République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

جامعة أحمد دراية ـ أدرار

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

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

Préparé par :

M. Badaoui Hamza

M. Slimani Ahmed

Membres de jury d'évaluation :

M. RAHMOUNI MOSTAFA	**Président**		**Univ. Adrar**
Dr. SAADEDDINE MANA	**Encadreur**	**MCB**	**Univ. Adrar**
M. BEN ABDDELKABIR ABBAS	**Examinateur**		**Univ. Adrar**

Année Universitaire : 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- أدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث الببليوغرافي

Ministry of Higher Education and Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة) : مانع سعدالدين.

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـــ : Contribution à l'utilisation de la Luffa Cylindrica dans la rétention de l'oxytétracycline

من إنجاز الطالب(ة): سليماني احمد

و الطالب(ة): بداوى حمزة

كلية : العلوم و التكنولوجيا

القسم : المحروقات و الطاقات المتجددة

التخصص: هندسة كيميائية

تاريخ تقييم / مناقشة: 22 جوان 2022

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.

وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

د. مانع

ادرار في 2022/06/28

مساعد رئيس القسم

د. خليفي

رئيس قسم المحروقات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ★ قسم المحروقات والطاقات المتجددة ★ كلية العلوم والتكنولوجيا ★ أدرار

ملاحظة :لاتقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail A ALLAH le tout puissant à qui je dois tout. Mes très chers parents pour leur amour, leurs encouragements et soutien sans faille, Je les remercie de m’avoir accompagner tout au long de mon parcours. Mes frères et Mes sœurs pour leurs aides et encouragements sans cesse.

Remerciements

Au terme de ce travail, nous volons d'exprimer nos chaleureux remerciements

à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous vifs remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur

Le docteur SAADEDDINE MANA, Professeur au

Département des hydrocarbures & énergies renouvelables de l'Université d'ADRAR, qui a fait preuve d'une grande volonté en assurant l'encadrement de ce travail en dépit de son temps fort chargé et de ses multiples occupations, ainsi que du bénéfice de son expérience et ses précieux conseils.

Résumé

Nos ressources en eaux sont menacées par une forme de déchets d'origine pharmaceutique, ces derniers ne sont pas éliminés par les traitements biologiques classiques et par conséquent, ils se retrouvent dans les stations d'épuration, dans les milieux aquatiques, et peuvent être présents même dans l'eau potable. Ils constituent ainsi une menace potentielle, à long terme, sur la santé et l'environnement. Il est temps donc de s'occuper sérieusement de l'élimination de ces polluants pour ce là il est doit être de chercher des opérations moins couteaux

- La préparation de la matière adsorbante afin d'améliorer sa capacité d'adsorption en augmentant sa surface spécifique et l'approcher de celle des charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement d'eaux, qui sont chers, et nécessitent une régénération coûteuse, ce qui les rend peu accessibles aux pays en développement.
- la mise en œuvre de procédé d'adsorption en mode statique à l'échelle laboratoire d'une solution artificielle contenant un effluent pharmaceutique (l'Oxytétracycline) en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres :
  - Le temps de contact
  - La masse de l'adsorbant
  - La concentration initiale de l'effluent.

الملخص

مواردنا المائية مهددة بشكل من أشكال النفايات ذات الأصل الصيدلاني ، والتي لا يتم التخلص منها عن طريق المعالجات البيولوجية التقليدية ، وبالتالي ينتهي بها الأمر في محطات المعالجة ، في البيئات المائية ، وقد تكون موجودة حتى في مياه الشرب ومن ثم فهي تشكل تهديداً محتملاً طويل الأمد للصحة والبيئة ، لذلك حان الوقت للتعامل بجدية مع التخلص من هذه الملوثات ، و يجب البحث عن عمليات أقل تكلفة

• تحضير مادة الامتصاص من أجل تحسين قدرتها على الامتصاص من خلال زيادة سطحها المحدد وتقريبها من تلك الموجودة في الكربون المنشط التجاري ، وهي المواد الماصة الرئيسية المستخدمة في معالجة المياه ، والتي تعد باهظة الثمن وتتطلب تجديدًا دوريا مكلفًا ، مما يجعلها غير قابلة للوصول للبلدان النامية.

• تنفيذ عملية الامتزاز في الوضع الاستاتيكي على مقياس معمل لمحلول اصطناعي يحتوي على نفايات دوائية سائلة (Oxytetracycline) من خلال إبراز التأثير لعدة عوامل

- وقت الاتصال
- كتلة الممتزات
- التركيز المبدئي للمخلفات السائلة

تأثير درجة الحموضة على قدرة امتصاص هذا المضاد الحيوي على مادة الامتصاص (Luffa)

Summary

Our water resources are threatened by a form of waste of pharmaceutical origin, which is not eliminated by conventional biological treatments and therefore ends up in treatment plants, in aquatic environments, and may be present even in drinking water. They thus constitute a potential long-term threat to health and the environment. It is therefore time to seriously deal with the elimination of these pollutants for this there it is must be to seek operations less knives

• The preparation of the adsorbent material in order to improve its adsorption capacity by increasing its specific surface and bringing it closer to that of commercial activated carbons, the main adsorbents used in water treatment, which are expensive and require costly regeneration , which makes them inaccessible to developing countries.

• The implementation of the adsorption process in static mode at the laboratory scale of an artificial solution containing a pharmaceutical effluent (Oxytetracycline) by highlighting the influence of several parameters:

_ Contact time

_ Mass of adsorbent

_ Initial concentration of the effluent, the pH on the adsorption capacity of this antibiotic on our adsorbent material (Luffa)

Table des matières

Introduction Générale……..…….....1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

I. Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement 6
I.1. Présence des médicaments dans l'environnement 6
I .2 .Présence des antibiotiques dans l'environnement : 8
I . 2 . Source de présence de produits pharmaceutiques dans les cours d'eau 8
I .4 Les dommages sanitaires et environnementaux des polluants pharmaceutiques 9
I .5 Impacts potentiels de santé des personnes :..... 10

CHAPITRE II : Techniques de traitement de l'eau

II. Différentes techniques de traitement de l'eau 12
II.1. Traitements biologiques 12
II.2. Traitements physico-chimiques..... 12
II.3. Traitements thermiques 13
II.4. Traitements chimiques spécifiques 13
II.5. Echange d'ions 13
II.6. Techniques membranaires..... 13
II.7. L'adsorption..... 14
II.7.1.Définition 14
II.7.2.Types d'adsorption 14
II.7.3. Mécanisme d'adsorption..... 15
II.7.4.Les adsorbants 16
II.7.5.Cinétique adsorption 16
II.7.6.Classification des isothermes d'adsorption 17
a. Isotherme de type I :…… …… ……..……17
b. Isotherme de type II :…… ……..17
c. Isotherme de type III :…… …… ……..……18
d. Isotherme de type IV :…… …… ……..……18
e. Isotherme de type V :…… ……..18
II.7.7. Modélisation des différents types d'isothermes 18
a. Isotherme de Langmuir……...…19
b. Isotherme de Freundlich……..19
II.7.8.Facteurs influençant l'adsorption 20
a. La nature de l'adsorbant……20
- Les adsorbants polaires..... 20
b. Le type d'adsorbant ……20
c. La nature de l'adsorbât …….....20
d. Les concentrations des substances à adsorber……...20

e. La nature du milieu……..21
f. Les facteurs physiques..... 21
II.7.9. Domaines d'application de l'adsorption [10] 21

CHAPITRE III : La Luffa Cylindrica

III. 1.Historique 22
III.2.Description de la plante..... 23
III.2.1. Propriétés physiques 24
III.2.2. Stabilité chimique de la Luffa 24
-Action des acides 24
-Action des oxydants 24
III.3. Caractérisation morphologique 24
III.3.1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) 24
III.3.2. Analyse au microscope optique (MO) 25
III.3.3 Analyse par spectrométrie infrarouge(IR) 26
III.4.Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica 27
III.5. Utilisations 27

CHAPITRE IV : L'Oxytétracycline

IV.1.Historique 30
IV.2.Définition 30
IV.3.Structure chimique 30
IV.4.Propriétés physico-chimiques 31
IV.4.1.Caractères physiques 31
IV.5.Caractères chimiques 31
IV.5.1.Stabilité..... 31
IV.6.Mécanisme d'action 32
IV.7.Présence de l'Oxytétracycline dans l'environnement..... 33

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V: Matériel et Méthodes

V. Préparation de l'adsorbant (Luffa) : 36
V.1.Lavage à l'eau chaude : 36
V.2.Lavage par l'eau de Javel : 36
V.3.Lavage avec une solution de la soude NaOH : 37
V.4. Lavage avec l'acide nitrique HNO_3 : 37
V.5.Séchage : 38
V.6.Carbonisation :..... 38
V.7.Traitement avec Na_2CO_3 : 38
V.8.Broyage :..... 39
V.9.Tamisage : 39
V.2. Dispositif expérimental : 40

V.3. Préparation des solutions d'Oxytétracycline : **40**
V.4. Méthode d'analyse [34] : **41**
V.4.1.Principe de la méthode : **41**
V.4.2. Spectrophotomètre UV/Visible : **41**
V.4.3. Loi de Beer-Lambert : **42**
V.4.4.Détermination des longueurs d'onde de travail : **43**

CHAPITRE VI : Résultats et discussion

VI.1.Établissement des courbes d'étalonnage : **47**
VI.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : **47**
VI.2.1. L'effet du temps de contact : **47**
VI.2.1.1.détermination de temps d'équilibre : **47**
VI.2.1.2.Détermination de l'ordre de la cinétique : **49**
VI.2.2. Effet de la masse du luffa Cylindrica : **52**
VI.2.3. L'effet de la concentration initiale d'Oxytétracycline: **53**
VI.2.3.1. Établissement de l'isotherme d'adsorption : **53**
VI.2.3.2. Application du modèle de Langmuir : **54**
VI.2.3.3.Application du modèle de Freundlich : **54**
VI.2.3. L'effet de pH initial d'Oxytétracycline: **58**
Conclusion Générale **61**

LISTE DES FIGURES

PARTIE THEORIQUE

La fig I.1 Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique 5

Fig I.2.Voies possibles de contamination de l'environnement dulçaquicole (eau douce) par les antibiotiques à usage vétérinaire 6

Fig.II.1 : Schéma de l'adsorption physique.....12

Fig.II.2 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption 14

Fig.II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption 17

Fig III. 1: Fruit de Luffa 22

Fig III.2.a : Coupe transversale du fruit de Luffa 24

Fig. III.2.b : Coupe longitudinale fruit de Luffa..... 24

Fig.III.3 : faisceaux vasculaires Fibres de Luffa obtenu par MEB 24

Fig III.4 : Structure au microscope optique de la fibre du Luffa Cylindrica ..... .25

Fig.IV.1: Structure de l'Oxytétracycline 31

Fig.IV.2: Biodégradation de l'Oxytétracycline 32

FigIV.3 : Action antibactérienne de l'Oxytétracycline..... 33

Fig.V.1.luffa après le traitement avec l'eau de javel 36

Fig.V.2.Traitement à la soude..... 37

Fig.V.3.décantation dans le dessiccateur 38

Fig.V.4.Séchage dans l'étuve à 105°C 38

Fig.V.5.Luffa après séchage 38

Fig.V.6.Traitement avec Na2CO3 39

Fig.V.7.la machine utilisé pour le broyage 39

Fig.V.8. Tamis de solen laboratoire 40

Fig.V.9. Schéma du dispositif expérimental en mode statique 41

Fig.V.10.La solution d'Oxytétracycline dans un flacon 41

Fig.V.11.Schéma d'un spectrophotomètre 42

Fig.V.12.principe de mesure par spectrophotomètre UV 43

PARTIE EXPERIMENTALE

Fig. VI.1. Courbe d'étalonnage..... 46

Fig. VI.2.Evolution de quantité adsorbée en fonction de temps 47

Fig. VI.3. Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'Oxytétracycline par le Luffa Cylindrica en utilisant l'expression cinétique de pseudo-premier ordre 49

Fig. VI.4. Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'Oxytétracycline par le Luffa Cylindrica en utilisant l'expression cinétique de pseudo-deuxième ordre 50

Fig. VI.5. Evolution de la cinétique expérimentale et théorique (C=50 mg/l, m=0.5g) 51

Fig. VI.6. Effet de la masse du Luffa sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline 53

Fig. VI.7. Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur le Luffa 54

Fig. VI.8.Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur Luffa Cylindrica 55

Fig. VI.9.Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur Luffa Cylindrica 56

Fig. VI.9. Facteur de séparation d'adsorption d'Oxytétracycline Sur le Luffa Cylindrica . 57

Fig. VI.10.Comparaison entre les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée à l'équilibre et les valeurs calculées par les deux modèles 59

Fig. VI.11.Evolution de la quantité adsorbée en fonction de Ph 60

Liste des tableaux

PARTIE THEORIQUE

Tableau I.1.quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement 4

Tableau I .2. Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable 7

Tableau.II.1 : Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 13

Tableau.II.2 : Propriétés des principaux adsorbants utilisés 14

Tableau III.1 : Composition chimique des différentes parties de la Luffa Cylindrica 24

Tableau.III.2 : Comparaison des caractéristiques de Luffa Cylindrica avec d'autres fibres cellulosiques 25

Tableau.III.3: Bande d'absorption du rayonnement IR sur Luffa Cylindrica 26

Tableau.III.4 : Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica 26

Tableau.IV.1 : Présence de l'Oxytétracycline dans les milieux aquatiques 34

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau VI.1 Densité optique pour différentes concentrations de solution d'Oxytétracyclin 46

Tableau VI.2. Quantité d'adsorption d'équilibre 48

Tableau VI.3. Paramètres cinétiques pour l'adsorption d'Oxytétracycline Sur le Luffa Cylindrica. 50

Tableau VI.4. Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir 57

Tableau VI.3. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich 58

Introduction Générale

Introduction Générale

La civilisation moderne améliore considérablement la qualité de la vie. Mais malheureusement, elle est accompagnée par des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et de plus en plus nocifs. La pollution est partout, qu'il s'agit de l'air, de l'eau ou du sol. Leurs qualités varient inversement avec le bien être de la population. Et une des préoccupations majeures de l'humanité est la lutte contre la pollution à l'égard des nuisances notables engendrées par cette dernière sur l'environnement. **[44].**

Pendant la dernière décennie, la détection fréquente de composés pharmaceutiques dans l'environnement a suscité une grande préoccupation scientifique et publique. En effet, ces micropolluants présentent un risque éco-toxicologique envers les organismes vivants qui n'est pas complètement évalué. Ces molécules présentent, surtout dans le milieu aqueux, un très haut danger pour des concentrations de l'ordre du mg/L. Ces dernières sont suffisantes pour induire des troubles de la reproduction chez diverses espèces de poissons et d'autres organismes aquatiques. Ces micropolluants constituent aussi une grave menace pour la santé publique malgré leurs très faibles concentrations. **[45]**

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

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

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la Luffa Cylindrica : un matériau végétal constitué d'un réseau très fibreux ayant une grande surface spécifique, susceptible d'adsorber

les produits pharmaceutiques, les métaux lourds (Cd^{2+},Pb^{2+},Hg^{2+},Cr^{3+}) ,les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques.

