permet de mettre en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure 7) :

- le temps de percée t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

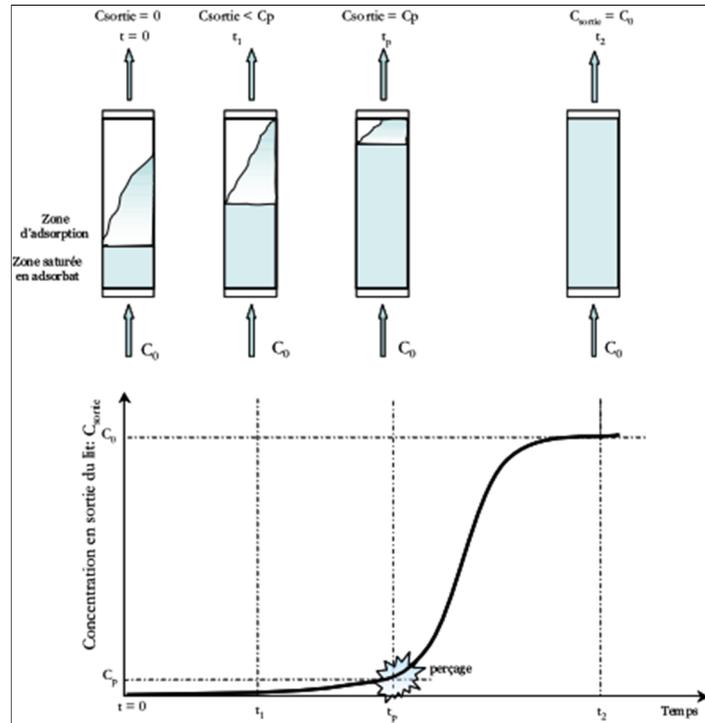


Figure 7 Courbe de percée pour un lit fixe (breakthrough curve)

C_{sortie} concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ;

C_p - concentration de sortie maximale tolérée (percée)

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percée est vertical.

II.3.b. Modélisation de procédés d'adsorption

La performance des colonnes d'adsorption sur lit fixe d'un adsorbant est généralement décrite au travers de courbes de percée. L'apparition du temps de percée ainsi que la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour

prédire la durée de vie d'un filtre et donc prévoir son remplacement ou sa régénération afin qu'il présente toujours la même efficacité de rétention vis-à-vis des molécules à éliminer. Le dimensionnement et l'amélioration des performances de ces adsorbants nécessitent de pouvoir prédire ces courbes de percée en fonction de divers paramètres clés du système.

Pour cela, de nombreux modèles plus ou moins complexes, fondés sur la résolution simultanée d'équations décrivant les différents aspects de la cinétique d'adsorption, existent dans la littérature. Les plus simples d'entre eux (modèle d'Adams Bohart) ne prennent pas en compte tous les phénomènes physiques liés à l'adsorption. Des modèles plus sophistiqués ont été élaborés afin de rendre compte de l'ensemble des phénomènes que sont le transport extra et intra granulaire (intervention d'un coefficient de transfert de masse externe liquide-solide et d'un coefficient de diffusion intra particulaire), les équilibres isothermes, et la compétition éventuelle entre divers composants en présence.

◆ **Modèle de Bohart et Adams**

L'étude de l'adsorption a débuté par celle des gaz sur des solides que ce soit par **BOHART et ADAMS** (1920), **LANGMUIR** (1915), ou **FREUNDLICH** (1906). La modélisation conçue par ces auteurs était également prévue pour des gaz et elle a été transposée par la suite à l'état liquide en remplaçant tout simplement les termes en pression par des termes de concentration.

Pour rendre compte de l'adsorption en régime dynamique du chlore gazeux sur charbon actif, Bohart et Adams [18] établissent des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dx d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle du charbon en fonction du temps (da/dt) est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption.

$$\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right) = -kaC \quad \text{eq.(1)}$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du filtre diminue selon:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) = -\frac{k}{u} aC \quad \text{eq (2)}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles conduit à l'équation suivante:

$$\ln \left(\frac{C N_0}{C_0 a} \right) = k C_0 t - k N_0 \frac{Z}{u} \quad \text{eq (3)}$$

L'équation (3) n'est pas utilisable directement du fait du terme a (capacité d'adsorption résiduelle du charbon) qui n'est pas connue. Au début de la courbe de fuite lorsque $C \ll C_0$, On peut considérer que : $a = N_0$ et l'on a

$$\ln \frac{C}{C_0} = k C_0 t - k N_0 \frac{Z}{u} \quad \text{eq (4)}$$

En portant $\ln C/C_0 = f(t)$, la partie linéaire de la courbe est utilisable pour déterminer la constante de vitesse k et sa capacité d'adsorption N_0 . En reportant ces valeurs dans

l'équation (4), on obtient:

$$C = C_0 e^{k C_0 t - k N_0 \frac{Z}{u}} \quad \text{eq.(5)}$$

◆ **Modèle de Thomas**

Le modèle de Thomas(1944) est l'un des modèles les plus généraux, et les très utilisés. Il a été aussi utilisé pour la biosorption des composés organiques, inorganiques et les métaux lourds.

Il est applicable aux systèmes dont le débit est constant, le processus d'adsorption correspond à l'isotherme de Langmuir, et la cinétique est d'ordre 2, et en supposant qu'il n'y a pas de dispersion axiale :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{th} \cdot Q_0 \cdot M}{D} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{eq(6)}$$

Cette équation permet de déterminer la constante de Thomas K_{th} et la capacité d'adsorption maximale du soluté sur l'adsorbant.

◆ **Modèle de Yoon-Nelson (1984) [19]**

Yoon et Nelson (1984) ont développé un modèle relativement simple pour un système à un seul composant. Si A est la fraction de soluté adsorbée sur le lit, et P est la fraction de soluté qui reste encore dans l'effluent, le taux d'adsorption peut être exprimé comme

$$-\frac{dA}{dt} = k_{YN} \cdot (t - \tau) \quad \text{eq (7)}$$

En remplaçant $P = 1 - A$, et si $A = 0.5$ au temps τ , l'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln\left(\frac{c}{c_0 - c}\right) = k_{YN} \cdot (t - \tau) \quad \text{eq(8) où } \tau \text{ est temps quand } C/ C_0 = 0,5$$

De la relation linéaire de $\ln [c / (c_0 - c)]$ avec le temps t , la constante du modèle K_{YN} est déterminée pour une hauteur de lit donnée, un débit et une concentration initiale d'adsorbat donnés. L'équation précédente peut être écrite comme:

$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} \ln \left(\frac{c}{c_0 - c} \right) \quad \text{eq(9)}$$

Ainsi, on peut déterminer le temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Le modèle de Nelson et Yoon est non seulement est moins compliqué que les autres modèles, mais aussi ne nécessite pas de données détaillées sur les caractéristiques de l'adsorbat, le type d'adsorbant, et les propriétés physiques du lit d'adsorption.

- **Modèle de WOLBORSKA**

Wolborska (1989) a pris en considération le transfert externe et la diffusion axiale. Ainsi le phénomène d'adsorption subit à l'équation générale de transfert de masse suivante:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) + u \left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) + \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) \quad \text{eq(10)}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right) = -v \left(\frac{\partial N}{\partial Z}\right) = \beta (C - C_i) \quad \text{eq (11)}$$

$$v = \frac{u C_0}{N_0 + C_0} \quad \text{eq (12)}$$

L'auteur, après quelques approximations ($C_i \ll C$, $v \ll u$, $N_0 \gg C_0$, $D \rightarrow \infty$ quand $t \rightarrow 0$, arrive à:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{u} \quad \text{(eq 13) Avec} \quad \beta_a = \frac{u^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{u^2}} - 1 \right) \quad \text{eq (14)}$$

Dans cette relation (13), la représentation de $\ln C/C_0$ en fonction du temps est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à la détermination du coefficient cinétique de Transfert de masse β_a et de la capacité d'adsorption N_0 . Si on fait varier le débit, on a accès à N_0 et au coefficient de diffusion axial D . On peut également calculer la vitesse de déplacement du front d'adsorption v_0 à partir de (l'équation (12)). La détermination de β_a et N_0 ce fait a partir des points linaires (dont $C_i \ll C$)

Chapitre 3

Luffa cylindrica

III.1. Introduction

La mise en œuvre de procédés de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour l'environnement. Les pays industrialisés sont dotés d'installations de traitement des eaux sophistiquées, dont la construction, l'exploitation, l'entretien et le renouvellement génèrent des coûts élevés. A l'inverse, la plupart des pays en développement (PED) accusent un retard énorme dans ce domaine. En effet, les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux. L'adsorption, notent, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Cette technique est également très utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques.

Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement d'eaux, sont chers, et leur système de régénération est coûteux. Par conséquent, ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle aux pays en développement. Ainsi, au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important thème de recherche : les chercheurs ont pensé que la biomasse (Algues et cellules bactériennes) et les déchets d'agriculture (tels que des feuilles, des fibres, des pelures de fruits, etc) et de l'industrie peuvent offrir une source de charbon actif moins onéreuse et renouvelable [20], et peuvent également être utilisés comme adsorbants [21]. Al-Asheh et Duvnjak (1997) ont investigué le pouvoir sorbant de l'écorce de pin vis-à-vis des métaux lourds; Fiol et al. (2006) ont évalué la capacité des noyaux d'olive pour l'adsorption d'ions métalliques. De nombreux travaux ont également porté sur l'utilisation de biosorbants pour le traitement d'effluents colorants : les régimes de dattes (Nassar, 1999), la sciure de bois et la pulpe de betterave (Bousher et al., 1997), Les résultats de ces recherches et tant d'autres tendent à positionner les biosorbants en tant que substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux pour le traitement des eaux usées, en particulier dans le contexte des pays en développement.

Dans notre étude, nous proposons d'utiliser le *luffa cylindrica* un bio-adsorbant, très intéressant présentant de nombreux avantages.

III.2. Description du luffa

Luffa ou Loofah (de l'arabe لوف) aussi appelé courge éponge ou éponge végétale, est une plante herbacée de la famille des Cucurbitacées. Ce sont des plantes grimpantes,

tropicales et sous-tropicales, à feuilles lobées, à fleurs femelles jaunes, produisant des fruits dont la forme rappelle quelque peu celle des courgettes [22].

Le nombre d'espèces de Luffa varie de 5 à 7. Seules deux espèces : *L. cylindrica* (également nommée *L. roem Syn* et *L. egyptiaca Mill*) et *L. acutangula* sont domestiquées. Les principaux pays producteurs de Luffa sont la Chine, la Corée, l'Inde, le Japon et l'Amérique centrale [22].

Le *Luffa cylindrica* donne un fruit de forme cylindrique légèrement anguleuse, droite et recourbée et de taille très variable, 40 à 90cm de long sur 10 à 40 cm de large.

Le fruit est un matériau ligno-cellulosique, composé de 60% de cellulose, de 30% d'hémicellulose et de 10% de lignine [23] qui forme un réseau fibro-vasculaire caractérisé par une structure micro-cellulaire avec des micro-canaux rendant le système poreux multimodal hiérarchique.

III.3. Utilisations :

Les fruits de *Luffa cylindrica* sont consommés comme légume en Asie et en Afrique. Mais ils sont généralement utilisés dans divers domaines [24]: comme éponges de bain, pour le nettoyage des sols et des voitures. En outre les fibres de luffa sont aussi employées dans la fabrication de divers autres articles surtout les semelles de chaussures.

Grâce à leur caractère non abrasif, combustible, non toxique, à leur faible densité, faible coût et leurs propriétés biodégradables, dans la fabrication des composants des amortisseurs, en tant que revêtements d'insonorisation, dans la fabrication des matériaux d'emballage, dans cette dernière application, le luffa a un double avantage par rapport au polystyrène : il est biodégradable donc non polluant et comprimable.

Dans le domaine de la recherche scientifique, à travers le monde, *L. cylindrica* a été utilisé dans de nombreuses expériences comme matrice de support pour l'immobilisation des micro-organismes [24]:

- support des cellules de levure pour la production d'éthanol à partir du saccharose et de la mélasse.

- support pour la formation d'un biofilm pour la bio-oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) présent dans les eaux usées industrielles

- support pour le développement du biofilm des micro-organismes capables de métaboliser les composés organiques et inorganiques adsorbés sur le luffa, en particulier ceux responsables de la nitrification [25] (dont l'efficacité est de 82 à 95%).

le luffa cylindrica agit dans ces expériences comme le support le plus approprié car très poreux, résistant aux variations d'autoclavage, du pH et de la température [26].

Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'utiliser le charbon actif produit à partir de *L. cylindrica* dans le **traitement des eaux usées** [20], ou bien de le remplacer par *L. cylindrica* pour :

- l'élimination des métaux lourds [27-29]
- l'adsorption du phénol [30]
- la dégradation des composés organiques.
- l'élimination des colorants utilisés dans l'industrie textile et papetière (travaux de: Altınışık et al. 2010 [31], Demir et al. 2008 [32]).

Le but de notre recherche est d'étudier l'efficacité de *L. cylindrica* utilisée comme bio-adsorbant dans le traitement des effluents pharmaceutiques chargés en oxytétracycline (antibiotique micropolluant).

III.4. Morphologie :

Demir et al. (2008) [32] ont observé la surface et la section transversale des fibres de *L. cylindrica* au microscope électronique à balayage (SEM) Comme le montre la Fig. 8b, les fibres du luffa comprennent de petits canaux vides ayant 1 à 10 μm de diamètre. La surface spécifique BET est ainsi déterminée ($123 \text{ m}^2/\text{g}$)

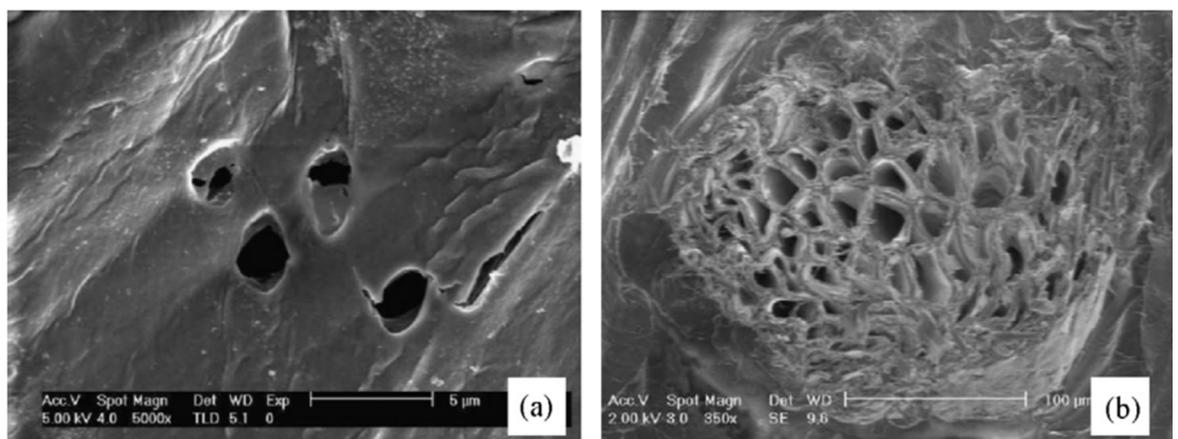


Figure 8 SEM image de (a) surface de *L. cylindrica* traité par NaOH (0,1N) et (b) section transversale de ses fibres traitées [32]

Cela nous montre la nature extrêmement poreuse des LCF qui offre une grande surface pour adsorber les contaminants. L'adsorption a lieu en raison de la force d'attraction entre les molécules des contaminants de l'eau et les molécules de la grande surface de LCF.