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

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

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

I. Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

I.1. Présence des médicaments dans l'environnement

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement est une préoccupation mondiale croissante, car les médicaments à usage humain ou les médicaments vétérinaires sont les principales sources de contamination.

Les produits pharmaceutiques dans l'environnement peuvent poser un problème pour la santé humaine, bien que les concentrations de préparations pharmaceutiques puissent être faibles, l'exposition à un mélange de médicaments avec d'autres produits chimiques peut présenter un risque pour la santé humaine Les effets synergiques peuvent entraîner une intensification des propriétés thérapeutiques et même des concentrations plus faibles Il peut être dangereux pour les personnes pour qui le médicament est contre-indiqué.

Les **application programming interface** (API) ont libérés en grande quantité dans l'environnement lors de la consommation de médicaments humains et vétérinaires, entre 30 et 90 % d'une dose orale étant excrétée dans l'urine. En tant que substance active, une étude mondiale montre que plus de 600 API différents ont été détectés dans le l'environnement et dans certains cas lorsque À des niveaux qui présentent un risque significatif pour l'environnement, des drogues ont également été détectées dans l'eau potable, les eaux usées, les boues d'épuration et le sol.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales, incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc **[1,2].**

En plus d'autres polluants chimiques tels que les pesticides, les biocides ou les produits chimiques industriels, le rejet de produits pharmaceutiques dans l'environnement doit être réglementé afin d'assurer une information et une transparence adéquates sur les impacts environnementaux des produits pharmaceutiques, et une évaluation adéquate et fiable des risques environnementaux des produits pharmaceutiques empêche et contrôle les rejets de produits pharmaceutiques dans l'environnement tout au long de leur cycle de vie dans les émissions de produits pharmaceutiques dans l'environnement lorsque la prévention n'est pas possible

Tableau I.1.quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.**[3,4,5,6].**

Groupe	Produit Pharmaceutique
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxycillin, Spiramycin. Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
Antidépressifs	Mianserin
Tranquillisants	Diazepam
Antiépileptiques	Carbamazepine
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenoprofen, Paracetamol
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogènes et Hormones	Estrogenes et Hormones17--estradiol, 17--ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
Beta-Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

La **figure I.1** montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet**. [7].**

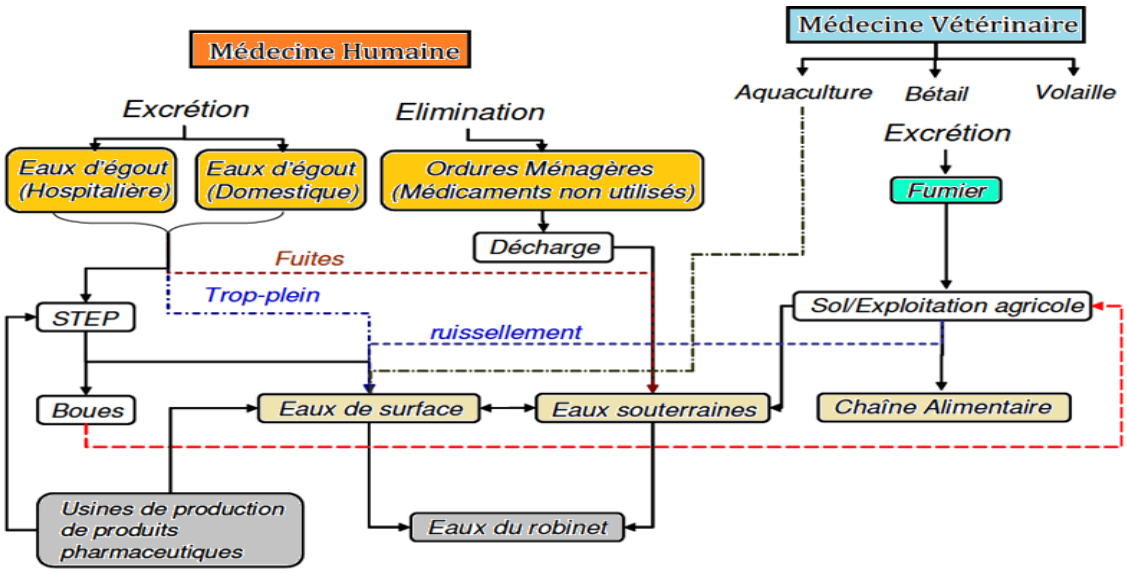


Figure I.1. Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique **[7].**

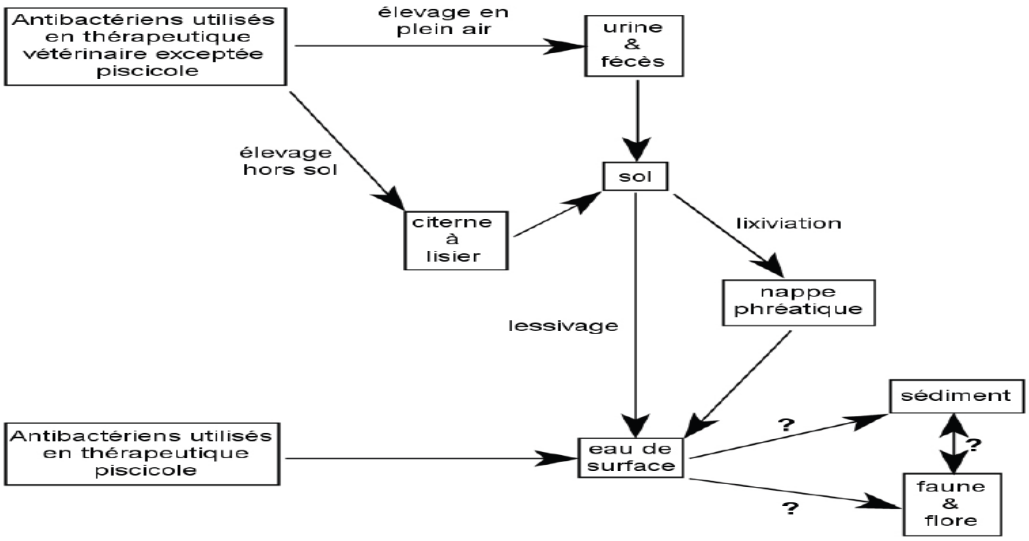
De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose administrée en 24 heures se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les fèces et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques. **[8]**

I .2 .Présence des antibiotiques dans l'environnement :

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

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

Des concentrations de 20 ng/kg de tétracyclines ont ainsi été détectées dans le sol. Elles peuvent alors contaminer les eaux de surface par lessivage ou contaminer les eaux souterraines par lixiviation.. **[9]**



Figuer I.2. Voies possibles de contamination de l'environnement dulçaquicole (eau douce) par les antibiotiques à usage vétérinaire **[10].**

I . 2 . Source de présence de produits pharmaceutiques dans les cours d'eau

Les médicaments et les drogues finissent par s'infiltrer dans les cours d'eau, les lacs et les rivières de nombreuses façons.

Les canaux d'égouts font partie de ces principaux moyens, lorsque nous prenons des médicaments, notre corps absorbe une petite partie de leurs composants chimiques, tandis que

l'autre partie est excrétée dans les processus d'excrétion, ainsi que l'élimination directe et incorrecte des médicaments en les versants dans la toilette augmente leur présence dans les cours d'eau.

Suintements chimiques - Tels que les antibiotiques et les hormones – également naturellement pendant l'agriculture et l'élevage, pratiques qui utilisent de nombreux produits chimiques pour traiter des maladies ou améliorer la production.

De plus, les usines pharmaceutiques contribuent également à l'infiltration de produits chimiques pharmaceutiques dans les cours d'eau. Par exemple, des niveaux très élevés de certains antibiotiques ont été trouvés dans une usine de traitement des eaux usées à proximité d'un certain nombre d'usines pharmaceutiques en Inde.

Tableau I .2. Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable **[1,3,11]**.

Composés	Pays	Concentration maximaleretrouvée (ng/L)
Bezafibrate	Allemagne	27
Bleomycine	Angleterre	13
Acide Clofibrique	Angleterre Allemagne Italie	Identification qualitative
Carbamazepine	Canada Etats Unis	24 258
Diazepam	Angleterre Italie	10 23.5
Diclofenac	Allemagne	6
Gemfibrozil	Canada	70
Ibuprofène	Allemagne	3
Phénazone	Allemagne	400
Propylphénazone	Allemagne	120
Tylosin	Italie	1.7

I .4 Les dommages sanitaires et environnementaux des polluants pharmaceutiques

La présence de dérivés pharmaceutiques dans les eaux de surface ou souterraines est devenue un problème de pollution subi par tous les pays, en particulier les pays développés, en raison des quantités énormes de médicaments consommées par leur population.

La pénétration de tels polluants dans l'eau potable augmentera la consommation de différents types de médicaments (doses médicamenteuses obligatoires) par les individus dans les sociétés, ce qui les exposera au risque de maladie.

L'arrivée de certains polluants pharmaceutiques dangereux tels que les médicaments de chimiothérapie (médicaments cytotoxiques) dans l'environnement marin entraînera la mort de la vie marine nécessaire dans le réseau trophique et associée à d'autres vies marines (perturbation de la biodiversité) (Turk M et al., 2004) Il existe un grand danger pour les médicaments de chimiothérapie qui proviennent de leur capacité à provoquer des déformations, des cancers et des mutations dans les cellules saines lorsqu'ils y sont exposés. Il est considéré comme l'un des risques les plus dangereux pouvant entraîner la destruction des écosystèmes environnants de plantes, d'animaux et la faune.

I .5 Impacts potentiels de santé des personnes :

Les scientifiques ne savent pas encore la pleine ampleur et importance des effets de ces composés chimiques sur la santé des personnes. Les concentrations des pharmaceutiques dans l'environnement sont basses et ne sont pas susceptibles d'être une menace immédiate de santé des personnes. Il y a des informations disponibles limitées au sujet des effets sur la santé à long terme potentiels. La plupart des pharmaceutiques dégradent dans l'environnement, mais ont une qualité de la pseudo-persistance due au dégagement continuel de ces contaminants par l'intermédiaire de l'utilisation, de l'excrétion, et de la disposition. **[12].**

Chapitre II

Techniques de traitement de l'eau

II. Différentes techniques de traitement de l'eau

II.1. Traitements biologiques

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

Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, bactéries principalement. Les micro-organismes hétérotrophes utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie **[13]**.

II.2. Traitements physico-chimiques

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

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

<u>1-Prétraitement</u> : dégrillage, dessablage, déshuilage,

<u>2-Traitement primaire</u> : simple décantation avec récupération des boues et écrémage des flottants,

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

4. Traitement tertiaire : Les traitements tertiaires font appel à des opérations unitaires ou à des techniques basées sur des réactions chimiques sélectives, sur l'échange d'ions, l'adsorption ou les procédés de séparation sur membranes poreuses **[13]**.

II.3. Traitements thermiques

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

Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises **[13]**.

II.4. Traitements chimiques spécifiques

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

Ces traitements englobent également la désinfection des eaux pour éliminer tout risque de contamination par les microorganismes. La désinfection ne peut être réalisée que si l'eau est préalablement épurée et clarifiée **[14]**.

II.5. Echange d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des substances minérales ou organiques, comportant dans leur structure, des fonctions acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles, avec ceux du liquide à traiter. Cette technique permet d'éliminer presque tous les ions polluants de l'eau **[2, 15]**.

II.6. Techniques membranaires

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

Il existe actuellement quatre catégories ou " classes" de membranes, de la plus petite à la plus grande selon la taille des pores. Ce sont l'Osmose Inverse (OI), la Nano Filtration (NF), l'Ultrafiltration (UF) et la Micro-Filtration (MF) **[16]**.

II.7. L'adsorption

II.7.1.Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [**13]**.

II.7.2.Types d'adsorption

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

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

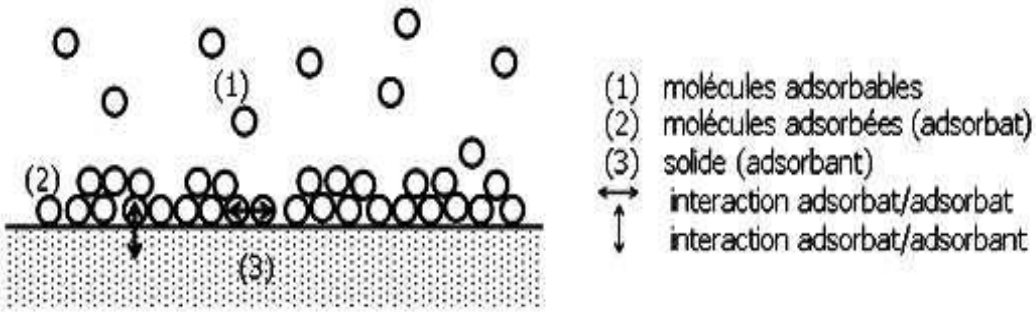


Figure.II.1 : Schéma de l'adsorption physique **[8]**.

- une adsorption chimique ou chimisorption est, en général, un phénomène plus lent et exothermique. Elle est caractérisée par des forces plus intenses. Des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption est en général irréversible **[3].**

L'énergie d'activation, dans le processus de physisorption, ne peut être mise en jeu tandis que, lors de la chimisorption, elle peut être déterminée avec une très grande précision.

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

Tableau.II.1 : Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [3, 4,5].

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

II.7.3. Mécanisme d'adsorption

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

Etape 1 -Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physicochimiques du milieu. Le coefficient de transfert correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires par exemple.

Etape 2 - Transferts de masse internes : transfert de masse interne macroporeux et transfert de masse interne microporeux. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur du charbon se fait sous l'influence du gradient de concentration. En général, on distingue la diffusion dans le volume des pores et la diffusion à la surface des pores pour les molécules déjà adsorbées.

Etape 3 - Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique **[13]**.

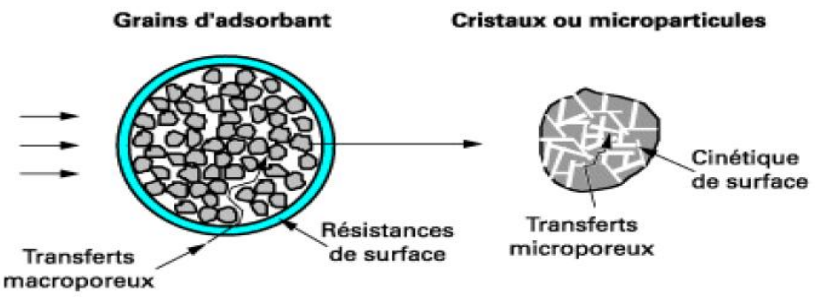


Figure.II.2 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption [13].

II.7.4.Les adsorbants

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

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

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où, le nom de tamis moléculaires) **[12]**.

Tableau.II.2 : Propriétés des principaux adsorbants utilisés [12].

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

II.7.5.Cinétique adsorption

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

particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption, quand elle a lieu significativement (K_L faible, n >1), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse **[9]**.

La réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide), pouvant conduire à des complexes de surface entre le soluté et le solide, est globalement schématisée par :

$$(\text{SITE LIBRE})_{\text{solide}} + (\text{SOLUTE})_{\text{liquide ou gaz}} \underset{\text{désorption}}{\overset{\text{adsorption}}{\rightleftharpoons}} (\text{COMPLEXE})_{\text{solide}}$$

Au temps t = 0	C_0	0
q_m (ou q_e)	C_t	q_t

Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et de sa réaction inverse de désorption (k_{des} ou k_{-1}), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_0 (équation I).

$$\mathbf{K^0 = \frac{k_{ads}}{k_{dés}}}$$

Compte tenu de l'équilibre, q_m ne peut jamais être atteint dans des conditions classiques d'expérimentation et la réaction s'arrête quand $q_t = q_e$ et $C_t = C_e$. **[17].**

II.7.6.Classification des isothermes d'adsorption

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

a. Isotherme de type I :

Cette isotherme est relative à la formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 °A. **[3]**.

b. Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontré. Elle s'obtient sur des solides peu poreux ou à macro pores supérieurs à 500A°. Les poly couches apparaissent une fois que la surface est pratiquement et entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire. **[3]**. **[**

c. **Isotherme de type III :**

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire. **[3]**.

d. Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000A°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque. **[3]**.

e. Isotherme de type V :

Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. **[3]**.

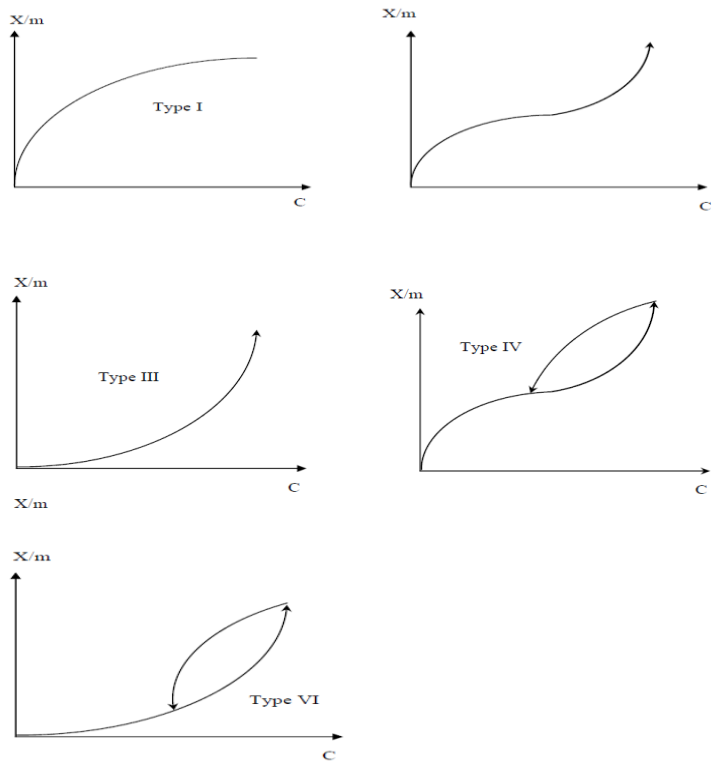


Figure.II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [3].

II.7.7. Modélisation des différents types d'isothermes

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbat

fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption **[3].**

a. **Isotherme de Langmuir**

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

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

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

$$\mathbf{q_e = \frac{q_m \,.b.C_e}{1+b.C_e}} \qquad \textbf{(1)}$$

Avec

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

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

Ce : concentration à l'équilibre (mg/1),

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

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

$$\mathbf{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m\, b} + \frac{C_e}{q_m}} \qquad \textbf{(2)}$$

b. **Isotherme de Freundlich**

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

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

$$\mathbf{q_e = k.\, C_e^{\,1/n}} \qquad \textbf{(3)}$$

Avec

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

C_e: concentration à l'équilibre (mg/1).

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

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

$$\mathbf{Ln\ q_e = Ln\ K + (1/n)\ Ln(C_e)} \quad \mathbf{(4)}$$

II.7.8.Facteurs influençant l'adsorption

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

a. La nature de l'adsorbant

On distingue :

- Les adsorbants polaires

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

- Les adsorbants non polaires

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

b. Le type d'adsorbant [3]

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

- la surface spécifique qui s'étend de 1 m^2/g à plus de 1500 m^2/g,
- Le volume des pores et leurs distributions ;
- les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

c. La nature de l'adsorbât [10]

Elle est caractérisée par :

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

d. Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. Plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant **[3].**

e. La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante **[5].**

f. Les facteurs physiques

- L'agitation

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe par conséquent, le processus de transfert de matière par diffusion s'accentue ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption **[4].**

- La température

L'adsorption est souvent un processus exothermique, elle est favorisée par les basses températures **[5,10].**

II.7.9. Domaines d'application de l'adsorption [10]

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

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

Chapitre III

Luffa Cylindrica

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

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

Longtemps, ses fruits étaient utilisés comme « éponge végétale ».

La Luffa est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées [12]. Il y a deux espèces principales de luffa cultivée: la luffa à angles ou gombo chinois (acutangula de Luffa), fruit non-mûr avec des arêtes longitudinales consommé comme courge d'été et la courge lisse de luffa ou d'éponge (moulin d'aegyptiaca de Luffa) parfois mangé comme légume, mais dont le fruit mûr est principalement employé pour faire des éponges pour des produits de beauté et le nettoyage de peau [19].

III.2.Description de la plante

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

Figure III. 2: Fruit de Luffa

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

un stade avancé de la maturation, le fruit de la Luffa ressemble à un réseau spongieux de fibres à la fois moelleux et très léger [12].

III.2.1. Propriétés physiques [12]

- une densité comprise entre 0,7 et 0,86 ;
- Un touché rigide et désagréable ;
- jaunissement aux températures élevées (≈120°C) ;
- Brûlent plus au moins rapidement

III.2.2. Stabilité chimique de la Luffa

La Luffa à angles peut être stockée jusqu'à 2 à 10 semaines à 12°C [20,21].

-Action des acides

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

-Action des oxydants

Les oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène, EDTA) à faible concentration détruisent les colorants existants dans les fibres des cordes de Luffa et sont utilisés pour son blanchiment [22].

III.3. Caractérisation morphologique [12]

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

III.3.1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) [12]

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

- la partie centrale du fruit s'appelle le noyau ou bien le filet,
- la partie périphérique au noyau s'appelle le mur,

- la couche superficielle recouvrant le mur est constituée d'une quantité importante de faisceaux vasculaires (Figure.III.3).

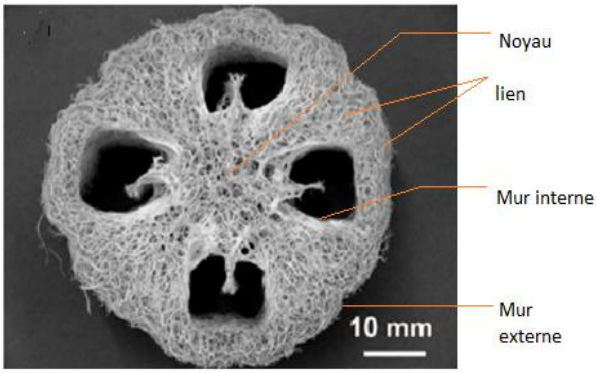


Figure III.2.a : Coupe transversale du fruit de Luffa [25].

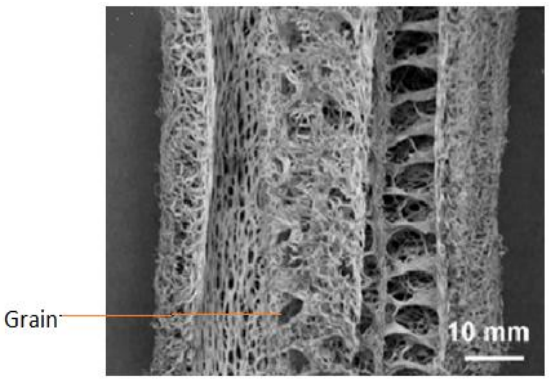


Figure. III.2.b : Coupe longitudinale fruit de Luffa [25].

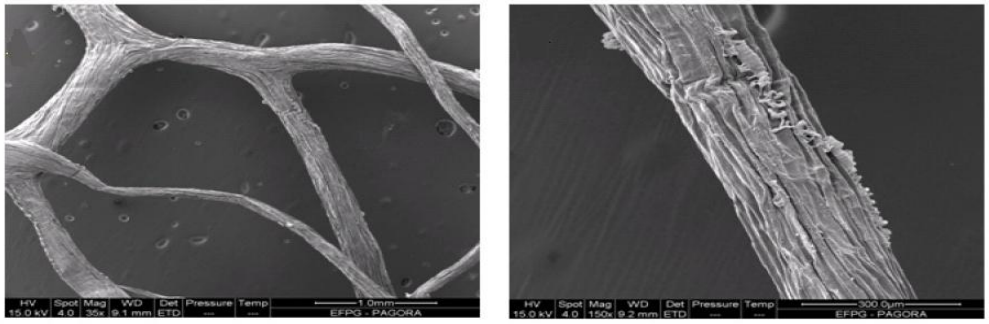


Figure.III.3 : faisceaux vasculaires Fibres de Luffa obtenu par MEB [23].

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

Tableau III.1 : Composition chimique des différentes parties de la Luffa Cylindrica [24].