III.5. Composition chimique de *L. cylindrica* :

Les travaux de Satyanarayan et al. 2007, Tranobe et al. 2005, et Hanini et al. 2003 spécifient que *L. cylindrica* est composée de α -cellulose (60- 63 % en poids) Hémicellulose (19.4-22%) et Lignine (10.6-11.2 %)

Le tableau 6 récapitule les pourcentages en masse des éléments constitutifs obtenu pour un échantillon de *Luffa cylindrica* [30]

Tableau 6 composition chimique de *luffa cylindrica*

| | %C | %H | %N | %O | autres |
|---------------|------|------|------|------|--------|
| paroi interne | 49.5 | 8.18 | 2.97 | 36.1 | 3.25 |
| paroi extene | 46.5 | 7.72 | 3.78 | 37.6 | 4.40 |
| Liaison | 59.6 | 8.09 | 2.96 | 26.5 | 2.85 |
| Cœur | 66.1 | 6.75 | 5.03 | 21.3 | 0.82 |

III.6. Propriétés chimiques

Hanini et al. (2003) [30] ont trouvé les deux résultats suivants:

- Action des acides: l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique concentrés détruisent les LCF à température ambiante.
- Action des oxydants: les faibles concentrations des oxydants (eau de javel, peroxyde d'hydrogène) éliminent les colorants présents dans les fibres de luffa, sont utilisés pour leur blanchissement.

III.7. Régénération :

Il n'y a pas beaucoup de travaux qui étudient la régénération de *L. cylindrica*. LAIDANI et al. [27] ont étudié la faisabilité de régénérer LCF chargées en cuivre par l'acide chloridrique (HCl, pH 1,5). Cependant, le volume d'acide contaminé généré est supérieur au volume des eaux usées traitées désorbées, le taux de régénération est de l'ordre de 30%, un cycle d'adsorption et de désorption fait perdre 30% de la capacité d'adsorption initiale. Ces résultats confirment donc l'inutilité de la Régénération de LCF.

PARTIE

EXPERIMENTALE

Chapitre I

PRÉPARATION

ET

CARACTÉRISATION

DES FIBRES DE

L. CYLINDRICA

I.1. Préparation de l'adsorbant

L'objectif de la préparation des fibres de *L.Cylindrica* est d'**améliorer** leur **capacité adsorptionnelle** par l'élimination des impuretés et des matières non cellulosiques (cires, pectines, colorants naturels,..), l'acquisition d'une meilleure structure interfaciale et une très grande porosité interne, et par conséquent une **surface spécifique importante**. Le luffa utilisé est l'éponge végétale originaire d'Égypte (espèce : *Luffa aegyptiaca*). L'éponge est d'abord coupée en plusieurs morceaux puis débarrassée des graines. Le traitement des fibres comprend :

I.1.a. Lavage à l'eau

Le trempage des morceaux dans l'eau distillée portée à ébullition pendant 30 min, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un séchage à l'étuve à 150°C durant 24h. Ce lavage à l'eau permet de débarrasser des fragments de cordons lâchés

I.1.b. Traitement chimique

◆ Traitement par la soude

Ces morceaux sont placés dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (12%) pendant 15 min, l'opération est répétée trois fois. Ils sont ensuite lavés de nouveau avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète de la solution alcaline, et séchés encore une à l'étuve à 105°C fois durant 24h. Le traitement à la soude permet de transformer et de solubiliser les matières non cellulosiques.

Notons que le traitement alcalin **réduit la rétention d'eau** des LCF et **enlève leurs composés gommeux et cireux**. L'hémicellulose a une faible résistance chimique, elle est facilement hydrolysée par les alcalins, elle se dissout alors en solution.

La topographie de la surface des fibres traitées montre la formation des rayures grâce à la suppression de la lignine et l'hémicellulose [33]. Cette caractéristique **renforce l'adhérence** entre les fibres et la matrice ce qui améliore la surface du *Luffa Cylindrica* [29] (Ghali et al. 2009).

◆ Traitement par l'eau de javel

Les LCF traitées sont blanchies par à l'eau de Javel à 12% pendant 90 minutes à température ambiante, rincées à l'eau distillée plusieurs fois puis séchées à l'étuve à 105°C pendant 24h. Les fibres jaunâtres de luffa alors au blanc clair.

Le blanchissement à l'eau de Javel **fait dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels** ainsi que les impuretés, ce qui engendre la **création d'une**

microporosité interne et une rugosité interfaciale supplémentaire [30]. Par conséquent, ces sites libres sont plus accessibles et la surface spécifique devient plus importante.

I.1.c. Broyage

Le broyage mécanique des LCF a pour but **d'améliorer leur pouvoir adsorbant**: Cette opération cause une diminution de la taille des fibres, une délamination des murs, et augmente la flexibilité des LCF, Ce qui implique également une formation de nouvelles fermetures dans la structure fibreuse (formation de petits pores) et une réduction de la porosité externe [30]. Ainsi, selon Cherifi et al.2009, la capacité sorptionnelle des LCF est améliorée par environ 30% après le broyage.

Mais le **broyage** des LCF est une **tâche très fastidieuse**, en fait, les fibres de luffa sont très **rigides** et doivent leurs propriétés mécaniques à leur structure composite [34].

Ainsi, selon Ghali L. et al, 2009, le traitement chimique par NaOH améliore les propriétés mécaniques des fibres de luffa (adhérence interfaciale, résistance à la traction, élasticité) [33].

Par conséquent, ni le broyeur à bille, ni à couteaux nous a donné une poudre de luffa, mais plutôt les morceaux de luffa se colmatent. Nous avons donc pensé à utiliser un **moulin à café** dans l'absence d'un broyeur à lames pouvant servir à produire une poudre d'adsorbant.

Mais l'inefficacité du moulin à café nous a amené à couper les morceaux de luffa **manuellement** en tous petits morceaux, puis en petites fibres par les **ciseaux**, ensuite par le moulin, puis par les ciseaux..etc, l'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à produire une bonne quantité d'adsorbant sous forme de grains.

I.1.d. Tamisage

Le tamisage a été effectué au département de génie minier de l'ENP en utilisant une tamiseuse automatique de marque Retsch, L'opération consiste à classer par taille les grains de l'adsorbant broyé au moyen d'une série de tamis en plusieurs **classes granulaires** (250, 315, 400,500 et 630 μm) de tailles décroissantes.

La quantité à tamiser est choisie selon la surface des tamis, et la durée est déterminée selon le nombre de tamis utilisés (5minutes/ tamis).

I.1.e. Lavage à l'eau distillée

Après le broyage manuel et l'analyse granulométrique, nous avons relavé les différentes classes d'adsorbants afin d'éliminer les impuretés, ceci est réalisé en mode continu dans la colonne pendant 12 heures.

I.1.f. Traitement thermique

Il consiste au séchage de la poudre d'adsorbant à l'étuve pendant 24h à 105°C avant d'être utilisée pour les différentes analyses et les caractérisations. Le traitement thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la **libération de surfaces actives occupées par l'eau** déjà absorbée et fixée entre les feuillets des LCF. L'adsorbant (LCF préparés) est conservé dans le dessiccateur à l'abri de la poussière et de l'humidité de l'air.

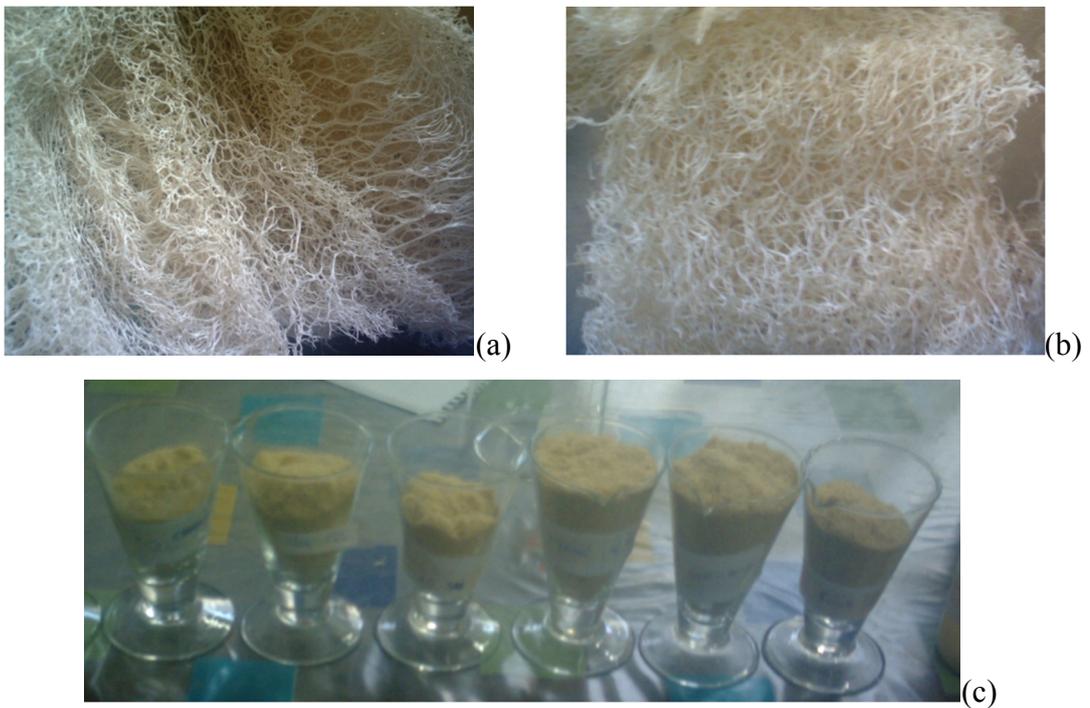


Figure 9 *Luffa cylindrica*: (a) brute, (b) après traitement, (c) différentes classes après broyage

I.2. Caractérisation de l'adsorbant

I.2.a. Analyse granulométrique

La composition granulométrique influence de façon primordiale les propriétés liées à la teneur en eau et aux mouvements de celle-ci, (compacité, force de pénétration, capacité de rétention, perméabilité,...). Elle influence aussi la surface d'échange solide-liquide et donc la capacité d'adsorption du matériau

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

Tableau 7. Résultat de l'analyse granulométrique

| Classe (µm) | ≤250 | 250-315 | 315-400 | 400-500 | 500-630 | > 630 |
|-------------|------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Masse(g) | 62 | 47,6 | 46.1 | 42.4 | 25.8 | 3.5 |

I.2.b. Granulométrie

Pour nos essais d'adsorption, nous avons choisi d'utiliser la fraction de luffa correspond aux classes entre 250 à 630µm dans nos essais d'adsorption, Ces fractions granulométriques ont été sélectionnées en vue de prévenir les contraintes dues aux particules de tailles inférieures à 250µm qui ont tendance à s'agglomérer au contact de l'eau provoquant ainsi un colmatage de la colonne..

I.2.c. Diamètre moyen

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

$$d = d[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2} \quad \text{eq(15)}$$

avec n_i le nombre de particule de la i ème classe granulométrique

d_i le diamètre moyen de la i ème classe granulométrique

k le nombre de classes granulométriques

Ce diamètre permet de comparer les effets de volume (inertiel) aux effets de surface. Physiquement, il représente le diamètre de la particule qui a le même rapport surface/volume que celui développé par l'ensemble des particules de la distribution.

Pour une analyse en masse comme le tamisage, les données obtenues sont les m_i (masse de particules retenue dans chaque classe) et dans ce cas il est pratique d'écrire la formule

précédente comme suit, sachant que : $m_i = n_i * d_i^3$, $d = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k \frac{m_i}{d_i}}$ eq(16)

Comme nous n'avons utilisé dans nos essais que la fraction de luffa correspond aux classes de 250 à 630 μm le diamètre moyen des particules d'adsorbant utilisé est : **d= 370 μm**

1.1.a. Humidité

C'est le rapport exprimé en %, du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du solide sec. Ce dernier a été déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, il est calculé par la relation suivante :

$$h \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad \text{eq(17)}$$

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 %**

1.1.b. masse volumique apparente

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

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V} \quad \text{eq(18)}$$

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/cm³**

1.1.c. 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 de 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/cm³.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 :

$$\rho_r = m_0 / [V - V_m] = m_0 / [V_0 - m_m / \rho_e] \quad \text{eq(19)}$$

Avec :

ρ_r : masse volumique réelle.

m_0 : masse du luffa qui occupe le volume V dans un pycnomètre de 5ml.

m_e : masse du méthanol remplissant le pycnomètre de 5 ml en présence du luffa.

ρ_e : masse volumique du méthanol égale 0.792g/cm³.

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/cm³

1.1.d. 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 externe (ϵ_e), nous avons rempli une éprouvette de 50mL avec un jusqu'à un volume V_1 correspondant à une masse m_1 de Luffa sèche, puis nous avons ajouté du méthanol jusqu'à un volume V_T correspondant à une masse m_2 . La porosité se calcul de la manière suivante :

$$\left| \epsilon = \frac{V_{vide}}{V_{matériau}} = \frac{V_1 - (V_T - V_m)}{V_1} = 1 - \frac{V_T - \frac{m_2 - m_1}{\rho_m}}{V_1} \right. \quad \text{eq(20)}$$

Avec :

V_1 : volume du solide en cm³;

V_T : volume total en cm³ ;

V_m : volume du méthanol en cm³ ;

ρ_m : masse volumique du méthanol en g/cm³.

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

Donc : $\epsilon = 0.803$

Chapitre 2

Matériel

et

Méthodes

II.1. Introduction

Le présent travail est une contribution à l'étude de l'adsorption en mode dynamique d'un polluant pharmaceutique modèle (l'oxytétracycline) sur l'adsorbant végétal LCF traité. Cette étude a été réalisée au niveau du Laboratoire de Catalyse du Département Génie Chimique de l'ENP.

L'objectif étant dans un premier temps de vérifier la faisabilité d'une telle opération puis de déterminer les paramètres pouvant influencer ce mode d'adsorption. Pour ce Projet de Fin d'Études, trois paramètres ont été retenus : la hauteur du lit de particules, la concentration initiale en polluant et le débit d'effluent qui traverse le lit de particules.

Les profils des courbes de percée ont été analysés afin de mettre en évidence l'influence des paramètres considérés sur les capacités d'adsorption du LCF et des modèles mathématiques préétablis ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption.

II.2. Montage Expérimental

Les essais d'adsorption en mode dynamique ont été réalisés à température ambiante dans un lit fixe à courant ascendant.

Une photo du dispositif expérimental employé est donnée par la figure suivante

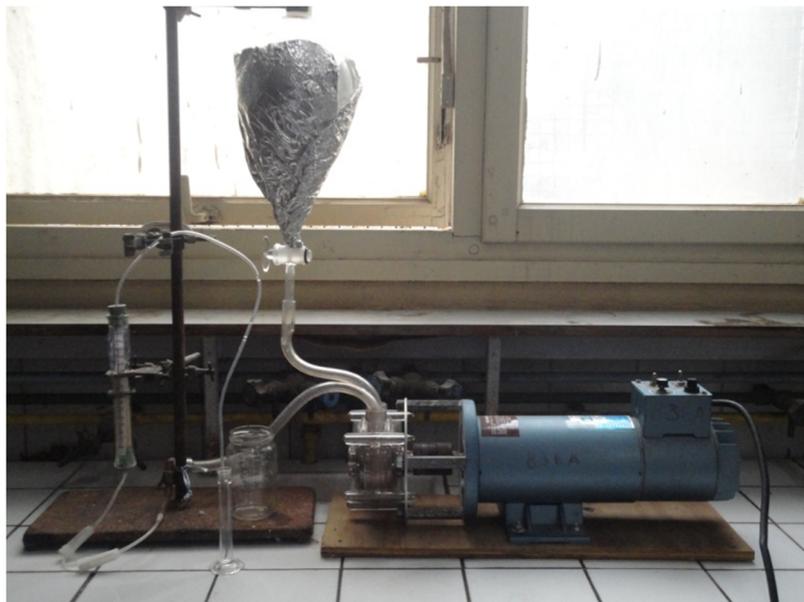


Figure 10. Montage expérimental

Le dispositif expérimental employé présenté ci-dessous, est constitué d'

- (1) Un réservoir d'alimentation.
- (2) Une pompe d'alimentation qui permet de fixer un débit de circulation à travers le lit.
- (3) vannes installées en amont de la colonne permettant de réguler le débit.
- (4) Un support de lit en billes de verre au fond de la colonne
- (5) L'adsorbant utilisé : LCF de granulométrie de 250 et 630 μm .
- (6) Une colonne en verre de 20 cm de hauteur et de 1.7cm de diamètre.
- (7) Un filtre pour retenir l'adsorbant au niveau de la colonne.
- (8) Un réservoir de récupération

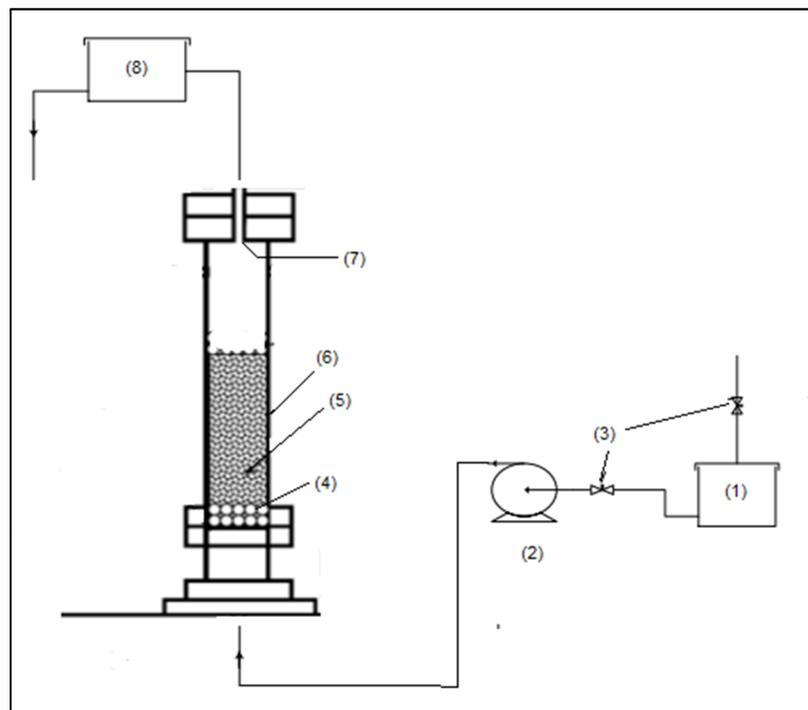


Figure 11. Schéma du dispositif expérimental

II.3. Manipulation et conditions opératoires

Les solutions d'effluent à traiter sont préparées par la dissolution d'une gélule d'antibiotique (250g) dans 1L d'eau distillée, puis diluée encore de façon à obtenir la concentration désirée (20, 30, et 50mg/l). Le pH initial de ces solutions est compris entre 6,7 et-6,8. Il faut noter que les solutions ainsi préparées sont conservées à température ambiante (de 23°C) dans des flacons sombres à l'abri de la lumière, et toutes les expériences les vingt quatre heures qui suivent la préparation des solutions.

Pour chaque nouvelle expérience, le réservoir d'alimentation est rempli de produit, fermé et recouvert d'une feuille de papier aluminium. Après avoir rempli la colonne avec une masse d'adsorbant égale à 5g, la hauteur du lit est fixée, le filtre est placé et la colonne refermée. Le robinet d'alimentation est alors ouvert, la pompe est mise en marche et le débit d'alimentation est réglé. La solution d'effluent commence alors à traverser le lit fixe : le processus d'adsorption est donc démarré.

La solution traitée est recueillie à la sortie de la colonne, des prélèvements de 10ml sont faits à des intervalles de temps réguliers, le temps initial correspond au premier prélèvement de la solution en sortie de la colonne.

Les tableaux suivants regroupent les caractéristiques de la colonne et les différentes conditions opératoires pour les essais d'adsorption en mode dynamique

Tableau 8. caractéristiques de la colonne d'adsorbant

| | | |
|--------------------------|-------------------------|---|
| Mode d'écoulement | Ascendant | |
| Colonne | Diamètre interne 1.7c m | Hauteur 20 cm |
| Adsorbant | Masse 5g | Diamètre des particules 250-630 μm |

Tableau 9. les paramètres opérationnels de l'expérience

| | | | |
|---|------------|------------|------------|
| Hauteur du lit | H1=6.8 cm | H2= 9.8 cm | H3=13.8 cm |
| Debit | Q1=0.3 L/h | | Q2=0.6 L/h |
| Concentration initiale dans l'effluent (pH_i=6.7- 6.8) | C1=20 mg/L | C2=30 mg/L | C3=50 mg/L |

Rappelons que la variation de la hauteur du lit pour une même masse d'adsorbant correspond à faire varier la porosité du lit. Cette dernière dépend de l'entassement et du compactage des particules lors du remplissage de la colonne. Ainsi, la hauteur (H1) est obtenue par un très bon tassement, la deuxième (H2) par un tassement moyen, et la dernière (H3) sans aucun tassement. Cela permettra d'étudier l'effet de la porosité du lit sur l'adsorption du polluant.

Les échantillons recueillis sont immédiatement analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU.

II.4. Méthode d'analyse [35]

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, les méthodes spectrométriques et chromatographiques sont les plus utilisées du fait de leur large domaine d'application. Lors de cette étude, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/Visible pour détecter et quantifier l'antibiotique dans l'effluent. Les mesures ont été réalisées au niveau du département Environnement de l'ENP.

Le choix de cette méthode est lié à la sensibilité recherchée et à la disponibilité de l'appareil. c'est aussi une méthode simple, rapide et reproductible ; et convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons.

II.4.a. Principe de la méthode

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

II.4.b. Spectrophotomètre UV/Visible

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

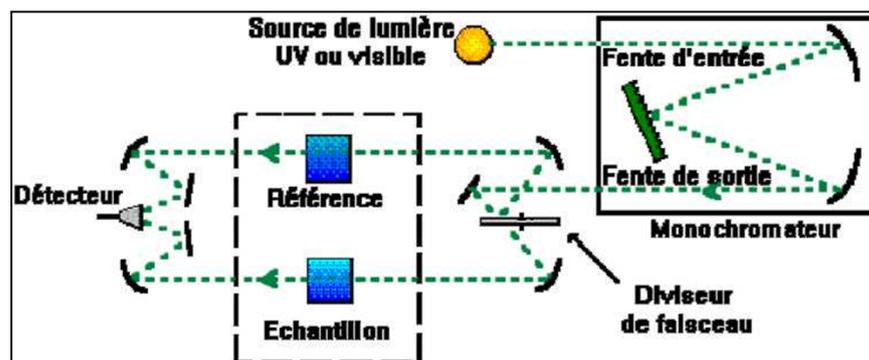


Figure 12. Schéma d'un spectrophotomètre

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

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

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

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

II.4.c. Loi de Beer-Lambert

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

$$DO = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot L \cdot C \quad \text{eq(21)}$$

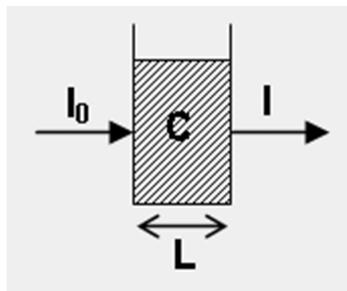


Figure 13 pincipe de mesure par spectrophotmère UV

I_0, I représentent les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde « λ » 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

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

La longueur d'onde de travail correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ_λ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La loi de Beer-Lambert, ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

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

II.4.d. Détermination des longueurs d'onde de travail

Premièrement, Nous avons déterminé les longueurs d'onde, pour les produits étudiés (Rovamycine et Oxytetracycline), qui correspondent à une densité optique maximale (pic d'absorbance dans l'UV). Ces pics sont obtenus en traçant les spectres UV des deux solutions ($C= 50\text{mg/l}$) par balayage spectral de 190 à 1100nm, et ceci après l'alignement de la ligne de base à zéro avec le solvant (eau distillée).

II.5. Établissement des courbes d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnage des composés modèles étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer une solution mère en faisant dissoudre une masse de 250 mg dans un litre d'eau distillée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions de concentrations connues.

Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour la longueur d'onde appropriée.

II.6. Établissement des courbes de percée

L'analyse des échantillons par spectrophotométrie UV-Visible permet de mesurer les absorbances (DO), et à l'aide de la droite d'étalonnage préétablie nous pouvons calculer les concentrations de l'antibiotique dans chaque échantillon prélevé.

Ces concentrations permettent de tracer les courbes de percée : le rapport entre la concentration à l'instant t et la concentration initiale en fonction du temps.

II.7. Détermination de la capacité d'adsorption [17]

Pour une éventuelle application industrielle, une fois le point de percée atteint, la colonne est mise hors service. C'est pour ça, on s'intéressera au point de percée correspond à l'élimination de 5% de la concentration initiale. Ce dernier est déduit directement à partir des courbes précédentes.

La performance de la colonne est décrite par le taux d'élimination du contaminant au temps de service de l'installation, ce dernier est le ratio de la quantité d'OTC réellement adsorbée au temps de percée (m_p) par rapport à la quantité totale injectée dans la colonne m_{totale} . Avec :

$$m_{totale} = C_0 V_p \quad \text{eq(22)}$$

$$m_p = \int_0^{t_p} C_{adsorbée} dV = D C_0 \int_0^{t_p} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) d t = D C_0 A \quad \text{eq(23)}$$

A représente l'air sur la courbe de percée

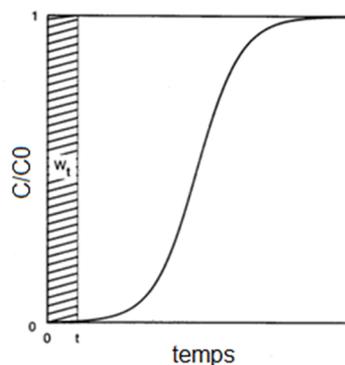


Figure 14. Détermination de l'air sur la courbe (A) au t_p

Le taux d'élimination au temps de percée est donc :

$$R\% = \frac{m_p}{m_{totale}} \quad \text{eq(24)}$$

La capacité d'adsorption utile est déterminée comme suit :

$$Q_p = \frac{m_p}{M_{adsorbant}} \quad \text{eq(25)}$$

Chapitre 3

Résultats

et

Discussion

Pour étudier l'adsorption de produits pharmaceutiques sur le *Luffa cylindrica*, nous avons choisi un antibiotique comme polluant modèle : la spiramycine, commercialisé en Algérie sous l'appellation de Rovamycine. Avec ce premier produit pharmaceutique, nous nous sommes heurtés à des problèmes de détection au spectrophotomètre UV-Visible. Nous avons donc choisi de nous intéresser à un autre antibiotique, l'Oxytétracycline, dont la détection a été possible.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats et les problèmes rencontrés avec la Rovamycine puis nous présenterons les résultats obtenus avec l'Oxytétracycline.

III.1. Essais d'adsorption de la Rovamycine

a) Le premier essai en mode batch a été réalisé pour étudier la faisabilité de l'adsorption de la Rovamycine sur le *Luffa cylindrica* et aussi de déterminer la cinétique du phénomène s'il a lieu. Ces essais ont été conduits, dans une batterie de 11 erlenmeyers, de la manière suivante :

Dans chaque erlenmeyer, une solution de 50 mL de Rovamycine (30 mg/L) est mise en contact avec 0,5g de *Luffa cylindrica* traitée. Les mélanges est agités à une vitesse de 500 tr/mn durant différents temps de contact ($t=5$ à 200 mn). A la fin de chaque période d'essai, les solutions sont filtrées et analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Les concentrations en Rovamycine sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage préétablie (Figure 15). Les résultats de ce premeir essai sont présentés dans le tableau10 :

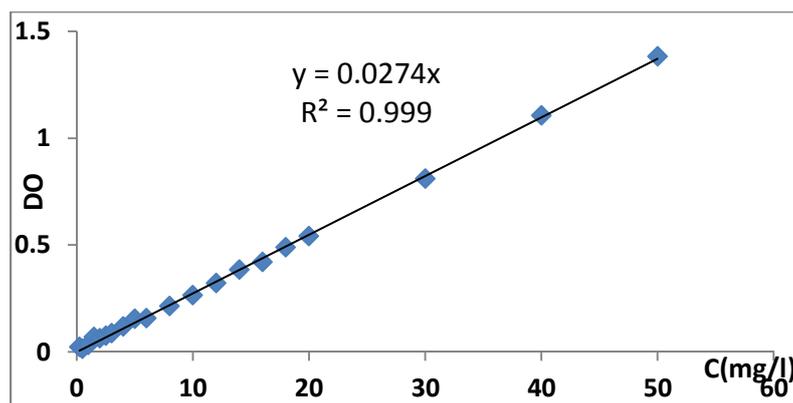


Figure 15. Courbe d'étalonnage de la rovamycine ($\lambda=232$ nm)

Tableau 10. Essai d'adsorption de rovamycine en mode Batch

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

La concentration de la Rovamycine dans les solutions traitées devrait diminuer au cours du temps pour se stabiliser à une valeur minimale. Par conséquent, la densité optique devrait elle aussi diminuée avec le temps de contact mais ce n'est pas le cas. En effet, nous observons du tableau (10) une augmentation de la densité optique puis une diminution puis une instabilité.

b) Nous avons également effectué un essai en mode dynamique afin de comparer et essayer de comprendre le problème rencontré en mode batch. Pour cet essai en mode dynamique, nous avons fixé la hauteur du lit à 6,8 cm (5g de *Luffa cylindrica*), le débit à 0,3L/h et la concentration initiale de la solution de Rovamycine à 30mg/L.