	% C	% H	% N	% O	Autres	Totale
Mur interne	49.5	8.18	2.97	36.1	3.25	100%
Mur externe	46.5	7.72	3.78	37.6	4.4	100%
Lien	59.6	8.09	2.96	26.5	2.85	100%
Noyau	66.1	6.75	5.03	21.3	0.82	100%

III.3.2. Analyse au microscope optique (MO) [25]

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

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

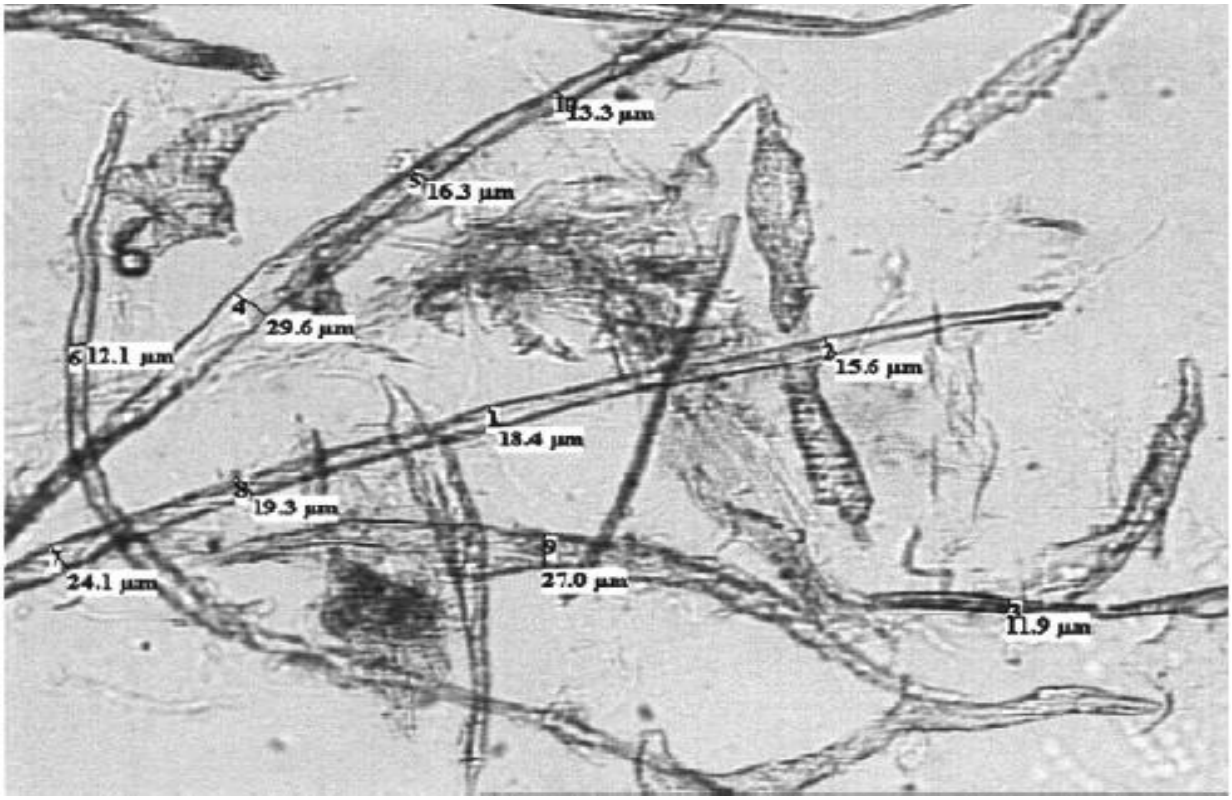


Figure III.4 : Structure au microscope optique de la fibre du Luffa Cylindrica [25].

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

Tableau.III.2 : Comparaison des caractéristiques de Luffa Cylindrica avec d'autres fibres cellulosiques [12].

Origine des fibres	Longueur (mm)	Diamètre (µm)	Densité	Taux de reprise (%)
Luffa Cylindrica	0,9	8-30	1,46	7,5
Bois	8 – 20	-	1,4 – 1,5	6,5
Coton	5 – 65	10 - 40	1,54	8,5

III.3.3 Analyse par spectrométrie infrarouge(IR) [26]

Le spectre du rayonnement IR appliqué à l'échantillon de fibre est enregistré sur une bande de fréquence d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. Cet enregistrement a été réalisé à l'aide d'un spectromètre « BECKMAN Acculab9 ».

Les résultats d'enregistrement du spectre infrarouge appliqué à l'échantillon de la Luffa Cylindrica et les valeurs de mesure sont regroupés dans le tableau.III.3 ci-dessous.

Tableau.III.3:Bande d'absorption du rayonnement IR sur Luffa Cylindrica [12].

Fréquence (cm^{-1})	Transmittance(%)	Fréquence (cm^{-1})	Transmittance(%)
3350	50	1370	4
3150	51	1295	34
2840 à 2920	2	1150	43,5
2720	38	1080	48
2670	42	965	47
1710	60	885	52,5
1595	58	835	58
145	2	720	23

L'analyse des fibres de Luffa Cylindrica possède des impuretés caractérisées par des bandes d'absorption, en plus il possède un certain nombre de groupement notamment :

- Le groupement OH : Les vibrations dues aux hydroxyles se définissent entre 2800 et 3500cm^{-1}, le spectre présente un pic à 3360 cm^{-1} qui représente d'une part les vibrations de valence des OH de constitution et d'autres part celles des liaisons OH de l'eau adsorbée.
- Le groupement C=C : On trouve sur le spectre deux bandes qui se situent dans l'intervalle (1450 – 1600) cm^{-1}, la première à 1450 cm^{-1} et la deuxième à 1590 cm^{-1} ; elles sont dues aux liaisons du cycle aromatique (Phénol).

III.4.Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica

La composition massique des différents composants de la Luffa Cylindrica est résumée dans le tableau.III.4 ci-dessous:

Tableau.III.4 : Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica [23].

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

III.5. Utilisations

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

D'autres applications telles que l'isolation des bâtiments ou la confection de fibres (aussi résistantes que des fils d'acier) ont également été identifiées. La société Italienne Vela a entrepris, avec le soutien de l'Union Européenne, de tester cette matière première qui a déjà reçu le surnom de « plastique vert » et qui fait l'objet d'une culture expérimentale en Sardaigne. Si l'Union Européenne est à la pointe des recherches sur la Luffa, les pays du Maghreb et l'Afrique tropicale bénéficient d'un climat plus favorable à sa culture, une chance à saisir [12].

La paraguayenne Elsa Zaldivar a remporté le Prix Rolex 2008 des créateurs d'entreprise grâce à un projet qui consiste à former les femmes chefs de famille à traiter le fruit de la Luffa Cylindrica pour en faire des gants de toilette et des sandales, mais aussi à mélanger les résidus de cette éponge végétale avec du plastique recyclé, pour en faire un matériau solide. Il serait possible d'en bâtir des murs, une technologie qui peut contribuer au sauvetage des forêts en substituant aux planches de bois ce matériau composite à base de Luffa [27].

Au Paraguay, l'exploitation des fruits de la Luffa a été encouragée par l'état pour que les familles d'exploitants puissent affronter la concurrence de la culture du soja et du coton. La Luffa peut être utilisée comme rembourrage pour les meubles ou les sièges de voitures, pour en faire des sacs, des chaussures, des éponges de bain, des sandales, des semelles, des tampons abrasifs pour récurer les casseroles (qui ne rayent pas les surfaces en Téflon), comme ingrédient de savons artisanaux, et même comme remède aux problèmes de sinus. Un autre bon côté de la Luffa est qu'elle fleurit toute l'année ce qui est appréciable pour les apiculteurs car elle permet de nourrir, de maintenir en bonne santé et d'assurer la production de miel de toute une ruche [27].

Comme autres utilisations, nous pouvons dire que :

- La consommation des courges d'éponge peut fournir quelques constituants antioxydants pour le corps humain.

- Les graines de Luffa contiennent 40% d'huile employée dans l'alimentation, dans la production du biodiesel et dans la formulation de produits cosmétiques pour ses propriétés réparatrices et nourrissantes. Elle pourvoit l'épiderme de lipides sans laisser de film gras en surface [28].

- L'éponge de Luffa a été employée comme milieu de culture pour cellule humaine [29].

Chapitre IV.

L'Oxytétracycline

IV.L'Oxytétracycline

IV.1.Historique

En 1950, un célèbre chimiste Écossais, Robert B Woodward, a travaillé sur la structure chimique de l'Oxytétracycline, permettant à Pfizer de produire en masse le médicament sous la dénomination commerciale « Terramycine ». Cette découverte par Woodward a été une avancée majeure dans la recherche sur la Tétracycline. **[46]**

IV.2.Définition

L'Oxytétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit par le procédé de fermentation de l'actinomycète (micro-organisme) Streptomyces rimosus. Il possède un large spectre d'activité antimicrobienne contre un grand nombre d'organismes à gram positif et négatif (Rickettsiae , Leptospirae, mycoplasmes, Chlamydia). Son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes [30].

IV.3.Structure chimique

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

* Un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chainons,

* Une structure très oxygénée comportant notamment :

-Un noyau phénol,

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

-Un hydroxyle énolique,

* Une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),

* Une fonction carboxamide [31].

* Sa formule chimique : $C_{22}H_{24}N_2O_9$ avec une masse molaire de 460,434 g/mol de masse molaire 460,4 g.

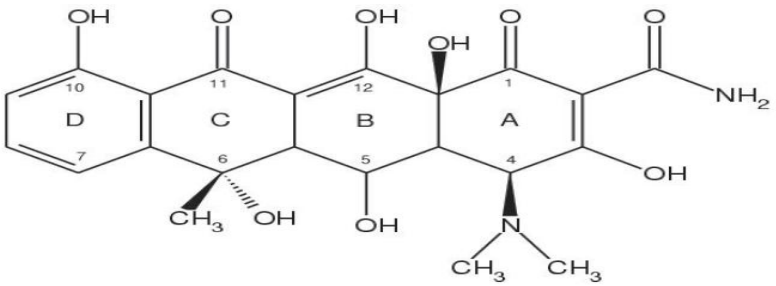


Figure.IV.1: Structure de l'Oxytétracycline [31].

IV.4.Propriétés physico-chimiques

IV.4.1.Caractères physiques

L'Oxytétracycline est une base faible à cause du groupement diméthylamino. Les sels sont facilement dissociés. Le plus souvent, c'est un sel de chlorhydrate. C'est une poudre solide jaune, inodore, de saveur amère d'où la nécessité d'enrober ou pelliculer les comprimés. Cette poudre est peu soluble dans les solvants organiques. Sa solubilité dans l'eau est de 100g/l à 20°C. Son Point de fusion est de 180°C [31].

IV.5.Caractères chimiques

Base monovalente, sel facilement cristallisable **[31]**.

IV.5.1.Stabilité

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

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

La biodégradation de l'Oxytétracycline dans l'eau douce est lente. Les conditions anaérobies réduisent la vitesse de dégradation de l'Oxytétracycline **[31]**.

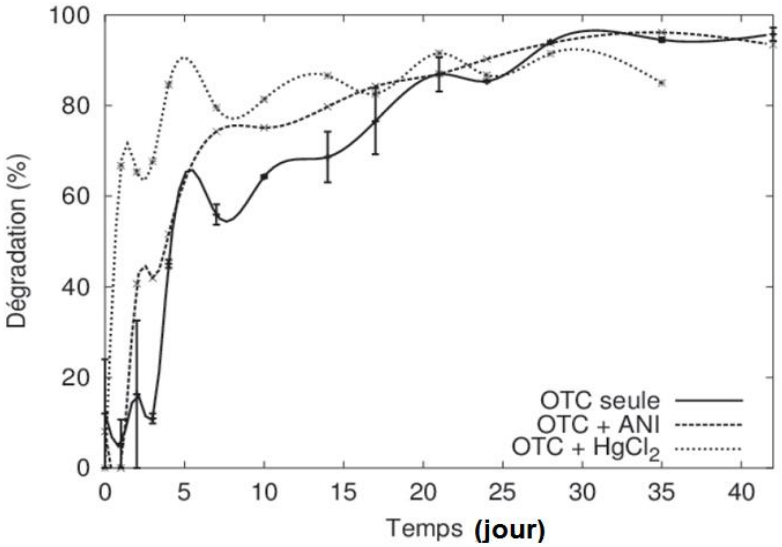


Figure.IV.2: Biodégradation de l'Oxytétracycline [31].

La dégradation de l'Oxytétracycline est d'autant plus rapide quand la lumière naturelle ou artificielle est intense. Des études ont montré que l'Oxytétracycline se dégrade très

rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle et dégradation totale est obtenue en moins de 9 jours **[31]**.

IV.6.Mécanisme d'action

II est aujourd'hui largement reconnu que les tétracyclines inhibent la synthèse protéique bactérienne en empêchant 1'association de l'aminoacyl - ARNt avec le ribosome bactérien. Pour interagir avec sa cible, l'Oxytétracycline doit préalablement traverser un ou plusieurs systèmes membranaires dépendant du caractère de la bactérie [32].

L'Oxytétracycline, sous la forme de complexes cationiques (probablement de calcium ou de magnésium), traverse passivement la membrane externe des bactéries à Gram négatif par les canaux porines. Le complexe cation métallique-Oxytétracycline est attiré à travers la membrane externe par le potentiel de Donnan. II s'accumule ensuite dans le paraplasme où il est probablement dissocié pour libérer de 1'oxytetracycline non ionisée, molécule faiblement lipophile capable de diffuser à travers la bicouche de la membrane cytoplasmique [33].

De la même façon, la forme non ionisée lipophile est probablement l'espèce transférée à travers la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram positif. Le passage des tétracyclines à travers la membrane cytoplasmique est actif et dépendant de la différence de pH entre 1'intérieur et l'extérieur de la cellule. Pour que 1'oxytetracycline se chélate, il faut que le pH et la concentration en ions métalliques soient plus élevés à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cellule [34].

En fait, il est probable que l'espèce active de l'antibactérien qui se fixe au ribosome soit le complexe métallique d'Oxytétracycline. La liaison de l'Oxytétracycline avec le ribosome est réversible, ce qui explique l'effet bactériostatique de cet antibiotique [32].

Plusieurs études ont montré un unique site de fixation de haute affinité avec le ribosome aboutissant à une rigidification de l'ensemble et empêchant la fixation des aminoacyl--ARN_t sur le ribosome [32,34].

II en résulte un blocage de la synthèse protéique par inhibition de sa phase d'élongation (figure IV.4). La chélation de l'Oxytétracycline par les ions magnésium fixés sur les ribosomes ou l'ADN parait être un phénomène secondaire. D'autres cibles ont été proposées sans qu'elles puissent rendre compte de l'effet Bactériostatique [32].

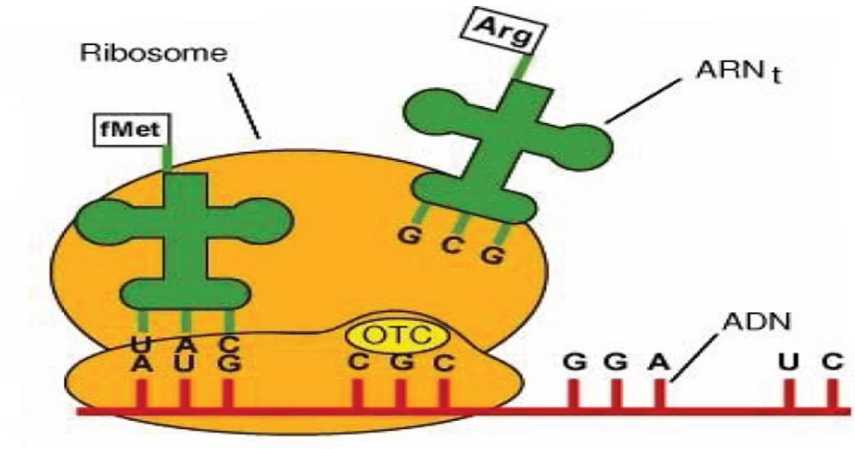


Figure.IV.3 : Action antibactérienne de l'Oxytétracycline [3].