Les échantillons recueillis à des intervalles de temps réguliers sont analysés par UV-Visible, les résultats sont présentés dans le tableau (11).

Tableau 11. Essai d'adsorption de rovamycine en mode dynamique

| t(mn) | 0 | 5 | 13 | 16 | 20 | 24 | 28 | 37 | 47 | 57 | 70 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DO | 0.745 | 0.728 | 0.702 | 0.699 | 0.674 | 0.602 | 0.644 | 0.547 | 0.502 | 0.440 | 0.337 |

A partir du tableau (11), Nous constatons que la densité optique diminue. Alors que la concentration devrait être nulle au temps initial et augmenter avec le temps au fur et à mesure de la saturation du lit ce qui soulève un problème.

III.1.a. Identification du problème

Ces résultats inattendus nous ont amené à penser que nous sommes en présence d'un phénomène autre que l'adsorption. De plus, l'analyse spectrale du dernier échantillon donne un spectre contenant deux pics successifs à $\lambda = 203\text{nm}$ et 279nm , des longueurs différentes de celle de la Rovamycine.

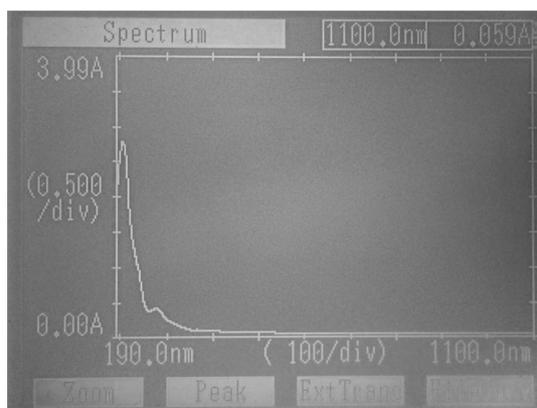


Figure 16. spectre d'un échantillon recueilli après 70 min de l'essai d'adsorption de rovamycine en mode dynamique

Ce spectre témoigne appuie l'hypothèse que l'adsorbant (LCF) largue des composés causant un problème d'interférence et gênant considérablement la détection de la Rovamycine.

c) Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué l'essai en batch suivant :

Une masse de 0,5g de Luffa est mise dans 50 ml d'eau distillée. Le mélange est agité à 500tr/mn pendant 45minutes.

L'analyse spectrale du filtrat récupéré illustre les pics apparus, et montre bien la présence de composés relargués par le Luffa.

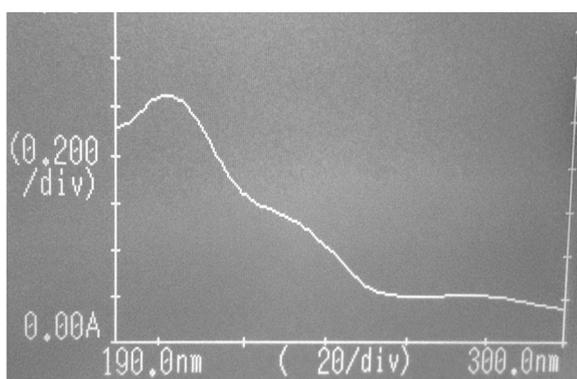


Figure 17. Spectre UV de l'eau distillée issue de luffa

d) Le filtrat récupéré (Luffa+eau) a été mélangé avec le même volume de Rovamycine (30mg/L). L'analyse par UV-Visible, montre que la Rovamycine est présente dans la solution sauf que le filtrat contient des composés qui absorbent dans le même domaine spectral (de 203 jusqu'à 300 nm) masquant ainsi le pic caractéristique de la Rovamycine et rendant sa détection et donc sa quantification impossible.

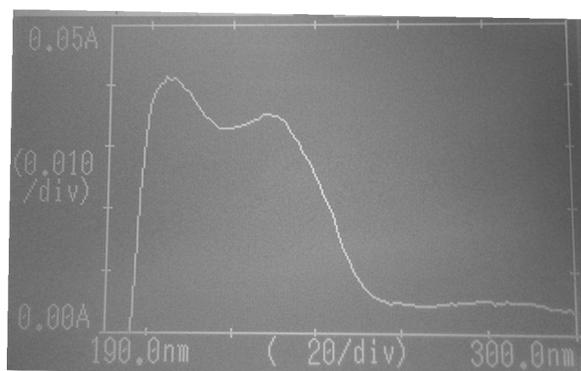


Figure 18. Spectre UV du mélange (eau distillée issue de luffa + solution de rovamycine)

e) Afin d'éliminer les constituants largués par le Luffa, nous avons procédé à un relavage plus poussé par trois rinçages du Luffa dans de l'eau chaude suivis d'un rinçage en continu (colonne) à l'eau distillée à débit faible pendant 8 heures.

L'eau récupérée en sortie de la colonne à la fin de ce dernier rinçage est analysée. Son spectre UV est exempt des deux pics apparus précédemment.

Le luffa ainsi rincé est séché dans l'étuve pendant 24 heures et réutilisé dans un nouvel essai d'adsorption en batch : Une masse de 0,5g de Luffa rincé est mise dans 50 ml d'une solution de Rovamycine à 30mg/L, sous une agitation de 500tr/mn pendant 30minutes.

L'analyse spectrale du filtrat récupéré montre que le problème d'interférence est encore présent, et confirme que les substances détectées précédemment sont des composés extraits de luffa qui est une matière végétale de structure et de composition complexe.

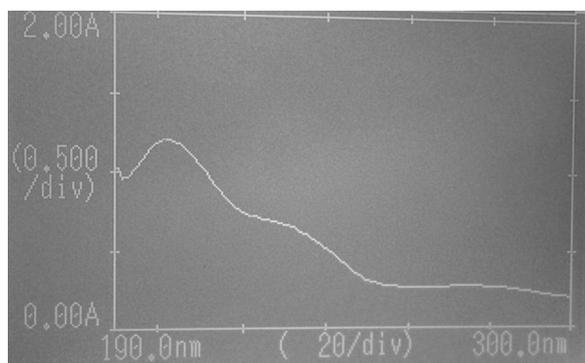


Figure 19. Spectre UV de la solution du dernier essai en batch (luffa rincée)

Ce problème d'interférence est très rencontré dans les analyses qualitatives et quantitatives par spectrophotométrie UV-Visible devenue dans ce cas une méthode non fiable

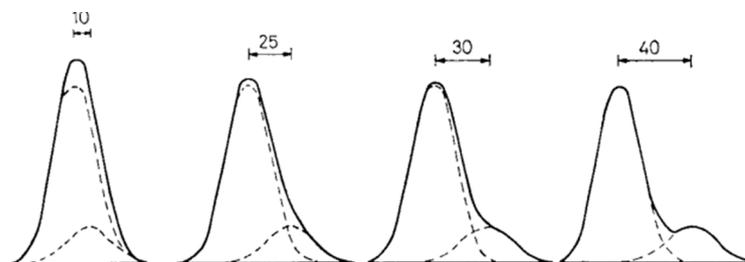


Figure 20. Interférence et phénomène de masquage en analyse UV-visible

L'interférence rend les signaux d'absorbance incorrectes, ce qui peut amener à des conclusions incertaines voire erronées sur la présence du contaminant dans l'eau, la mesure directe de l'absorbance due au seul composé est donc impossible [36].

III.1.b.Solution du problème

La solution recommandée pour confronter ce problème est d'utiliser la chromatographie liquide pour séparer les substrats qui interfèrent lors de l'analyse [36]. Cette technique n'étant pas disponible, nous avons pensé changer le polluant pharmaceutique modèle pour un autre ayant un pic d'absorbance situé dans une région libre de toute interférence avec la matrice analysée (Luffa).

La recherche bibliographique [37] indique parmi différents antibiotiques, l'Oxytétracycline (OTC) présente une absorbance large dans l'UV-Visible, son spectre possède 2 maxima à $\lambda = 275\text{nm}$ et à $\lambda = 354\text{nm}$. De plus, l'OTC, très utilisé dans la médecine humaine et vétérinaire, est produit au niveau du complexe SAIDAL – filiale Antibiotical de Médea ainsi la contribution à son élimination des eaux usées pharmaceutiques s'avère être un sujet très intéressant.

Nous avons donc retenu l'OTC comme effluent pharmaceutique modèle pour la poursuite de cette étude en mode dynamique. La quantification de l'OTC sera réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda = 354\text{nm}$.

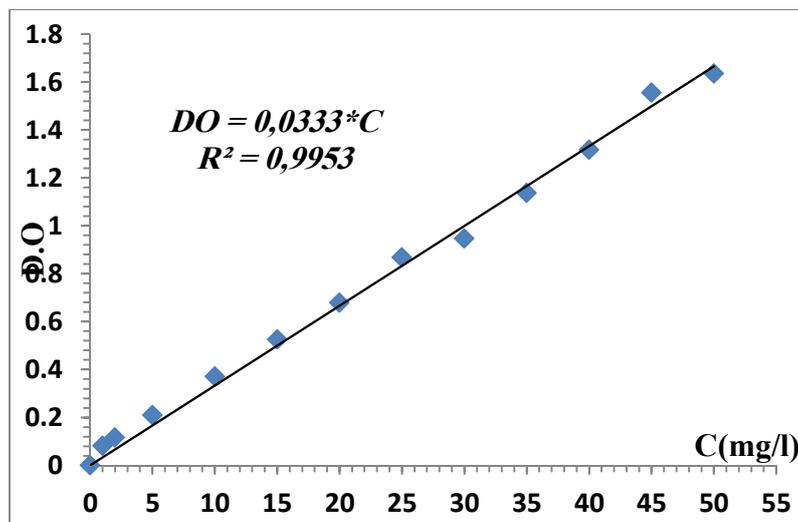


Figure 21. Courbe d'étalonnage de l'Oxytétracycline

III.2. Essais d'adsorption d'Oxytetracycline

III.2.a. Étude de l'influence de la porosité du lit

Pour étudier l'influence de la porosité du lit, nous avons fait varier la hauteur du lit tout en gardant la masse d'adsorbant constante (5g). Les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Hauteur de lit H = 6.8 ; 9.8 ; 13.8 cm.
- Concentration d'OTC dans la solution à traiter $C_0 = 30$ mg/l.
- Débit d'alimentation D = 0.3 l/h.
- pH de la solution à traiter pH = 6,8.
- Quantité de luffa utilisée M = 5 g.
- Température T = 25C°.

a) Les courbes de percée de ces expériences sont tracées ci-dessous :

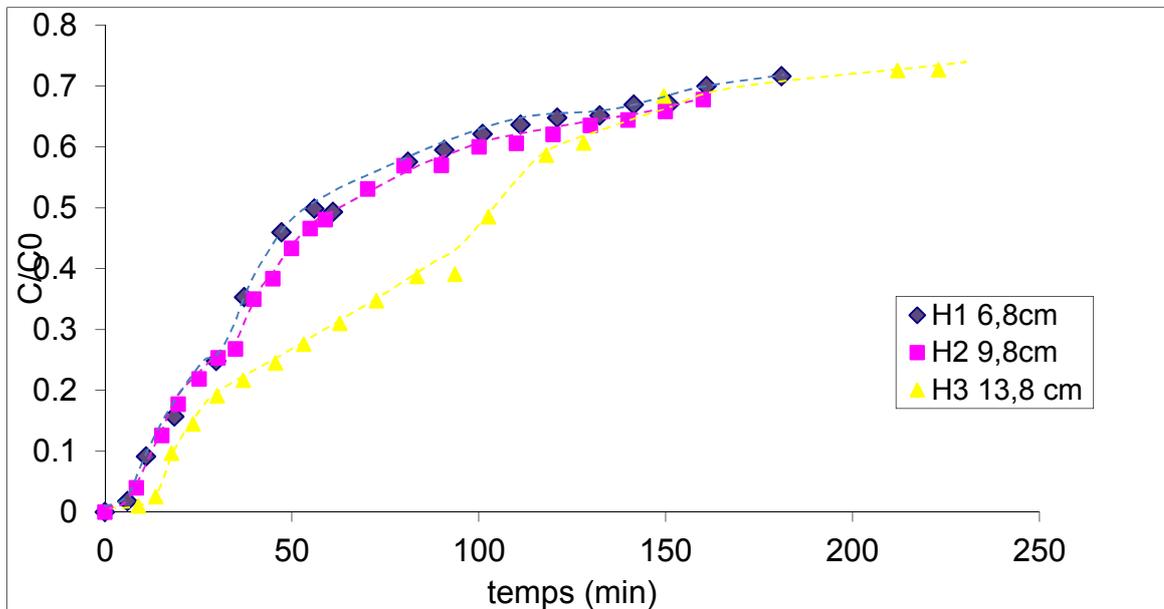


Figure 22. courbes de percée- variation de la porosité du lit

b) Calcul des porosités du lit

Le lit adsorbant est de porosité égale au rapport du vide au volume total au sein d'une couche d'adsorbant de hauteur H. Elle peut être calculée à partir de la densité du lit filtrant et la densité des particules d'adsorbant.

$$\epsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad \text{eq(26)}$$

La densité du lit est définie comme le rapport de la masse d'adsorbant au volume total du lit.

$$\rho_B = \frac{m}{BV} = \rho_P (1 - \epsilon_B) \quad \text{eq(27)}$$

Sachant que le volume total du lit filtrant égal à son hauteur multipliée par la section interne de la colonne. Ainsi, la porosité correspond à chaque hauteur est :

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{m}{H \cdot S} * \frac{1}{\rho_p} \quad \text{eq(28)}$$

Tableau 12. variation de la porosité en fonction de la hauteur du lit

| | | | |
|-----------------|------|------|------|
| H | 6,8 | 9,8 | 13,8 |
| Porosité du lit | 0,72 | 0,81 | 0,86 |

c) Les paramètres décrivant la performance du lit d'adsorbant au temps de percée pour chaque hauteur sont :

Tableau 13. paramètres du point de percée en fonction de la hauteur du lit

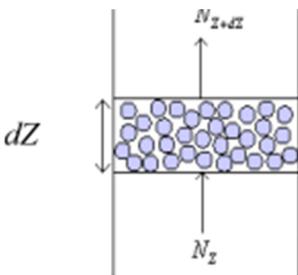
| | | | |
|-----------|------|------|-------|
| H(cm) | 6,8 | 9,8 | 13,8 |
| Tp(min) | 8 | 10 | 15 |
| Vp(l) | 0,04 | 0,05 | 0,075 |
| R% | 91,7 | 93,3 | 95,6 |
| Qp (mg/g) | 0,22 | 0,28 | 0,43 |

d) Nous observons très bien qu'on peut améliorer la capacité utile et le taux d'élimination d'OTC en augmentant la porosité du lit.

Pour expliquer cet effet, nous revenons à l'équation globale du bilan de matière :

Pour une hauteur dZ du lit : le bilan de matière est décrit par :

Entrée ± Réaction chimique = Sortie + Accumulation



$$\underbrace{\left(\varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right) AdZ}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\left(-U \frac{\partial C}{\partial Z} \right) AdZ}_{\text{Convection}} = \underbrace{\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} AdZ}_{\text{Accumulation dans la phase fluide}} + \underbrace{\rho(1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} AdZ}_{\text{Accumulation dans la phasesolide}} \quad \text{eq(29)}$$

Avec :

ε est la porosité du lit.

q : est la concentration en OTC dans la phase solide en (mg/g), elle représente la quantité adsorbée.

ρ : est la masse volumique apparente des particules du lit en (g/m³).

C : est la concentration du soluté transféré dans la phase liquide en mg/m³

U : est la vitesse moyenne superficielle du liquide en (m/s),

A : est la section de la colonne en (m²).

D_L : est le coefficient de diffusion en (m² /s)

Le développement de cette équation nous donne :

$$U_0 \left[\frac{\partial C}{\partial Z} \right]_t + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_z + \rho \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left[\frac{\partial q}{\partial t} \right]_z = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad \text{eq(30)}$$

U_0 : est la vitesse d'écoulement du liquide en (m/s)

Cette équation montre que l'augmentation de la porosité du lit implique l'amélioration de la quantité adsorbée par le solide (q) pour un instant donné.

Si $\varepsilon \rightarrow 1$, le rapport $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \rightarrow \infty$ et donc une capacité q maximale, c'est ce qui est constaté en comparant la faible influence de changement de porosité de 0,72 à 0,81 avec la grande influence de $\varepsilon=0,86$ sur la performance du lit.

Cette conclusion est évidente car une porosité élevée assure une grande surface d'échange entre les deux phases solide- liquide, un accès plus facile aux micropores, une épaisseur de la couche limite (film) plus réduite, et par conséquent une résistance au transfert plus faible, et donc une fixation de nombre maximal de molécules d'adsorbat.

La hauteur optimale du lit de luffa est donc $H_3= 13.8\text{cm}$, elle nous permet d'éliminer plus que 95% au plus lent temps de percée qui est de 15 minutes, la plus grande capacité d'adsorption atteinte est de 3.5mg/g après 220 minutes.

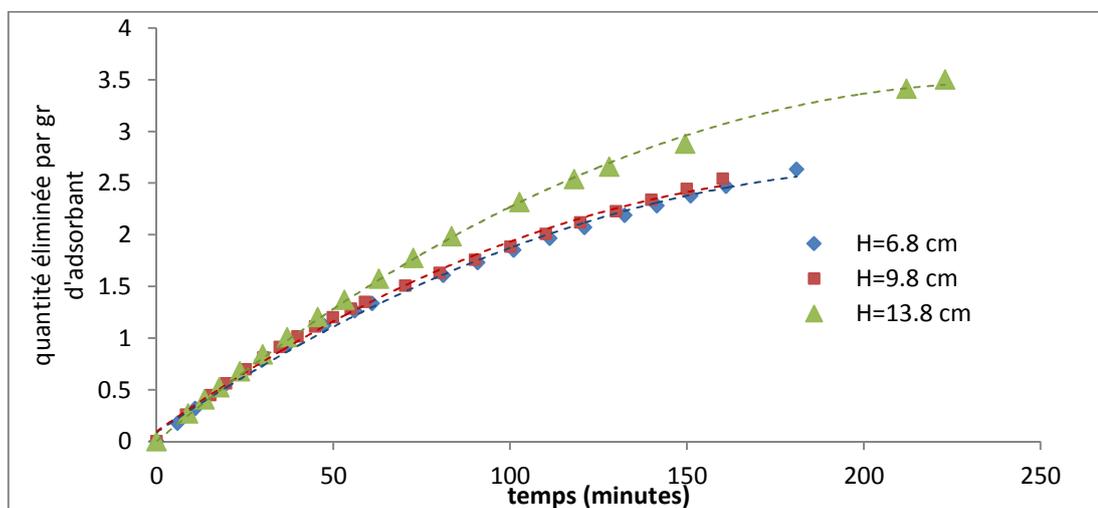


Figure 23. évaluation de $Q=f(t)$ - variation de la porosité

III.2.b. Étude de l'influence de la concentration initiale

L'influence la concentration initiale de l'oxytétracycline sur le processus d'adsorption est étudiée en effectuant trois expériences dont les conditions opératoires sont :

- Concentration initiale $C_0 = 20, 30 \text{ et } 50 \text{ mg/L}$
- Débit d'alimentation $D = 0.3 \text{ L/h.}$
- pH de la solution à traiter $\text{pH} = 6.8$
- Quantité de luffa utilisée $M = 5 \text{ g.}$
- Hauteur de lit (l'optimale) $H = 13,8 \text{ cm.}$
- Température $T = 25\text{C}^\circ.$

Les résultats expérimentaux sont représentés sous forme des courbes de percée suivantes

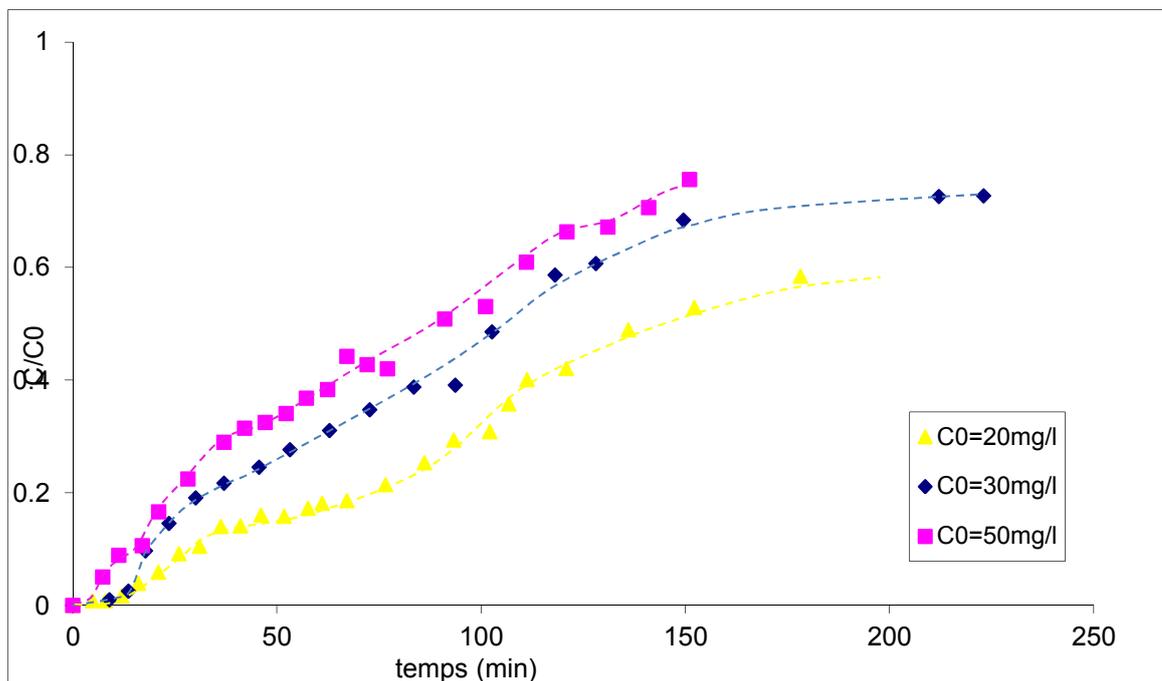


Figure 24. courbes de percée- variation de la concentration initiale

La Figure 24 montre que l'augmentation de la concentration en entrée modifie significativement l'allure de la courbe de percée.

L'adsorption dans un système dynamique est due à la différence de concentration du soluté dans l'adsorbant et dans la solution. Plus le gradient de concentration est élevé, plus l'adsorption est importante. Des courbes de percée plus aiguës ont été observées pour des concentrations plus élevées, indiquant un transfert de masse plus efficace à l'intérieur de la colonne en raison d'un gradient de concentration plus élevé entre la solution et le solide.

Les différents paramètres (temps de percée t_p , capacité d'adsorption Q_p) sont déterminés pour chaque concentration initiale et résumés dans le tableau suivant :

Tableau 14. paramètres du point de percée en fonction de la concentration initiale

| | | | |
|-----------|------|-------|-------|
| C0(mg/l) | 20 | 30 | 50 |
| Tp(min) | 20 | 15 | 9 |
| Vp(l) | 0,1 | 0,075 | 0,045 |
| R% | 95 | 95,6 | 97,8 |
| Qp (mg/g) | 0,38 | 0,43 | 0,44 |

L'augmentation de la concentration initiale conduit à une réduction du temps de percée. La percée est atteinte après 20 minutes pour $C_0=20$ mg/l, Alors qu'elle correspondait à 15 et 9 minutes pour $C_0=30$ et $C_0=50$ mg/l respectivement. Ces observations apparaissent logiques puisqu'une concentration faible provoque un transport plus lent entre le liquide et le solide en raison d'un gradient de concentration moins élevé. En conséquence, la zone de transport s'élargit et la courbe de percée est plus plate.

L'intérêt d'un adsorbant donné est que son pouvoir d'adsorption des micropolluants est grand même à des très faibles concentrations, c'est le cas de notre adsorbant qui a un taux d'élimination d'OTC très élevé au temps de percée (95% pour une concentration initiale de 20mg/L)

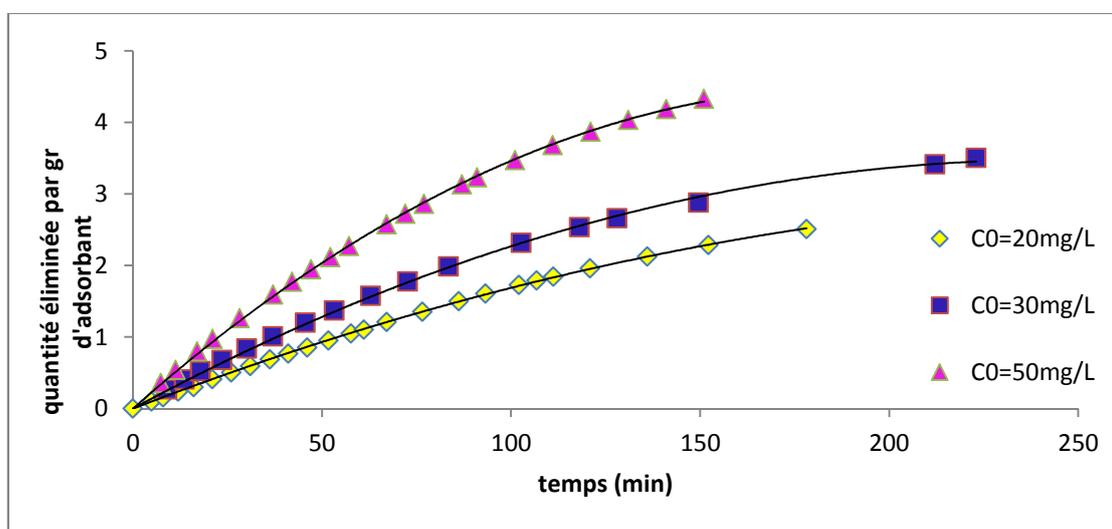


Figure 25. évaluation de la quantité éliminée pour différentes concentrations initiales

La plus grande capacité adsorptionnelle atteinte est 4.3 mg/g après 150 minutes, et correspond à l'essai d'adsorption dont la concentration initiale du polluant est la plus élevée (50mg/L).

III.2.c. Étude de l'influence du débit

Deux essais sont effectués afin de comprendre l'effet de variation du débit d'alimentation en oxytétracycline, les conditions opératoires de ces essais sont :

- Débit d'alimentation D = 0,3 L/h – D=0,6L/h
- Hauteur de lit optimale H = 13,8 cm.
- Concentration d'OTC dans la solution à traiter C₀ = 30 mg/l.
- pH de la solution à traiter pH = 6,8.
- Quantité de luffa utilisée M = 5 g.
- Température T = 25C°.

Les résultats expérimentaux nous ont servie à établir les courbes de percée suivantes :

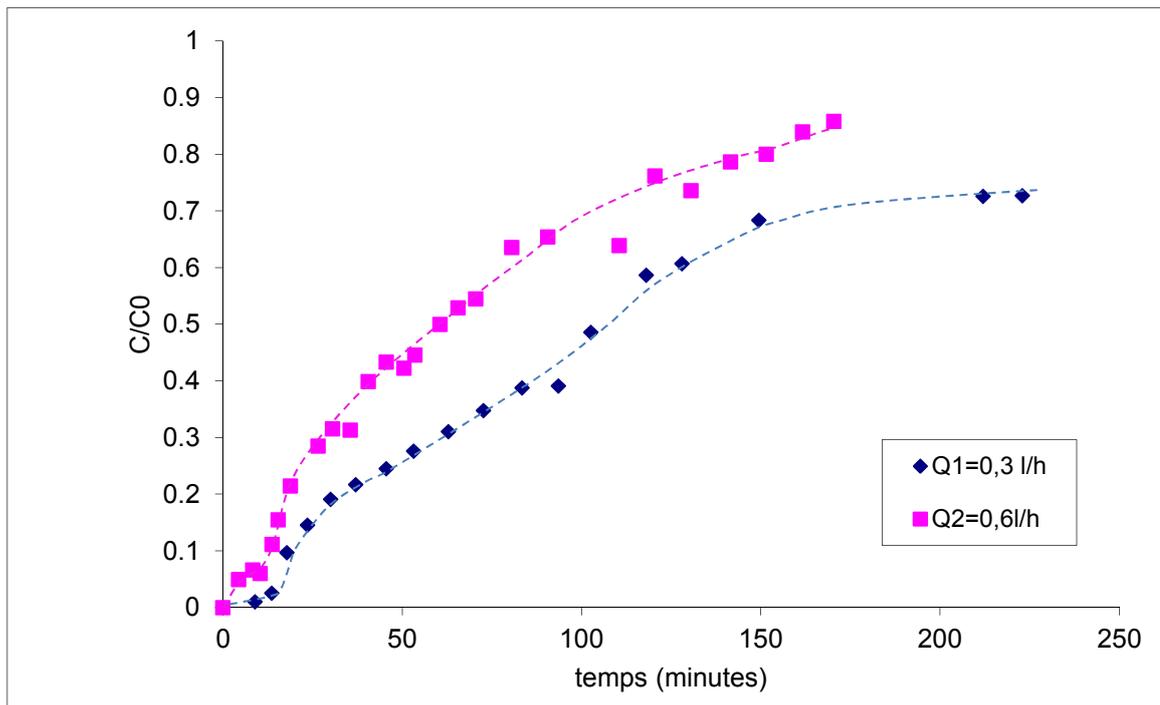


Figure 26. courbes de percée- variation du débit d'alimentation

De la même façon que précédemment, on détermine les grandeurs liées au temps de percée :

Tableau 15. Paramètres du point de percée en fonction du débit d'alimentation

| | | |
|-----------|-------|-------|
| D (L/h) | 0,3 | 0,6 |
| Tp(min) | 15 | 4,5 |
| Vp(l) | 0,075 | 0,045 |
| R% | 95,6 | 96,3 |
| Qp (mg/g) | 0,43 | 0,26 |

Nous observons que le grand débit (0,6L/h) induit à une percée et un épuisement très rapide ($t_p = 4,5$ minutes), une capacité utile faible, et un taux d'élimination peu varié, cela est du principalement au temps de séjour insuffisant des molécules de l'oxytétracycline dans le lit.