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

Dans certains pays, des concentrations de 50 mg d'Oxytétracycline par litre d'effluent de station d'épuration ont été enregistrées **[35]**. L'Oxytétracycline peut également inhiber le procédé de nitrification dans les stations d'épuration classiques. En effet, des études ont montré que des concentrations d'Oxytétracycline de l'ordre de 100 à 250 mg/L peuvent inhiber la nitrification de 50%, réduisant ainsi considérablement l'efficacité d'un tel procédé de traitement **[36]**.

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

Tableau.IV.1 : Présence de l'Oxytétracycline dans les milieux aquatiques [37].

Milieu aquatique	Concentration (ng/L)	Lieu
Eaux de surface	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 hôpitaux	14	
Eaux usées urbaines	70 / 20 / 100-340 / 5-842 / 5	

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V

Matériel et Méthodes

V. Préparation de l'adsorbant (Luffa) :

L'objectif est d'améliorer la capacité d'adsorption du Luffa Cylindrica en augmentant sa surface spécifique.

Pour cela nous avons suivi les étapes d'un traitement complet qui comporte deux types :

1- Traitement physique : Lavage à l'eau chaude, lavage à l'eau distillée, décantation, séchage à 105 °C, carbonisation à 500 °C, broyage et le tamisage.
2- Traitement chimique : Lavage :
   - à l'eau distillée
   - Avec une solution de NaOH.
   - Avec une solution de HNO_3.
   - Avec une solution de Na_2CO_3.

V.1.Lavage à l'eau chaude :

Après avoir découpé grossièrement Le Luffa en morceaux, ont les trempent dans l'eau distillée portée à l'ébullition pendent 15min suivi d'un rinçage pour se débarrasser des poussières, des impuretés, des grains et les fragments de cordons lâchés. Cette opération est répétée dix fois.

V.2.Lavage par l'eau de Javel :

Les morceaux de Luffa sont lavée avec l'eau de Javel à 12° à température ambiante suivie d'un rinçage à l'eau distillée une dizaine de fois.

Fig.V.1.luffa après le traitement avec l'eau de javel.

Le blanchissement à l'eau de Javel fait dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels ainsi que les impuretés internes et une rugosité interraciale supplémentaire, par conséquent, les sites libres sont plus accessibles au molécules d'adsorbat et la surface spécifique devient plus important**[38]**.

V.3.Lavage avec une solution de la soude NaOH :

Ces morceaux sont trempées dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0.1% puis lavée avec la même solution, ils sont ensuite rincées avec l'eau distillée une dizaine de fois jusqu' à l'élimination complète de la solution alcaline.

Fig.V.2. Traitement à la soude.

Ce traitement alcaline a pour but la réduction de la rétention d'eau des fibres de Luffa, l'élimination des composés gommeux et cireux et l'augmentation de l'hydrophobicité de l'hémicellulose et par conséquent elle se dissoute en solution. Et il a été remarqué que la topographie de surface de fibres traitées avec la soude montre la formation des rayures grâce à la suppression de la lignine et l'hémicellulose donc ; l'amélioration de la surface spécifique de Luffa Cylindrica **[38]**.

V.4. Lavage avec l'acide nitrique HNO_3 :

Après le traitement alcaline on a effectué un traitement avec une solution d'acide nitrique à 30% à température ambiante en plaçant les morceaux de Luffa dans la solution acide pendent 15 min ensuite suivie d'une décantation pendent environ 20min.

L'acide nitrique, parfois appelé acide azotique, est un composé chimique de formule HNO_3. Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort (pK_a=-1,37) généralement utilisé en solution aqueuse. Dans notre cas HNO_3 contribue àl'activation chimique de l'adsorbantet enlève en partie les fractions d'hémicellulose et de cellulose qui constitue le Luffa **[39]**.

Fig.V.3.décantation dans le dessiccateur.

V.5.Séchage :

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

Fig.V.4.Séchage dans l'étuve à 105°C .**Fig.V.5.**Luffa après séchage.

V.6.Carbonisation :

La matière de Luffa séchée est carbonisée dans un four à 500 °C pendant 1 heure, la carbonisation ou la calcination st une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique. Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence, c'est-à-dire l'activation physique.

Pendant le chauffage dans une atmosphère inerte, des liens moléculaires seront cassés. Puisque les liaisons de C-O sont plus faibles que les liaisons C-C

V.7.Traitement avec Na_2CO_3 :

Après la carbonisation le Luffa est trempé dans une solution de carbonate de sodium 0.1 M à température ambiante pendent un quart d'heure. Puis filtrée et rincée avec l'eau distillé une

dizaine de fois, ensuit le Luffa carboné filtré et placé dans l'étuve pour le séchage pendent trois heures.

Fig.V.6. Traitement avec Na_2CO_3.

Le carbonate de sodium est un composé chimique ayant pour formule Na_2CO_3. Il s'agit d'un sel de sodium de l'acide carbonique. Dans notre cas ce produit est un agent d'activation chimique, après la carbonisation, ce produit chimique déshydrate la matière première carbonisée et par conséquence le changement et l'aromatisation du squelette de carbone par la création d'une superficie de structure poreuse **[39]**.

V.8.Broyage :

Le broyage de luffa est effectué avec une machine broyant, comme elle montre la figure. Cette opération est effectuée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène

Fig.V.7.la machine utilisé pour le broyage

V.9.Tamisage :

Le tamisage a été effectué au département de génie civil en utilisant une , cette opération consiste à classer par taille les grains de l'adsorbant broyé au moyen d'une série de tamis en plusieurs classes granulaires

Fig.V.8. Tamis de solen labortoire .

V.2. Dispositif expérimental :

Les expériences effectuées en mode statique, (Fig.III.1), le contact entre le Luffa et la solution d'Oxytétracycline a été réalisée sous agitation dans un Erlen Couvert de papier aluminium pour éviter la dégradation d'Oxytétracycline. L'agitation a pour but d'homogénéiser la solution d'adsorbât et d'augmenter la surface de contact entre les deux phases d'adsorption.

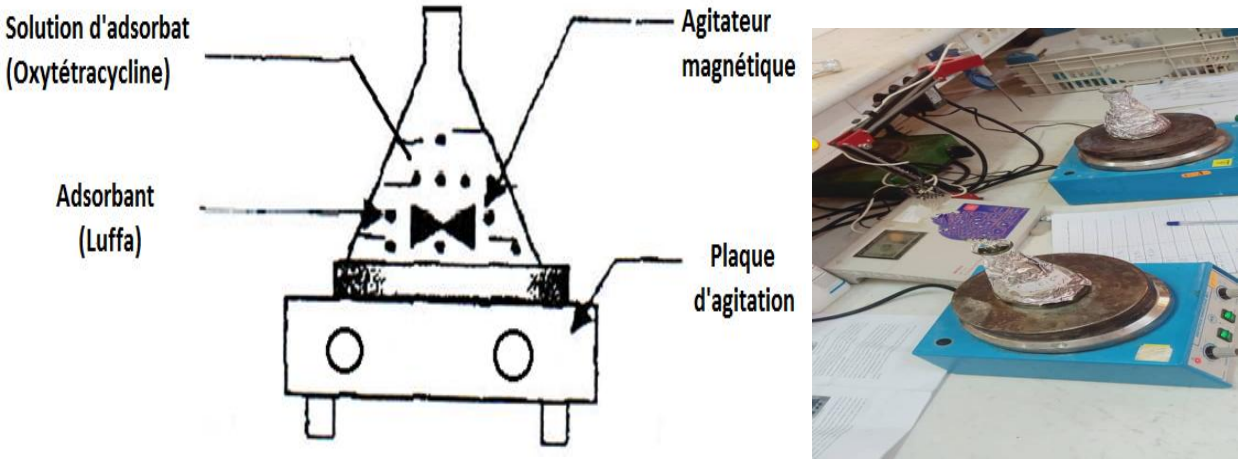


Fig.V.9. Schéma du dispositif expérimental en mode statique.

V.3. Préparation des solutions d'Oxytétracycline :

Les différentes solutions destinées aux essais sont préparées à partir d'une solution mère. Celle-ci est obtenue par un mélange de 250 mg d'Oxytétracycline (poudre) dans un litre d'eau distillée. Nous diluons les différentes proportions déterminées de la solution mère à un volume d'eau distillée donné pour avoir des solutions à différentes concentrations. (Fig.III.4), toutes les

expériences doivent être effectuées dans les quarante-huit heures qui suivent la préparation des solutions.

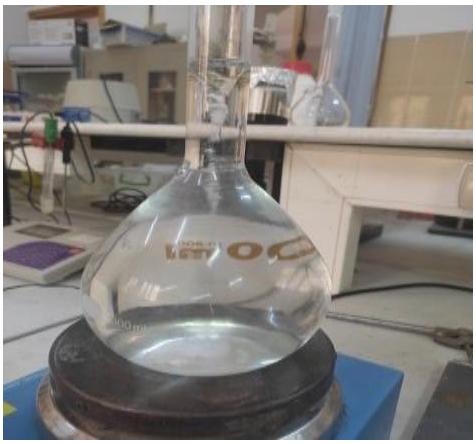


Fig.V.10. La solution d'Oxytétracycline dans un flacon

V.4. Méthode d'analyse [34] :

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. 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.

V.4.1.Principe de la méthode :

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 190 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles, 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.

V.4.2. Spectrophotomètre UV/Visible :

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

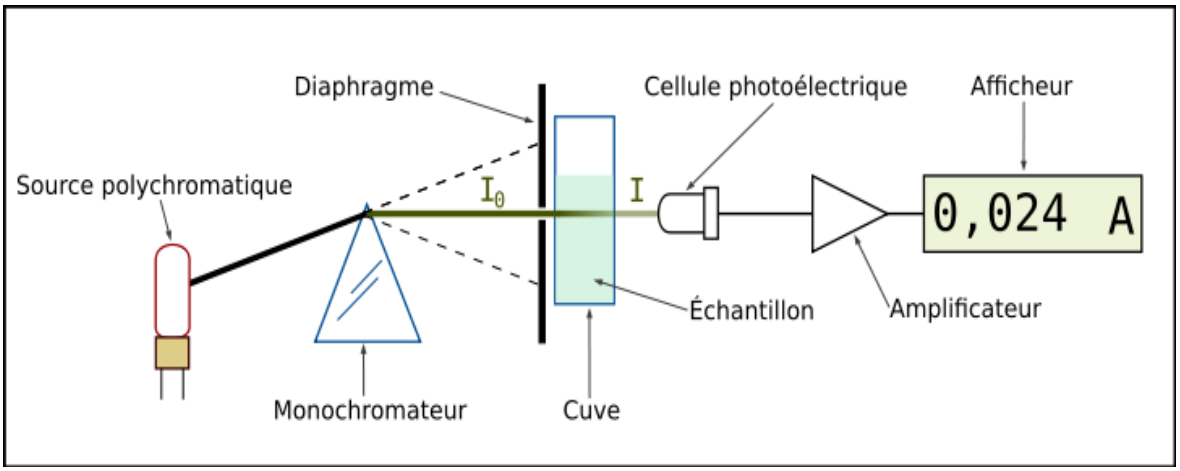


Fig.V.11. Schéma d'un spectrophotomètre

Source lumineuse : constituée d'une lampe, à décharge au deutérium, utilisée dans le domaine de longueurs d'ondes inferieures 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.

V.4.3. Loi de Beer-Lambert :

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

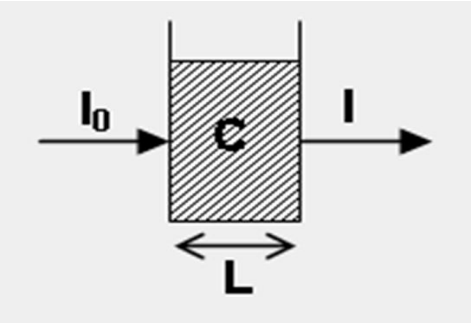


Fig.V.12.principe de mesure par spectrophotomètre UV.

$$\boldsymbol{DO = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda}.L.C}$$

DO : densité optique (abs) ;

I_0, I : 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 : la concentration (mg/l) ;

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

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

La longueur d'onde de travail correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient $\boldsymbol{\varepsilon_{\lambda}}$ 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.

V.4.4.Détermination des longueurs d'onde de travail :

Nous avons déterminé les longueurs d'onde, pour le produit étudié (l'Oxytétracycline), qui correspondent à une densité optique maximale (pic d'absorbance dans l'UV). Ces pics sont obtenus en traçant les spectres UV des deux solutions (C= 50mg/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).

Nous avons remarqué 2 pics d'absorption pour λ=370 nm et λ=354 et nous avons choisi celui qui correspond au plus haut absorbance qui est λ=354 nm.

CHAPITRE VI

Résultats et discussion

VI.1.Établissement des courbes d'étalonnage :

Pour obtenir les courbes d'étalonnage du composé modèle étudié (L'Oxytétracycline), nous avons préparé une solution mère en faisant dissoudre une masse de 250 mg dans un litre d'eau distillée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé par dilutions successives une série de solutions de concentrations connues (1,2, 5, 10, 15, 20,25, 30, 35, 40,45 et 50 mg/l). Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour la longueur d'onde appropriée (λ=354 nm).