Le temps de séjour à l'intérieur de la colonne est un paramètre important dans la conception d'un procédé d'adsorption dynamique. Le transfert de masse externe ainsi que la diffusion intra particulaire contrôlent le processus quand le débit est très faible; réciproquement, des débits plus élevés sont moins favorables à des systèmes de diffusion intra particulaire.

Avec des débits élevés, les molécules d'adsorbant dans la solution n'auront pas tous un temps suffisant pour pénétrer et réagir avec les groupements fonctionnels d'adsorbant, d'où des temps de percée très court.

Toutefois, le profil de vitesse de passage du fluide qui est étroitement lié aux conditions hydrodynamiques, peut être un autre paramètre à prendre en considération; ainsi par exemple pour des faibles débits, un chemin préférentiel peut se créer à travers le lit de la biomasse rendant une partie de la biomasse non opérationnelle, et encore une perte de charge grande peut se créer. De ce fait, le débit devient un paramètre à optimiser.

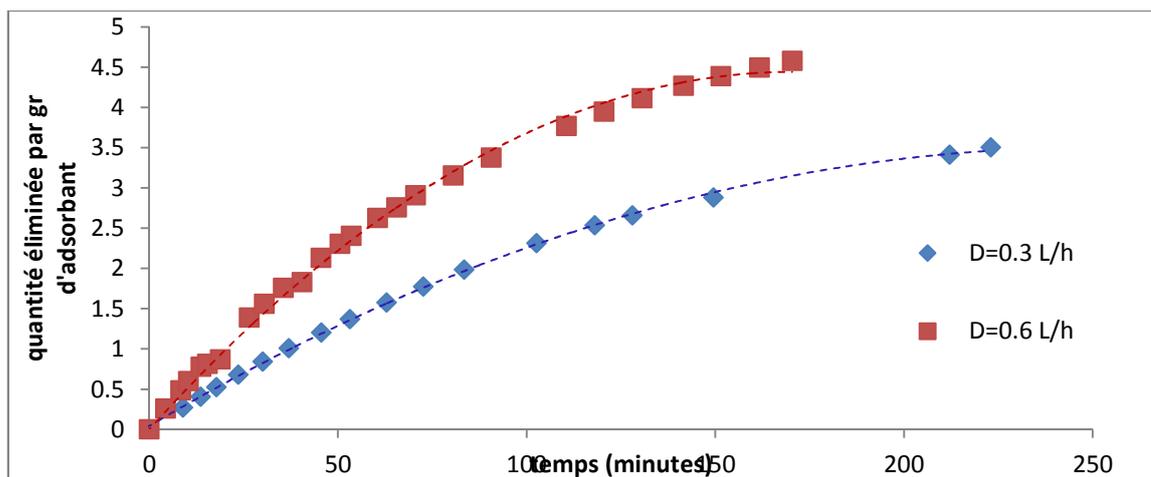


Figure 27. évaluation de la quantité éliminée - variation du débit d'alimentation

Mais une remarque particulière est tirée en comparant la capacité d'adsorption obtenue après la percée, au temps correspond à 50% de la saturation par exemple, en passant du débit de 0.3L/h à 0,6L/h, la capacité d'adsorption ne diminue pas, mais augmente de 2.4 à 2.6 mg/g.

on peut conclure que l'influence des conditions hydrodynamiques est plus dominante par rapport aux phénomènes qui régissent le transfert de matière, à savoir le transfert de masse externe et la diffusion intra particulaire de l'OTC à travers le lit.

En comparant la capacité d'adsorption après la percée, à 50% de la saturation par exemple, l'augmentation du débit de 0,3 à 0,6 L/h ne diminue pas la capacité d'adsorption au contraire celle-ci augmente de 2,4 à 2,6 mg/g. Ceci montre l'importance et la prédominance des conditions hydrodynamiques à travers le lit de luffa par rapport aux phénomènes qui régissent le transfert de matière de l'OTC, à savoir le transfert de masse externe et la diffusion intra particulaire.

III.2.d. Application des modèles mathématiques

Une conception efficace d'un processus d'adsorption en colonne nécessite la prédiction du profil concentration-temps de l'effluent. Divers modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire ces systèmes. Dans notre étude, nous allons appliquer les modèles : Bohart et Adams, Thomas, Yoon-Nelson, et Wolborska pour décrire l'effet de variation de la concentration initiale et du débit sur l'allure des courbes de percée, seuls les modèles qui donnent une bonne simulation des courbes établies expérimentalement sont valides et peuvent donc décrire le comportement dynamique de notre lit adsorbant.

Notons que pour étudier l'effet de variation de la porosité, nous n'utiliserons que le modèle de Thomas qui prit en compte la masse d'adsorbant et sa hauteur dans la colonne et donc la porosité du lit comme variable du système.

Modèle de Thomas

Commençons notre modélisation par le modèle de Thomas le plus largement utilisé.

L'étude d'adsorption d'OTC sur les LCF en mode statique a montré que l'isotherme de cette dernière est celui de Langmuir, et sa cinétique est d'ordre 2, ce qui permet l'utilisation de ce modèle d'équation :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{th} \cdot Q_0 \cdot M}{D} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t$$

Pour déterminer la constante de vitesse Thomas (K_{th}) et la concentration maximale en phase solide (Q_0) en trace la courbe de variation de $\ln (C/C_0-1)$ en fonction du temps. Les paramètres du modèle sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 16. étermination des paramètre du modèle de Thomas

| H (cm) | D (l/h) | C0 (mg/L) | k (l/mg,h) | Q ₀ (mg/g) | R ² |
|--------|---------|-----------|------------|-----------------------|----------------|
| 6.8 | 0.3 | 30 | 0,0404 | 2,9393 | 0,706 |
| 9.8 | 0,3 | 30 | 0,0398 | 2,9418 | 0,815 |
| 13.8 | 0,3 | 30 | 0,0398 | 3,7812 | 0,719 |
| 13.8 | 0,3 | 50 | 0,0281 | 4,6154 | 0,908 |
| 13.8 | 0,3 | 20 | 0,0798 | 2,6464 | 0,805 |
| 13.8 | 0,6 | 30 | 0,0436 | 4,6244 | 0,882 |

La capacité d'adsorption maximale (Q_0) augmente quand la concentration initiale, le débit ou la hauteur du lit augmente. La proportionnalité de Q_0 avec la hauteur est déjà justifié par l'augmentation de la porosité, l'adsorption peut avoir lieu dans les pores plutôt que sur la surface externe de l'adsorbent et le processus est donc limité par diffusion intra particulaire, ce qui implique la diminution de la constante K_{th} de 0.0404 à 0.0398

ml/min.mg en augmentant la hauteur du lit. Des résultats similaires ont été obtenus par Aksu et Gonen [38] pour l'adsorption du phénol par les boues activées.

Cependant, nos résultats expérimentaux présentent une pauvre simulation par ce modèle (grands écarts dont R^2 est inférieur à 0.9)

Aksu et Gonen [38] ont déclaré que le modèle est convenable pour les systèmes dont les diffusions externe et interne ne sont pas des étapes limitantes. Ce qui n'est pas le cas de notre étude.

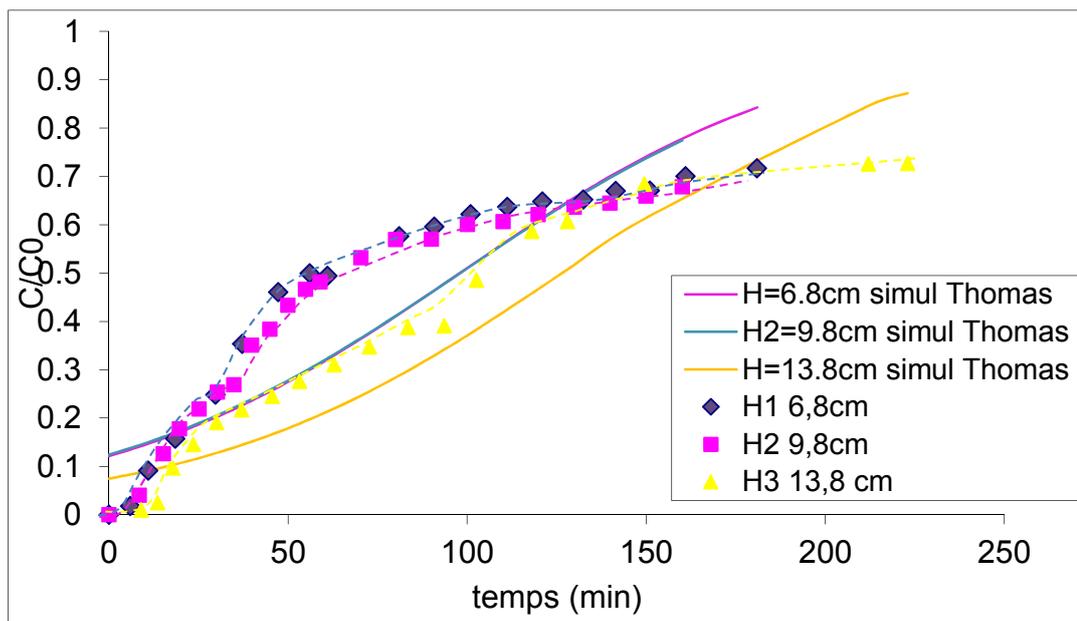


Figure 28. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation de H

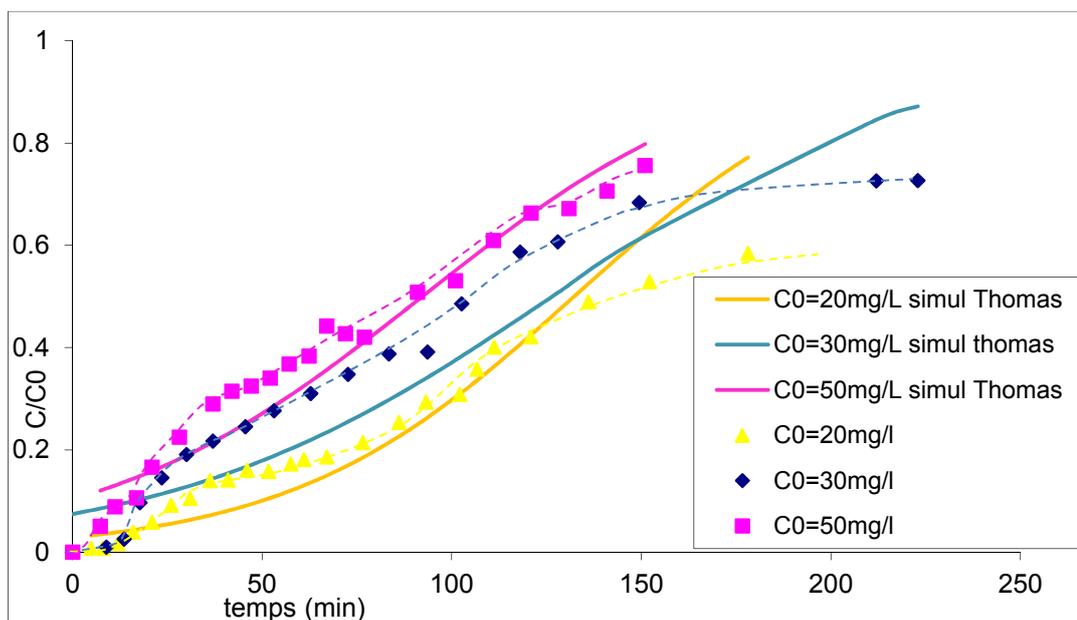


Figure 29. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation de C_0

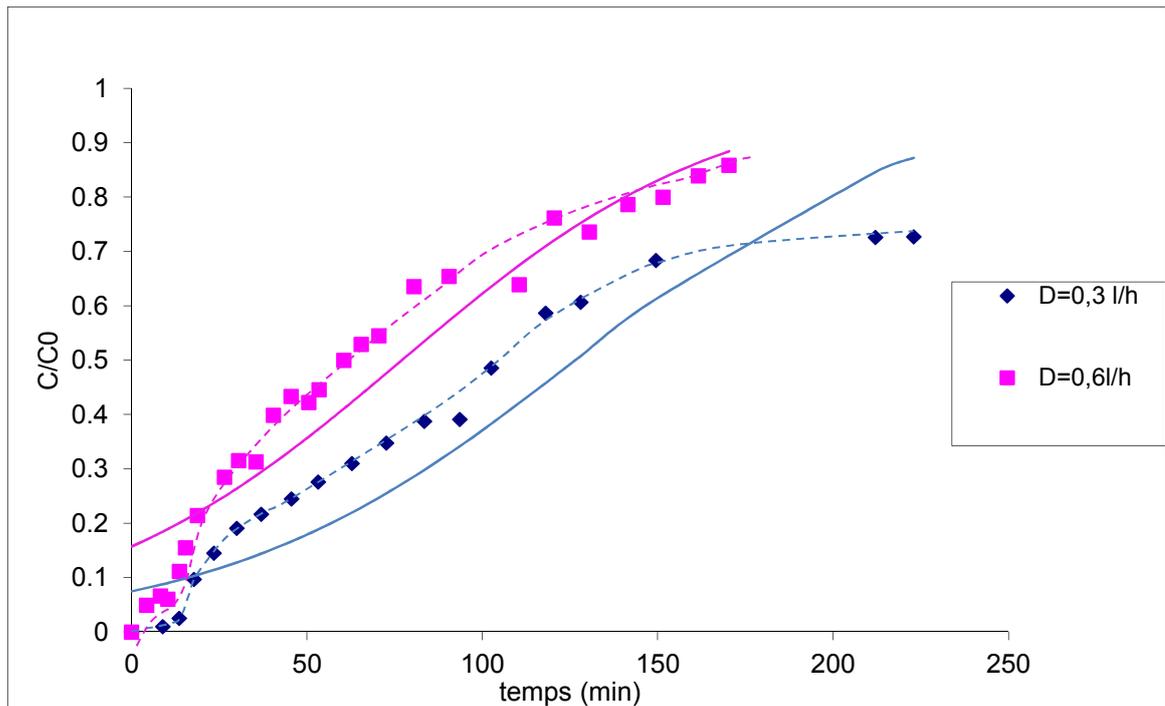


Figure 30. Simulation des courbes de percée par le modèle de Thomas- Variation du débit

Modèle de Yoon-Nelson

Ce modèle est caractérisé par l'équation suivante :

$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} \ln \left(\frac{c}{c_0 - c} \right)$$

Une régression linéaire des valeurs expérimentales de $\ln(C/(C_0 - C)) = f(t)$ permet de déterminer la constante de proportionnalité K_{YN} (l'inverse de la pente) et le temps de demi-sorption $t_{1/2}$ (l'ordonnée à l'origine).