A cette longueur d'onde, la densité optique (DO) de solutions d'Oxytétracycline des différentes concentrations sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

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

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

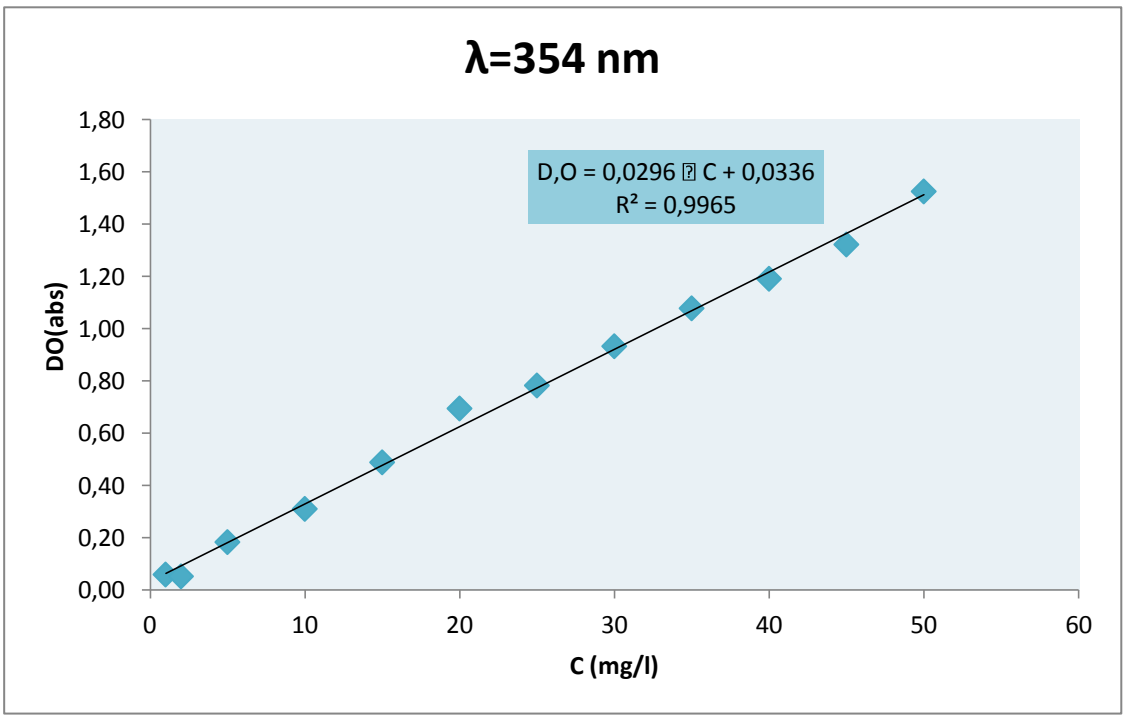


Fig. VI.1. Courbe d'étalonnage.

VI.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption :

VI.2.1. L'effet du temps de contact :

VI.2.1.1.détermination de temps d'équilibre :

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contactes qui varient entre 5et 200min.

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

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

Avec :

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

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

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

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

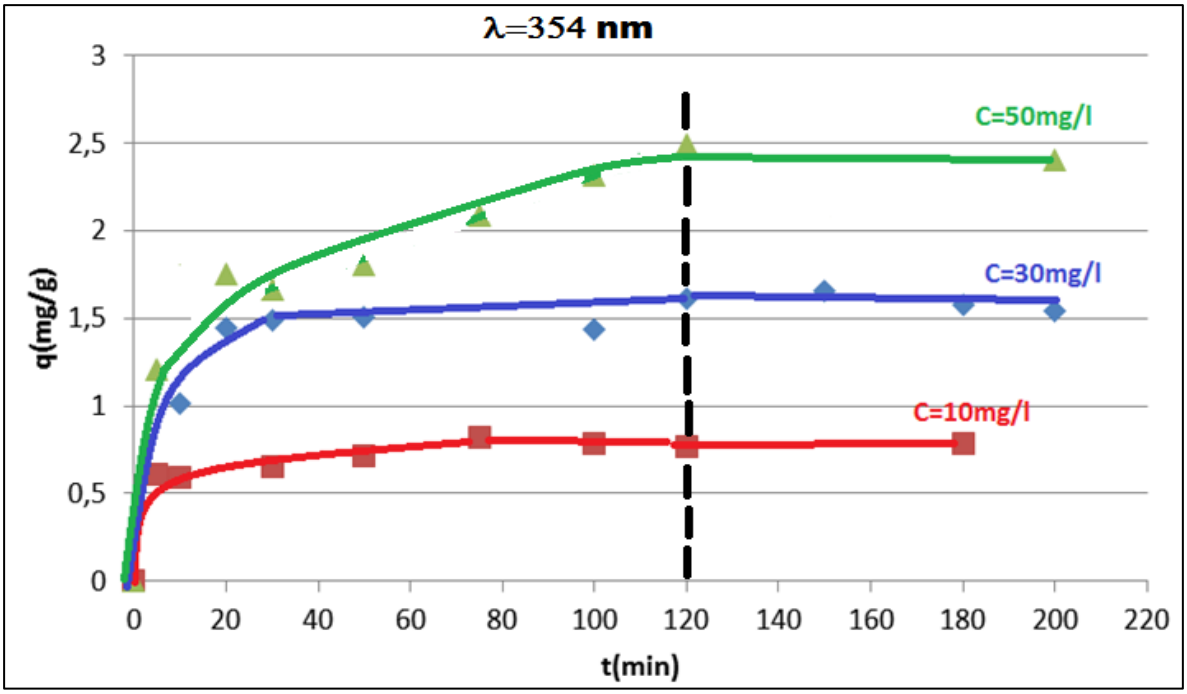


Fig. VI.2. Evolution de quantité adsorbée en fonction de temps.

Les expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution : V = 50 ml ;
- Granulométrie : (250-630) µm ;
- Masse de l'adsorbant : m= 0,5 g ;
- Concentration initiale de l'adsorbât : C_0 = (10, 30,50) mg/l ;
- pH = (6.67-7.12) ;
- Température : T = (20-23) °C ;
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr/mn.

D'après la figure (Fig. VI.2) représentée ci–dessus, on remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de **120** minutes avec une capacité d'adsorption d'équilibre :

Tableau VI.2. Quantité d'adsorption d'équilibre.

C_0 (mg/l)	10	30	50
q_e (mg/g)	0,788	1,609	1,830

VI.2.1.2.Détermination de l'ordre de la cinétique :

Pour pouvoir déterminer l'ordre de la cinétique et la constante de vitesse de l'adsorption, nous allons utiliser la relation suivante :

$$\mathbf{V = \frac{dq_e}{dt} = kq_e^{\alpha}}$$

Avec :

V : Vitesse de l'adsorption,

k : Constante de vitesse,

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

α: : L'ordre de la cinétique d'adsorption.

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

VI.2.1.2.a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergrene) :

L'équation de Lagergrene a été exécutée sur la cinétique du processus d'adsorption d'Oxytétracycline afin de rechercher l'applicabilité de l'équation du pseudo-premier ordre comme suit **[40] :**

$$\mathbf{Log(q_e - q_t) = Log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}\ t}$$

Avec

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

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

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'application de modèle Lagergrene est présentée par le graphe suivant :

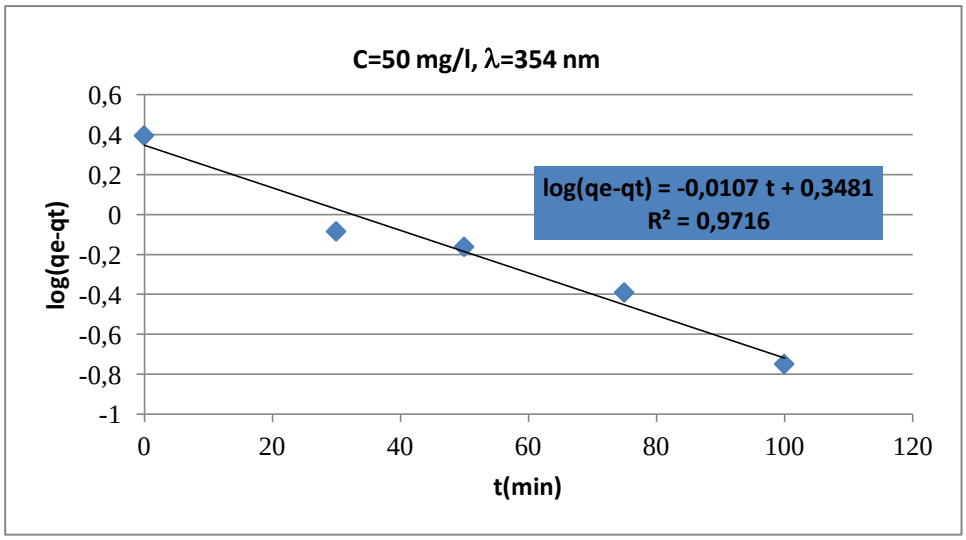


Fig. VI.3. Modélisation de la cinétique de l'adsorption d'Oxytétracycline par le Luffa Cylindrica en utilisant l'expression cinétique de pseudo-premier ordre.

Nous remarquons la courbe présente une linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9716$, mais elle ne confirme pas la validité de modèle.

VI .2.1.2.b. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

L'équation du **Ho** a été analysée pour étudier l'applicabilité de la cinétique du pseudo deuxième ordre sur l'adsorption de l'Oxytétracycline. L'allure de la courbe t /q=f(t) illustre la relation linéaire pour la cinétique du pseudo second degré **[41].**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad \ldots\ldots\ldots\

Nous avons appliqué les deux modèles pour trois concentrations initiales différentes de l'Oxytétracycline (10,30et 50mg/l). Les résultats de l'application des modèles cinétiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.3. Paramètres cinétiques pour l'adsorption d'Oxytétracycline Sur le Luffa Cylindrica

Premier-ordre :	**C=10 mg/l**	**C=30 mg/l**	**C=50 mg/l**
k_1(min^{-1})	0.0281	0.0603	0.0246
$q_{e,calculée}$ (mg/g)	0.5100	1.0008	1.4163
R^2	0,9358	0,9561	0,9716
$q_{e,exp}$(mg/g)	0,7648	1,6089	2,4934
Second-ordre :	**C =10 mg/l**	**C = 30 mg/l**	**C=50 mg/l**
k_2(g/mg.min)	0.3522	0.3419	0.0462
$q_{e,calculée}$(mg/g)	0.8038	1.5954	2.4260
$t_{1/2}$(min)	3.5323	1.8332	8.9221
$q_{e,exp}$(mg/g)	0,7648	1,6089	2,4934

L'utilisation des paramètres déterminés précédemment nous nous permet de calculer la quantité adsorbée et de tracer son évolution en fonction du temps en le comparant avec les valeurs expérimentales.

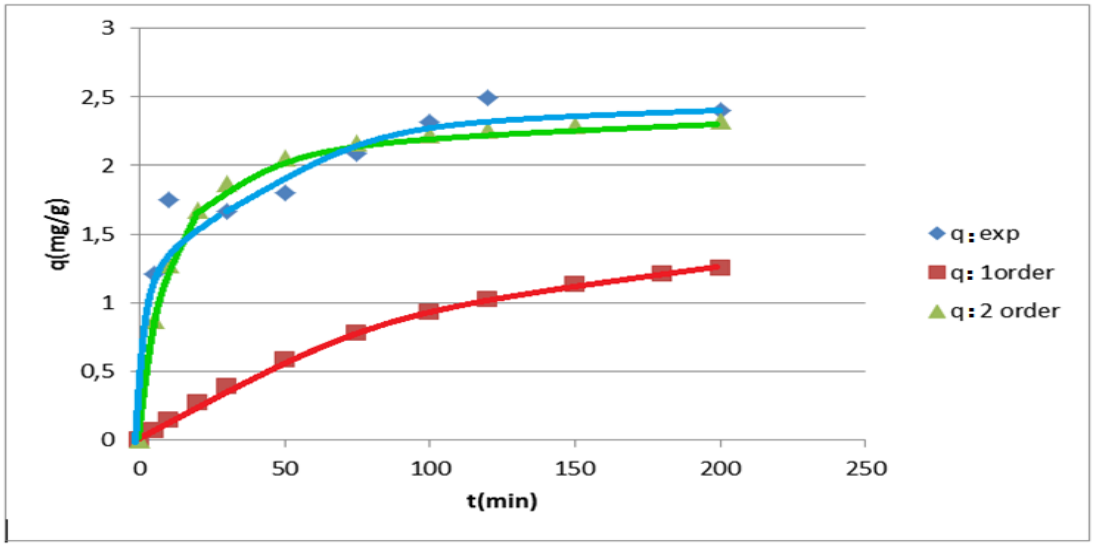


Fig. VI.5. Evolution de la cinétique expérimentale et théorique (C=50 mg/l, m=0.5g).

D'après le graphe ci-dessus, On voit bien que les valeurs calculées de la quantité adsorbée d'Oxytétracycline par l'équation de Lagergrene sont différentes des valeurs expérimentales, pour cela, on peut dire que le modèle de Lagergrene n'est pas convenable pour bien représenter la cinétique d'adsorption.

D'autre part les valeurs calculées par le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre sont presque collées aux valeurs expérimentales de la quantité adsorbée.

Donc, on peut déduire que la cinétique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur le Luffa Cylindrica est du pseudo deuxième ordre.

VI.2.2. Effet de la masse du luffa Cylindrica :

Nous avons fait varier la masse de Luffa utilisée (0.1, 0.3, 0.5, 1,1.5, 2 et 3g) pour trois concentrations initiales de l'Oxytétracycline différentes (10, 30,50 mg/l) avec les conditions suivantes :

- Volume de la solution : V = 50 ml ;
- Granulométrie : (250-630) µm ;
- pH = (6.67-7.12) ;
- Température : T = (20-23) °C ;
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr/mn ;
- Temps de contact : 120 min.