Tableau 17. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson

| paramètres | $t_{1/2}$ (min) | k_{th} (min^{-1}) | R^2 |
|---|-----------------|--------------------------------|-------|
| $C_0 = 20\text{mg/L}$, $D = 0.3\text{L/h}$ | 108,540 | 0,038 | 0,719 |
| $C_0 = 30\text{mg/L}$, $D = 0.3\text{L/h}$ | 114,040 | 0,028 | 0,807 |
| $C_0 = 50\text{mg/L}$, $D = 0.3\text{L/h}$ | 89,416 | 0,026 | 0,902 |
| $C_0 = 30\text{mg/L}$, $D = 0.6\text{L/h}$ | 77,724 | 0,025 | 0,882 |

On constate qu'en augmentant la concentration initiale et le débit d'alimentation, la constante de proportionnalité (K_{YN}) et le temps ($t_{1/2}$) diminuent. Cette proportionnalité est confirmée par Yoon et al [19]

Malgré la cohérence des constantes déterminées, les coefficients de régression linéaire ($R^2 < 0.9$) sont faibles, et ce modèle ne donne un bon ajustement des données expérimentales.

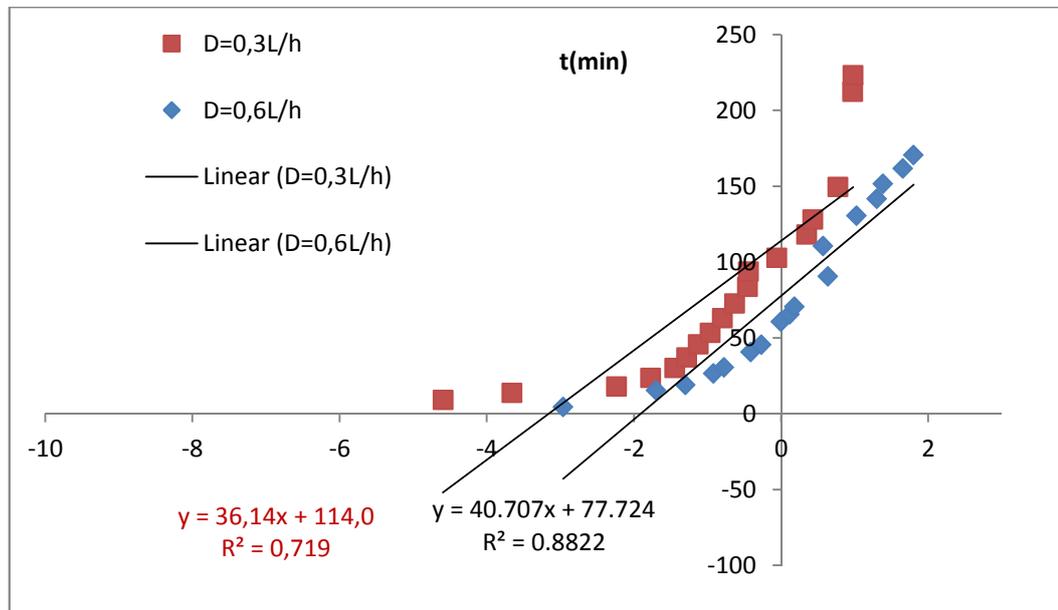


Figure 31. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson par regression linéaire variation du débit linéaire

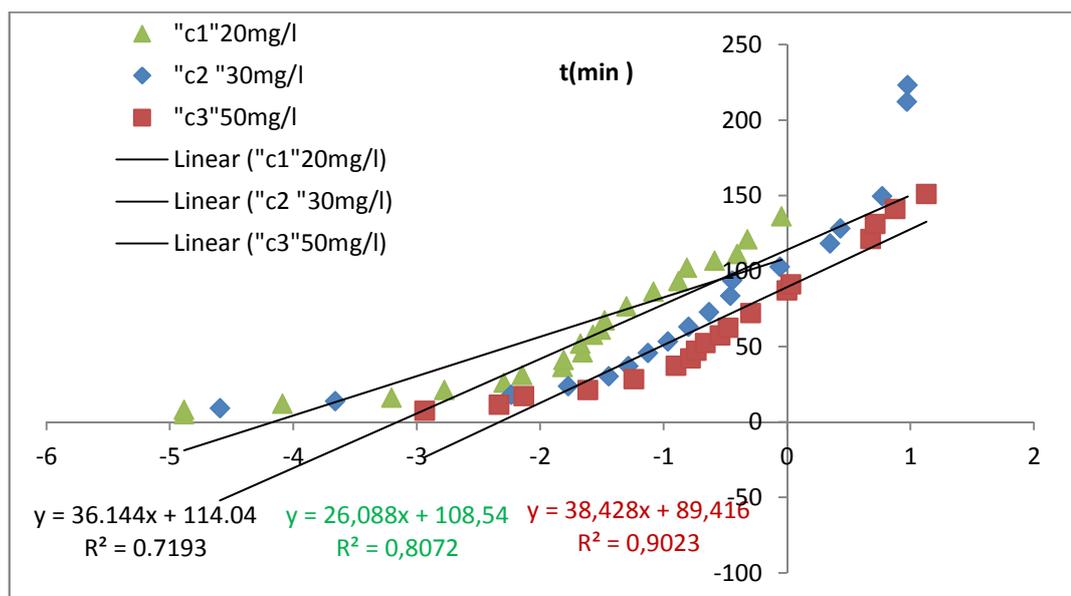


Figure 32. détermination des paramètres du modèle Yoon-Nelson par regression linéaire variation de C_0

Modèle de Bohart et Adams

Le modèle Adams Bohart est utilisé pour la description de la partie initiale de la courbe de percée. Le modèle se caractérise par deux constantes k_{AB} (coefficient de transfert de masse) et N_0 (concentration de saturation) obtenues par régression linéaire en traçant $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps. La linéarisation est effectuée seulement pour les première partie des courbes de percée (correspondant à $C < 0,15 C_0$). Les paramètres du modèle sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 18. détermination des paramètres du modèle Bohart-Adams

| Paramètres variés | k (l/mg,h) | N_0 (mg/l) | R^2 |
|-----------------------------|--------------|--------------|-------|
| $C_0= 20$ mg/l, $D=0.3$ L/h | 0,303 | 167 | 0.93 |
| $C_0= 30$ mg/l, $D=0.3$ L/h | 0,384 | 155 | 0.936 |
| $C_0=50$ mg/, $D=0.3$ L/h I | 0,088 | 375 | 0.85 |
| $C_0= 30$ mg/l, $D=0.6$ L/h | 0,204 | 324 | 0.99 |

Aksu et Gonen[185] ont rapporté que pour la sorption du phénol sur la biomasse des boues activées, deux paramètres ont été influencés par la concentration initiale d'entrée et le débit. Les valeurs de k_{AB} diminuent, tandis que N_0 augmente. Aksu et Gonen [38] ont conclu que la cinétique globale du système est dominée par le transfert de masse externe dans la partie initiale de la dynamique d'adsorption. Ce modèle prédit ainsi le début des courbes de percée expérimentales.

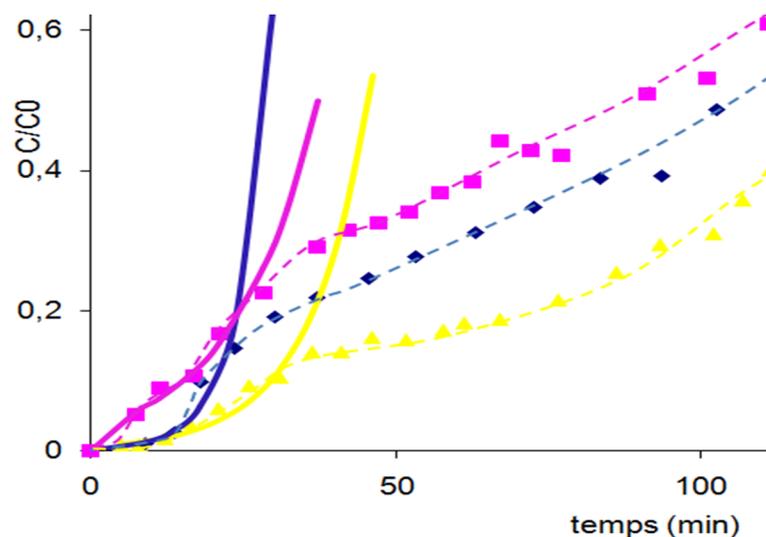


Figure 33. Simulation par le modèle Bohart et Adams/ Walbornska - variation de C_0

Modèle de Walborska

La détermination des paramètres du modèle de Wolborska tels que le coefficient de transfert de masse (β_a) et la vitesse du déplacement du front d'adsorption (v), se fait aussi dans le domaine des faibles concentrations à partir du tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps en tenant compte que de la partie linéaire.

Tableau 19. détermination des paramètres du modèle Walborska

| Paramètres variés | B_a (min^{-1}) | N_0 (mg/L) | V (cm/min) |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| $C_0= 20$ mg/l, $D=0.3$ L/h | 0,844 | 167 | 0,236 |
| $C_0= 30$ mg/l, $D=0.3$ L/h | 0,992 | 155 | 0,358 |
| $C_0=50$ mg/, $D=0.3$ L/h l | 0,547 | 375 | 0,259 |
| $C_0= 30$ mg/l, $D=0.6$ L/h | 1,090 | 414 | 0,298 |

L'application du modèle de Wolborska montre que la valeur de B_a augmente avec l'augmentation du débit d'alimentation. L'accroissement de la turbulence, sous l'effet de l'augmentation du débit, provoque une réduction de l'épaisseur de la couche limite du film entourant la particule adsorbante et par conséquent, il améliore le transfert de masse liquide-solide.

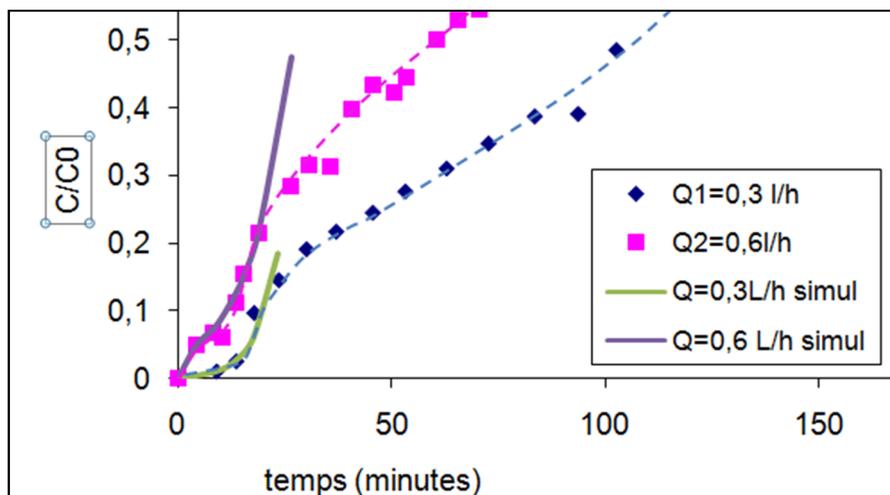


Figure 34. Simulation par le modèle de Bohart et Adams/ Walborska - variation du débit

Observations et recommandations

La première observation sur les différentes courbes de percée obtenues expérimentalement est qu'elles n'ont pas l'allure souhaitable « S », mais plutôt caractérisées par un perçage précoce (temps de percée ≤ 20 minutes) et un front très étalé (cinétique très lente d'amplitude très faible, le temps de saturation ≥ 200 minutes), et une présence de deux points d'inflexion donnant une forme semblable à deux S observés surtout en variant la concentration initiale. Le processus a donc deux cinétiques d'adsorption différentes. Nous remarquons aussi que le rapport (C/C_0) n'a pas atteint la valeur 1.

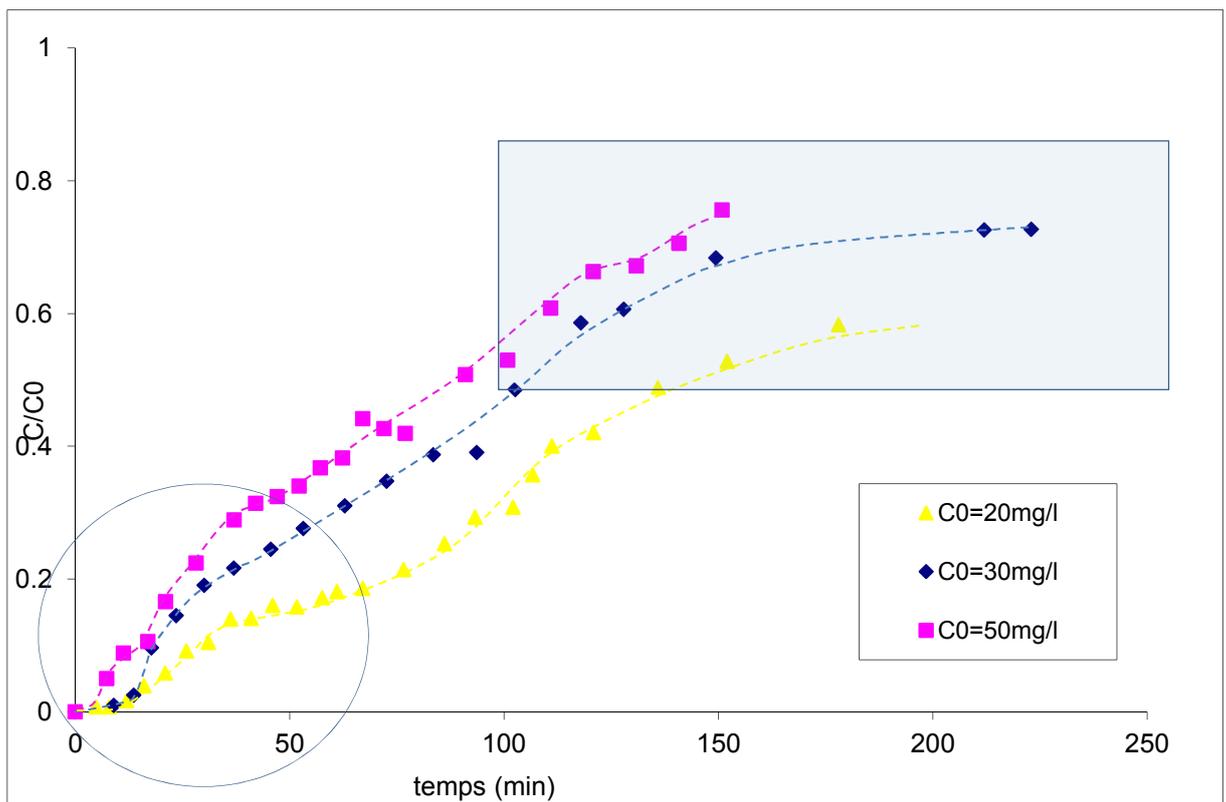


Figure 35. observation de l'allure des courbes de percée (2 cinétiques d'adsorption)

Ce fait observé par Švecová [39] n'a pas été expliqué. Néanmoins nous pouvons citer plusieurs hypothèses justifiant cette allure :

1- Selon LETTAT [40], le phénomène de palier est une caractéristique particulière liée à la présence des molécules dont la diffusion est très lente mais permet malgré tout aux molécules de soluté de pénétrer dans le solide sans le saturer complètement, cependant, tout se passe comme si on a atteint un équilibre en fin de perçage alors que ce n'est pas le cas. LETTAT [40] a montré que ceci est uniquement dû à un manque de sensibilité de la mesure qui n'est à l'évidence pas suffisante pour observer la prise continue de masse du solide. Ce phénomène de "palier fictif" est ennuyeux, car la présence de ce palier peut induire totalement en erreur et peut conduire à sous-estimer systématiquement

la quantité adsorbé dans le solide. De plus, il n'est pas évident de caractériser une cinétique de diffusion à partir de ce type d'observation [40].