Pour déterminer l'effet de la masse de l'adsorbant (Luffa), il est plus intéressant de savoir l'évolution de pourcentage de quantité d'Oxytétracycline adsorbé. Pour cela on définit le taux d'élimination (E) :

$$\mathbf{E}(\%) = \frac{\mathbf{C_0 - C}}{\mathbf{C_0}} * \mathbf{100} \ldots\ldots\ldots\

On remarque que la quantité d'Oxytétracycline éliminé de solution augmente avec l'augmentation de la masse du Luffa jusqu'à m=2g elle devient constante .Au-delà de cette masse, aucune amélioration n'est observée concernant le taux d'élimination de l'antibiotique ; ce qui nous laisse à dire qu'il n'est pas utile d'augmenter la masse.

VI.2.3. L'effet de la concentration initiale d'Oxytétracycline:

Pour cette dernière étape, Nous avons fait varier pH initiale d'Oxytétracycline avec les conditions suivantes :

- Volume de la solution : V = 50 ml ;
- Masse de Luffa : m=2 g ;
- Granulométrie : (250-630) µm ;
- Température : T = 24 °C ;
- Vitesse d'agitation : w = 500 tr/mn.

VI.2.3.1. Établissement de l'isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption comporte l'information la plus importante qui indique comment les molécules d'adsorbant distribuent entre la phase liquide et la phase solide où le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre.

L'isotherme d'adsorption est présentée par la figure suivante :

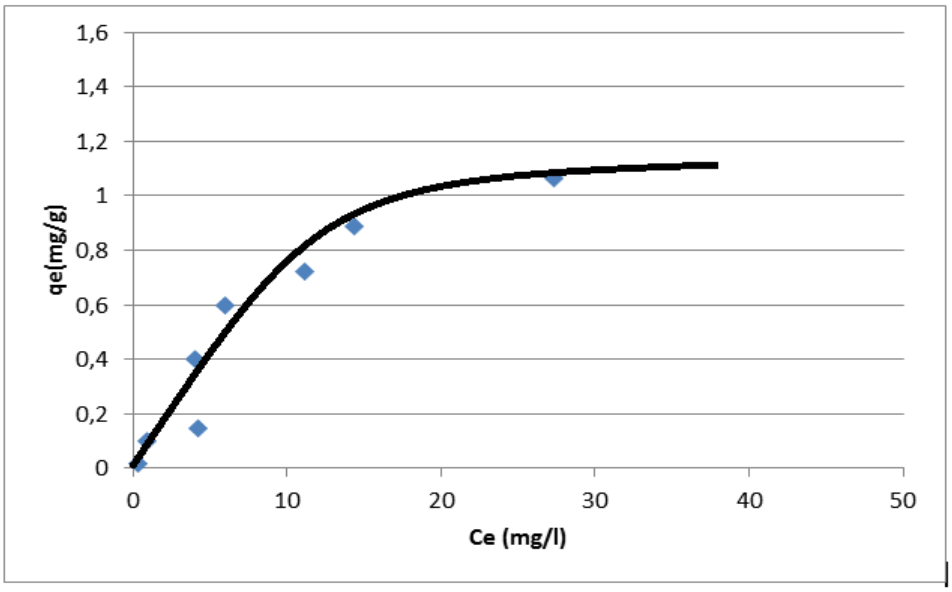


Fig. VI.7. Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur le Luffa.

Nous pouvons remarquer que l'isotherme est de type (I). Cela exprimant une monocouche jusqu'à saturation des sites **[28]**.

Nous remarquons que pour concentrations faibles la capacité d'adsorption est faible ; ceci est dû au fait que les sites d'adsorptions ne sont pas encore saturés. Lorsque la concentration augmente, la capacité augmente jusqu'à l'obtention d'un plateau qui exprime que tous les sites sont saturés.

VI.2.3.2. Application du modèle de Langmuir :

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure (Fig.IV.7), relative à la forme linéarisée du modèle, exprimée par la relation suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m\, b\, C_e} + \frac{1}{q_m} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

Avec :

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

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

Ce : concentration à l'équilibre (mg/1),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption.

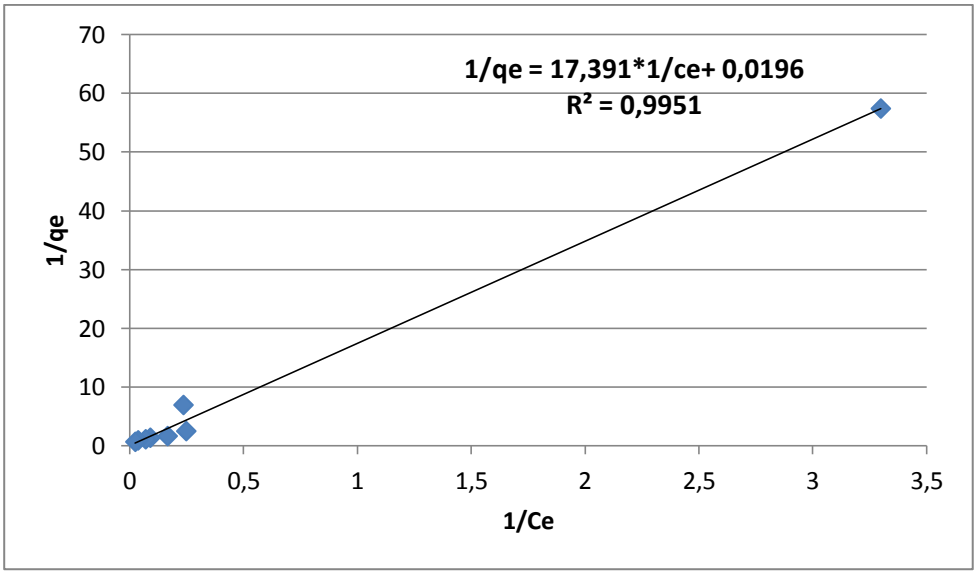


Fig. VI.8. Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur Luffa Cylindrica.

VI.2.3.3.Application du modèle de Freundlich :

La représentation de l'isotherme par ce modèle peut être vérifiée en la forme linéarisée du modèle exprimé par la relation suivante :

$$\mathbf{Ln}\ q_e = \mathbf{Ln}\ K + \frac{1}{n}\mathbf{Ln}(C_e) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

Avec :

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

C_e: concentration des ions à l'équilibre (mg /1 ou mol /l).

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

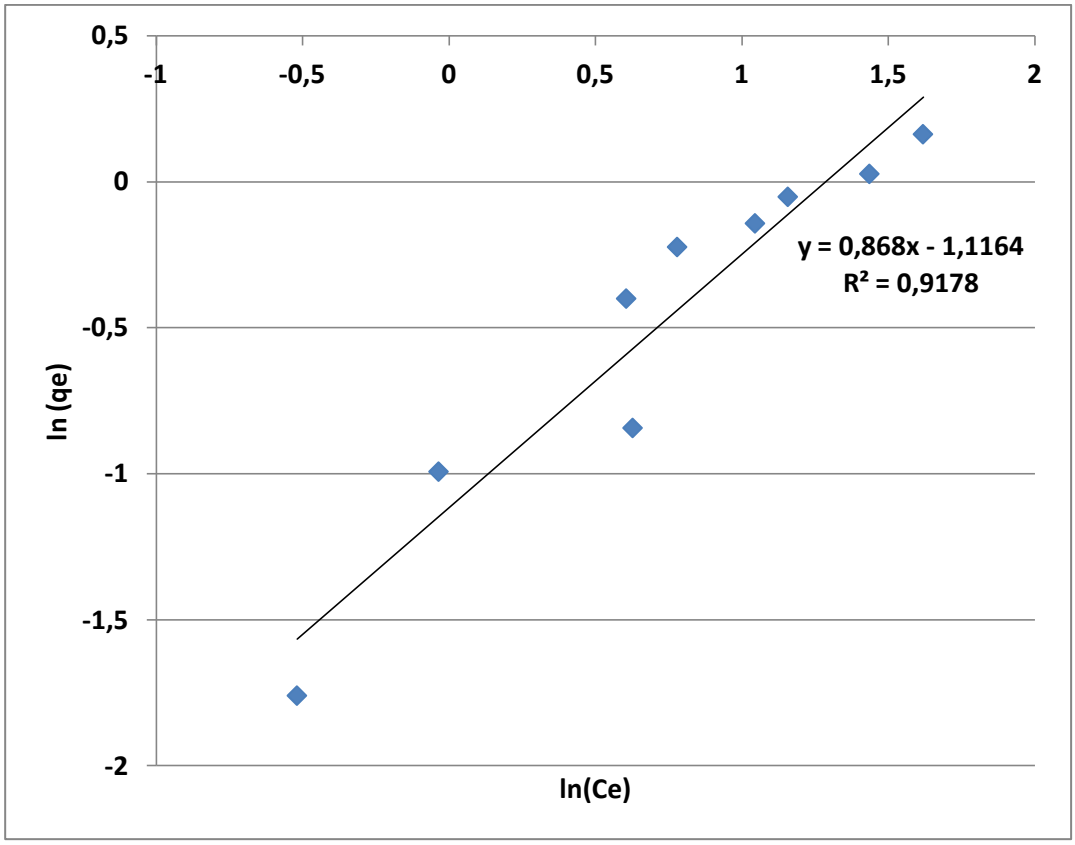


Fig. VI.9.Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur Luffa Cylindrica.

Les paramètres de Langmuir peuvent être utilisés pour prédire l'affinité entre L'adsorbant et l'adsorbât et ce en utilisant un facteur de séparation RL défini comme suit **[42]** :

$$\mathbf{R_L = \frac{1}{1 + b * C_0}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mathbf{5}$$

Avec:

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

C_0 : la concentration initiale (mg/l).

Le tableau IV.4 nous donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation R_L :

Tableau VI.4. Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir **[42]**.

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

L'utilisation de l'équation de R_L nous permet de tracer la courbe suivante :

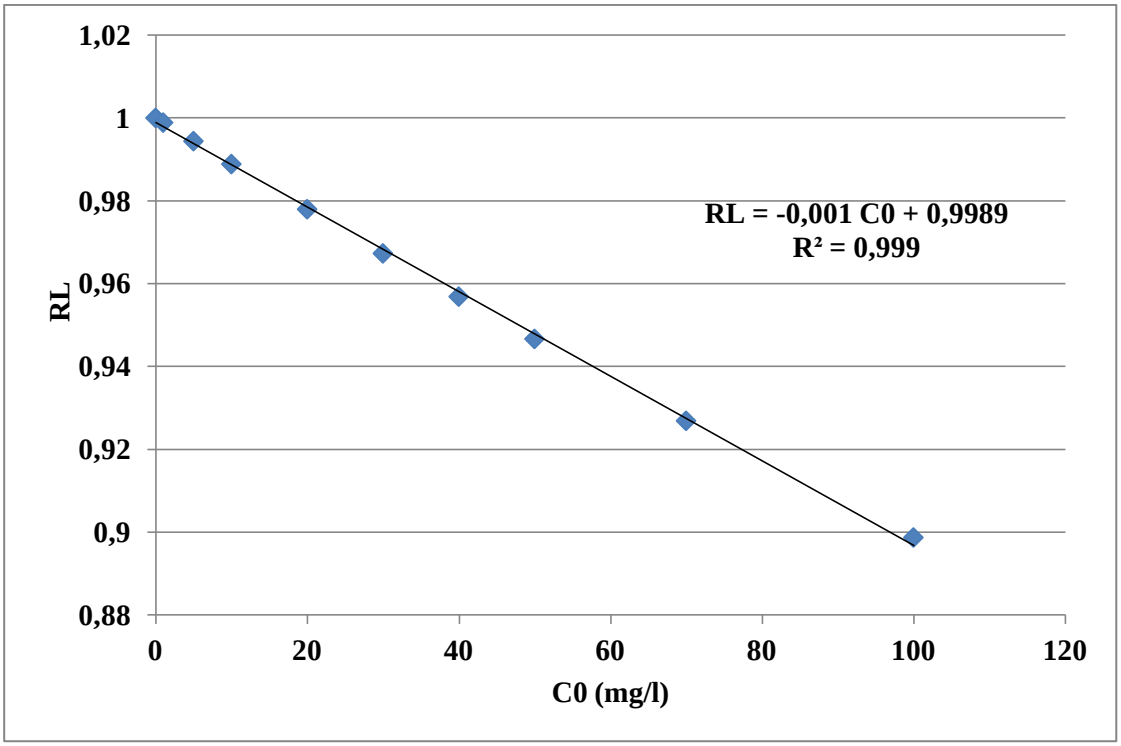


Fig. VI.9. Facteur de séparation d'adsorption d'Oxytétracycline Sur le Luffa Cylindrica.

D'après la courbe ci-dessus, les valeurs de R_L sont comprises entre 0.89 et 0.99, donc l'isotherme de Langmuir est favorable.

Le tableau suivant résume les différents paramètres obtenus à partir des courbes ci-dessus :

Tableau VI.3. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

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

Nous remarquons que l'isotherme de type Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de l'adsorption d'Oxytétracycline par le Luffa Cylindrica. En effet, le coefficient de corrélation est supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich bien que les deux modélisations donnent des résultats tout à fait acceptables.

D'après le tableau VI.3 les modèles étudiés s'écrit comme suit :

- Modèle de Langmuir :

$$q_e = \frac{0.0575 * C_e}{1 + 1.127.10^{-3} * C_e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 6$$

- Modèle de Freundlich :

$$q_e = 0,327 * C_e^{0,868}$$

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

C_e: concentration des ions à l'équilibre (mg /1 ou mol /l).