2- La deuxième cinétique lente peut être due à une grande résistance interne au transfert de matière, pour diminuer cette résistance, il est recommandé de réaliser d'autres essais en jouant sur les conditions opératoires suivantes (débit plus élevé, masse d'adsorbant plus petite..). La résistance interne au transfert dépend surtout de la porosité de l'adsorbant, car une structure avec peu de pores est défavorable à la diffusion interne, il est donc recommandé d'améliorer encore la porosité des LCF par un autre mode de traitement par exemple alcoolique, ce dernier assure une meilleure élimination des composés sursés présents dans la matrice végétale.

3- L'étalement du front de percée peut être expliqué par le fait qu'au cours du temps, des composés sont largués par notre matériau composite (LCF), libérant d'autres sites à l'intérieur de la matrice adsorbante où l'OTC peut se fixer encore, par conséquent, la convergence de la courbe de percée vers ($C/C_0=1$) est très lente.

4-la structure interne de *Luffa cylindrica* d'origine végétale est complexe et l'adsorption n'est pas simple comme dans le cas des adsorbants inertes, on peut alors assister à un changement de la structure des LCF ou à sa modification au cours de l'adsorption par une substitution de ses groupements fonctionnelles, ce qui est déjà montré par Aylin et al. [31] qui ont étudié l'adsorption d'un colorant modèle (malachite green) par LCF.

5- Notons que lors de la mesure des densités optiques de nos échantillons prélevés, nous avons pensé à faire un balayage spectrale UV dont nous avons constaté un déplacement du pic caractéristique de $\lambda=354$ jusqu'à 370 nm pour les échantillons prélevés après environ deux heures, cela peut être dû à l'hétérogénéité de la solution analysée, mais ce n'est pas le cas car la mesure de turbidité de quelques échantillons (trouvée inférieure à 10 NTU) assure la limpidité des solutions analysées. Le déplacement de pic peut aussi dû à la variation de pH, effectivement, le pH varie de 6.8 jusqu'à 7.5, l'adsorption se fait alors par échange d'ions entre l'OTC et LCF, ce qui est déjà montré par Aksu et al [41]. le pH des solutions d'OTC est donc un paramètre important dont on recommande d'étudier son influence afin d'améliorer l'affinité entre l'OTC et LCF.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre général de traitement des effluents pharmaceutiques, a eu pour objectif d'étudier l'adsorption de l'oxytétracycline par le *Luffa cylindrica*, ainsi que sa modélisation.

L'étude expérimentale a montré que l'adsorption d'OTC est favorisée si sa concentration initiale est élevée, et si la porosité du lit est grande, le débit nécessite d'être optimisé pour confronter les conditions hydrodynamiques.

Cette étude a montré aussi le potentiel des LCF à retenir l'effluent pharmaceutique étudié, le taux d'élimination est supérieur à 90% au temps de percée, cependant, ce dernier est très petit (la première cinétique est très rapide) et se raccourcit encore en augmentant la concentration initiale ou le débit.

La plus grande capacité d'adsorption achevée est de 4.6 mg/g à un débit de 0,6 L/h et à une concentration initiale de 30mg/L, mais la capacité d'adsorption maximale est estimée plus grande, et doit être achevée après un grand intervalle de temps du à une deuxième cinétique de transfert très lente dont il n'est pas évident de la caractériser.

À l'état actuel, la modélisation n'est qu'une contribution, et la conclusion sur l'applicabilité d'un modèle ne peut être faite qu'après la mise au point d'une installation permettant l'obtention d'allure classique des courbes de percée.

Perspectives

Les résultats obtenus sont tout à fait intéressants, et laissent entrevoir de nouvelles directions possibles pour l'amélioration et l'approfondissement du dimensionnement et du fonctionnement optimaux de processus d'adsorption de l'OTC sur le lit de LCF.

- Une perspective à court terme consisterait à prendre d'autres paramètres en compte tels que la forme cylindrique des particules d'adsorbant, la porosité, l'effet hydrodynamique et surtout l'impact de la diffusion intra particulaire, il est intéressant alors d'appliquer des modèles plus complexes tels que le modèle LDF et le modèle de diffusion de surface homogène (HSDM) sur les résultats expérimentaux obtenus dans ce projet.

- Une autre perspective à moyen terme a pour objectif la bonne connaissance des phénomènes qui régissent le transfert de matière entre l'OTC et les LCF, ceci nécessite d'effectuer une analyse infrarouge de la matrice adsorbante (*Luffa cylindrica*) avant et après les essais d'adsorption, et d'utiliser une méthode d'analyse plus sophistiquée (HPLC) sert à identifier les molécules présentes dans les solutions traitées.

- Enfin, une perspective à long terme consisterait à modifier le prétraitement de la matrice de *Luffa cylindrica* afin d'augmenter sa porosité, ou bien d'améliorer son pouvoir adsorbant par son utilisation comme support de biomasse, ou encore d'utiliser d'autres adsorbants afin de lutter contre la pollution des effluents pharmaceutiques qui menacent nos futures ressources d'eau.

Bibliographie

- [1] ROIG B. *Pharmaceuticals in the Environment: Current Knowledge and Need Assessment to Reduce Presence and Impact.* : IWA Publishing, 2010. 221 p.
- [2] BOCALY M. - ENGREF. «Eaudoc - OIEau - Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques», 2010. Disponible sur : < <http://www.oieau.org/documentation/spip.php?article820> >
- [3] FATTA-KASSINOS D., MERIC S., NIKOLAOU A. «Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research». *Anal Bioanal Chem* [En ligne]. novembre 2010,. Vol. 399, n°1, p. 251-275. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9> >
- [4] ZUCCATO E., CASTIGLIONI S., FANELLI R., REITANO G., BAGNATI R., CHIABRANDO C., POMATI F., ROSSETTI C., CALAMARI D. «Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects and Control». *Env Sci Poll Res Int* [En ligne]. octobre 2005,. Vol. 13, n°1, p. 15-21. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.01.004> >
- [5] «ERAPharm - Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals». Disponible sur : < <http://www.erapharm.org/> >
- [6] DELGADO L., ALBASI C.,«Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement | Techniques de l'ingénieur». Disponible sur : < <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/solutions-innovantes-pour-l-analyse-et-le-traitement-de-l-eau-42518210/medicaments-dans-l-eau-presence-risques-et-potentialites-de-traitement-re141/> >
- [7] JAVEED M., «REMOVAL OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS BY ADSORPTION AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES». Disponible sur : < crccare.com/education/downloads/Javeed-Abdul-Thesis-submitted.pdf >
- [8] «oxytetracycline». In : *British National Formulary* [En ligne]. Disponible sur : < <http://bnf.org/bnf/index.htm> >
- [9] SINHASANI. F, *Oxytetracycline* [En ligne].: Faculty of pharmaceutical sciences, Chulalongkorn University, Thailand
- [10] RAPHAËL D., *Devenir dans l'environnement de l'oxytetracycline, l'acide oxolinique et la flum'equine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole.* 2003.
- [11] USLU M. Ö., BALCIOGLU I. A. «Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure». *Science of The Total Environment* [En ligne]. 15 mai 2009,. Vol. 407, n°11, p. 3450-3458. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.045> >
- [12] AGA D. S., O'CONNOR S., ENSLEY S., PAYERO J. O., SNOW D., TARKALSON D. «Determination of the Persistence of Tetracycline Antibiotics and Their Degradates in Manure-Amended Soil Using Enzyme-Linked Immunosorbent Assay and Liquid Chromatography–Mass Spectrometry». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [En ligne]. 2005,. Vol. 53, n°18, p. 7165-7171. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1021/jf050415+> >

- [13] AITCHESON S. J., ARNETT J., MURRAY K. R., ZHANG J. « Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: 1. Equilibrium adsorption behaviour of single components ». *Aquaculture* [En ligne]. 15 mars 2000,. Vol. 183, n°3-4, p. 269-284. Disponible sur : < [http://dx.doi.org/16/S0044-8486\(99\)00304-X](http://dx.doi.org/16/S0044-8486(99)00304-X) >
- [14] CAMPOS J. L., GARRIDO J. M., MÉNDEZ R., LEMA J. M. « Effect of Two Broad-Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System ». *ABAB* [En ligne]. 2001,. Vol. 95, n°1, p. 01-10. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1385/ABAB:95:1:01> >
- [15] US EPA O. « Wastewater Technology ». Disponible sur : < <http://water.epa.gov/scitech/wastetech/index.cfm> >
- [16] CUSSLER E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems.* : Cambridge University Press, 1997. 606 p.
- [17] CRINI G., BADOT P.-M. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.* Presses Univ. Franche-Comté, 2007. 360 p.
- [18] BOHART G. S., ADAMS E. Q. « SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE.1 ». *Journal of the American Chemical Society* [En ligne]. 1 mars 1920,. Vol. 42, n°3, p. 523-544. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1021/ja01448a018> >
- [19] YOON Y. H., NELSON J. H. « Application of Gas Adsorption Kinetics — II. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life and Its Practical Applications ». *American Industrial Hygiene Association Journal* [En ligne]. 1984,. Vol. 45, n°8, p. 517. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1080/15298668491400205> >
- [20] ABDELWAHAB O. « Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye ». *Desalination* [En ligne]. 1 mars 2008,. Vol. 222, n°1-3, p. 357-367. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/16/j.desal.2007.01.146> >
- [21] RAFATULLAH M., SULAIMAN O., HASHIM R., AHMAD A. « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. 15 mai 2010,. Vol. 177, n°1-3, p. 70-80. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/16/j.jhazmat.2009.12.047> >
- [22] JOSHI B. K., JOSHI B. K. « Descriptors for sponge gourd (*Luffa cylindrica*) » Disponible sur : < <http://narc.org.np/publicaton/pdf/book/Descriptors%20Sponge%20gourd.PDF> >
- [23] MAZALI I. O., ALVES O. L. « Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*) ». *An. Acad. Bras. Cienc* [En ligne]. mars 2005,. Vol. 77, n°1, p. 25-31. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/S0001-37652005000100003> >
- [24] OBOH, AND ALUYOR. « *Luffa cylindrica* - an emerging cash crop », 2009. Disponible sur : < <http://www.academicjournals.org/ajar/abstracts/abstracts/Abstracts%202009/Aug/Oboh%20and%20Aluyor.htm> >

- [25] DE SOUSA J. T., HENRIQUE I. N., OLIVEIRA R., LOPES W. S., LEITE V. D. « Nitrification in a submerged attached growth bioreactor using *Luffa cylindrica* as solid substrate ». *African Journal of Biotechnology*. 2010,. Vol. 7, n°15,.
- [26] KAR S., SWAIN M. R., RAY R. C. « Statistical Optimization of Alpha-Amylase Production with Immobilized Cells of *Streptomyces erumpens* MTCC 7317 in *Luffa cylindrica* L. Sponge Discs ». *Appl Biochem Biotechnol* [En ligne]. juin 2008,. Vol. 152, n°2, p. 177-188. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-008-8248-6> >
- [27] LAIDANI Y., HANINI S., HENINI G. « Valorization Of *Luffa Cylindrica* For Water Treatments Copper Chargers. Study Of The Possibility Of Regeneration By Chemical Desorption ». Disponible sur : < www.univ-chlef.dz/seminaires/seminaires_2010/LAIDANI_MAT26.pdf ► seminaire UHBC - [Translate this page] >
- [28] INNOCENT O., ALUYOR E., THOMAS A. « Post-treatment of Produced water before discharge using *Luffa cylindrica* ». *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. 2009,. Vol. 8, n°14, p. 57–64.
- [29] SAUEPRASEARSIT P., TA NUANJARAEN M., CHINLAPA M. « Biosorption of Lead (Pb²⁺) by *Luffa cylindrical* Fiber ». *Environmental Research Journal*. 2010,. Vol. 4, n°1, p. 157–166.
- [30] CHERIFI H., HANINI S., BENTAHAR F. « Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent ». *Desalination* [En ligne]. août 2009,. Vol. 244, n°1-3, p. 177-187. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.022> >
- [31] ALTINISIK A., GÜR E., SEKI Y. « A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. 15 juillet 2010,. Vol. 179, n°1-3, p. 658-664. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.053> >
- [32] DEMIR H., TOP A., BALKÖSE D., ÜLKÜ S. « Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers ». *Journal of Hazardous Materials* [En ligne]. 1 mai 2008,. Vol. 153, n°1-2, p. 389-394. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.070> >
- [33] GHALI L., MSAHLI S., ZIDI M., SAKLI F. « Effect of pre-treatment of *Luffa* fibres on the structural properties ». *Materials Letters* [En ligne]. 15 janvier 2009,. Vol. 63, n°1, p. 61-63. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.008> >
- [34] MARISSA A., PAGLICAWAN. « loofah fiber as reinforcement material for composite ». Disponible sur : < <http://philjournalsci.dost.gov.ph/vol1134no2/PDFs/loofah%20fiber%20as%20reinforcement%20material%20for%20composite.pdf> >
- [35] ROUESSAC F., ROUESSAC A., CRUCHÉ D. *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes, Cours et exercices corrigés*: Dunod, 2004. 462 p.
- [36] KENKEL J. *Analytical Chemistry for Technicians, Third Edition*. 3^e éd.[s.l.] : CRC Press, 2002.
- [37] SEIFRTOVÁ M., NOVÁKOVÁ L., LINO C., PENA A., SOLICH P. « An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental

- waters ». *Analytica Chimica Acta* [En ligne]. 7 septembre 2009,. Vol. 649, n°2, p. 158-179. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/16/j.aca.2009.07.031> >
- [38] AKSU Z., GÖNEN F. « Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves ». *Process Biochemistry* [En ligne]. 30 janvier 2004,. Vol. 39, n°5, p. 599-613. Disponible sur : < [http://dx.doi.org/16/S0032-9592\(03\)00132-8](http://dx.doi.org/16/S0032-9592(03)00132-8) >
- [39] LENKA Š., *Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques – Application au traitement d’effluents métallifères*: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [40] LETTAT A., *Adsorption multi-composant dans les zéolithes*.: INPL - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [41] HUANG L., SUN Y., WANG W., YUE Q., YANG T. « Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC) ». *Chemical Engineering Journal* [En ligne]. mai 2011,. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.041> >