A partir de ces deux équations, on peut calculer la quantité adsorbée à l'équilibre et la comparer avec la valeur expérimentale (Fig.IV.9):

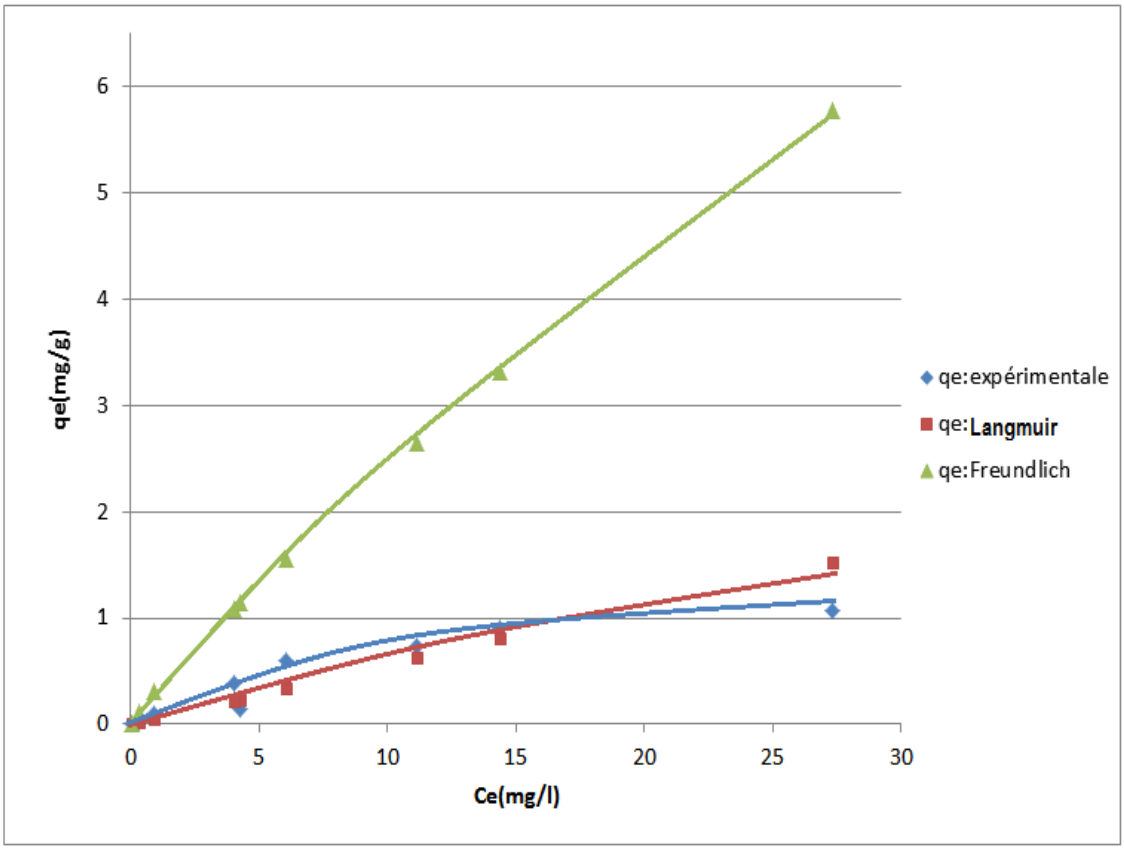


Fig. VI.10. Comparaison entre les valeurs expérimentales de la quantité adsorbée à l'équilibre et les valeurs calculées par les deux modèles.

Il est clair que les valeurs de (q_e) calculés à partir du model de Langmuir sont beaucoup plus proches de (q_e) expérimentales que celles obtenus par le model de Freundlich, ce qui confirme l'adaptation d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur le Luffa Cylindrica.

VI.2.3. L'effet de pH initial d'Oxytétracycline:

Pour cette dernière étape, Nous avons fait varier pH initiale d'Oxytétracycline (2, 3, 5, 5.87, 8, 9 et10) on utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0.1N pour les valeurs (2,3et 5) et une solution de la soude (NaOH) 0.1 N pour les valeurs (8,9 et10), avec les conditions suivantes :

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

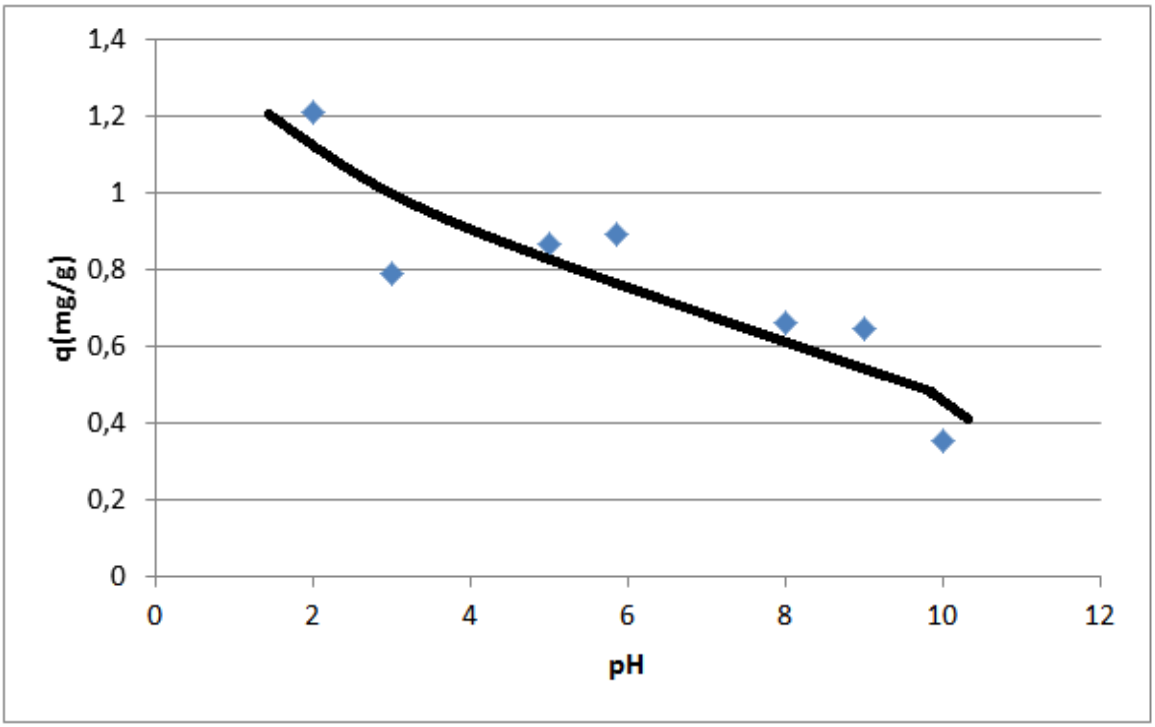


Fig. VI.11. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de pH.

On remarque que La quantité adsorbée diminué avec un accroissement du pH initiale de solution d'Oxytétracycline. Ceci peut être dû à la nature des sites actifs dans la surface du Luffa Cylindrica [**42**].

Le pH de la solution affecte la charge extérieure des adsorbants aussi bien que le degré d'ionisation de différents polluants. Le changement du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels sur les emplacements tensio-actifs adsorbants **[43].**

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale :

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre général de traitement des effluents pharmaceutiques, le but de notre travail était de traiter le Luffa Cylindrica pour le préparer comme un bon adsorbant vis-à-vis l'adsorption des produits pharmaceutiques, ainsi que la modélisation de cette phénomène.

Notre étude nous a permet de tirer les informations suivantes :

- Les résultats obtenus montrent que le traitement du Luffa effectué améliore sa capacité d'adsorption.
- L'adsorption d'Oxytétracycline sur le Luffa Cylindrica était influencée par des différents paramètres, à savoir : le temps de contacte, la concentration initiale en Oxytétracycline, la masse d'adsorbant (Luffa) et le pH.
- l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 min et l'étude cinétique montre que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre.
- Le taux d'élimination maximal correspond à une masse de l'adsorbant de **2 g** avec plusieurs concentrations d'Oxytétracycline.
- les essais sur l'adsorption à l'équilibre montre que l'isotherme est de type (**I)** décrit par le modèle de Langmuir.
- La quantité adsorbée d'Oxytétracycline sur notre Luffa est meilleur dans milieu acide (pH initiale de solution d'Oxytétracycline faible).
- L'application des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption de la Luffa a montré que le modèle de Langmuir donne de meilleurs résultats

La quantité adsorbée d'Oxytétracycline sur la Luffa est meilleure dans un milieu acide (pH initial de la solution d'Oxytétracycline << 7).

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

Références Bibliographie

[1] Ramirez, A. J., Brain, R. A., Usenko, S., Mottaleb, M. A., O'Donnell, J. G., Stahl, L. L., Wathen, J. B., Snyder, B. D., Pitt, J. L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L. L., Brooks, B. W. and Chambliss, C. K. (2009). *Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national* pilot study in the United States. Environmental Toxicology and Chemistry, 28: 2587–2597. doi: 10.1897/08-561.1

[2]: Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry (2006), 386, (4), 941-952.

[3]: Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E.. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere. Vol. 36, Issue 2, (1998), Page 357-393.

[4] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL.. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Sci Total Environ (1999).225:109-118.

[5] Hernando M.D., M. Mezcua, A.R. Fernández-Alba and D. Barceló. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. Talanta 69 (2006), pages 334-342.

[6]: Mounir BENNAJAH, «Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift» , Thèse de doctorat, TOULOUSE, (2007).

[7] Ramirez, A. J., Brain, R. A., Usenko, S., Mottaleb, M. A., O'Donnell, J. G., Stahl, L. L., Wathen, J. B., Snyder, B. D., Pitt, J. L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L. L., Brooks, B. W. and Chambliss, C. K. (2009). *Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national* pilot study in the United States. Environmental Toxicology and Chemistry, 28: 2587–2597. doi: 10.1897/08-561.1.

[8]: Kümmerer K.. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. Chemosphere 45, (2001), 957-969.

[9] Fadi AL MARDINI,«Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles», Master en Chimie et Microbiologie de l'Eau,Alger, (2008).

[10]: E.Koller « Génie Chimique ». DUNOD, Paris, (2001).

[11] Heberer T. Ocurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicol. Lett. 131 (2002) (1-2), 5-17.

[12]Ramirez, A. J., Brain, R. A., Usenko, S., Mottaleb, M. A., O'Donnell, J. G., Stahl, L. L., Wathen, J. B., Snyder, B. D., Pitt, J. L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L. L., Brooks, B. W. and Chambliss, C. K. (2009). *Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: Results of a national pilot study in the United States.* Environmental Toxicology and Chemistry, 28: 2587–2597. doi: 10.1897/08-561.1.

[13]: Ferrari, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. and Garric, J.. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicol. Environ. Safety, 56 (2003), 359-370.

[14]: Carlsson, C., Johansson, A.-K., Alvan, G., Bergman, K. and Kuhler, T.. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part 1: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. Sci. Total Environ., 364 (2006), 67-86.

[15]: Paxeus, N., Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. Water Science and Technology 50, (2004), pages 253-260.

[16]: Nikolaou A., Meric S., Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal Bioanal Chem 387.

[17]: Schnappinger, D., Hillen, W., 1996. Tetracyclines : antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms. Archives of Microbiology 165 (6), 359-369

[18] HOARAU FREDERIC, «Caractérisation structural et morphologique de la Luffa Cylindrica»,D.E.A de chimie moléculaire,Université Joseph Fourier, Grenoble,1995-1996.

[19] Ellington, T.L. and T.C. Wehner. 1996. Postharvest treatments for producing sponges from immature fruits of luffa gourds. Cucurbit Genet. Coop. Rpt. 19:85-86.

[20] Zong, R., M.I. Cantwell and L.L. Morris. 1993. Postharvest handling of Asian specialty vegetables under study. Calif. Agric. 47(2):27-29.

[21]: Cantwell, M. 1997. Properties and recommended conditions for storage of fresh fruits and vegetables at http://postharvest.ucdavis.edu/produce/storage/sci_dl.

[22] : S. Hanini, M.N Bouaziz, M. Renaud, G. Mortha, A. Marechal and G. Henini, 9th Congrès de la société française de génie des procédés, St. Nazaire, – France, Récents progrès en génie des procédés, 15.

[23] : Siqueira et al. (2010). "Luffa as a cellulose source." *BioResources* 5(2), 727-740.

[24]: H. Cherifi, S. Hanini, F. Bentahar, Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent, Desalination 244 (2009) 177–187.

[25] :S. Hanini, M.N Bouaziz, M. Renaud, G. Mortha, A. Marechal and G. Henini, 9th Congrès de la société française de génie des procédés, St. Nazaire, – France, Récents progrès en génie des procédés, 15.

[26] :HANINI. S et Col. «Usage de fibre de courgette mexicaine pour le traitement des eaux usées » Partie 1 : Etude statique d'adsorption phénol/fibre. Siminaire sur le traitement des eaux , Boumerdes les 5 et 6 Juin 1999.

[27] : Juliana Rincon Parra ;2008 :Des maisons en Luffa et en plastique- http://fr.globalvoicesonline.org/2009/02/09/1743/.

[28]: Lee S Yoo JG (2006). (WO/2006/019205) method for preparing transformed luffa cylindrica Roem (World Intellectual property organization). http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=KR2004002745&DIS PLAY=STATUS.

[29]: Chen JP, Yu SC, Hsu BR, Fu SH, Liu HS (2003). Loofa.Sponge as a scafford for the culture of human hepatocyte cell line.Biotechnol. Prog. 19: 522-527.

[30]:« oxytetracycline ». In : *British National Formulary* [En ligne]. Disponible sur : < http://bnf.org/bnf/index.htm >.

[32]: Chopra, I., Hawkey, P., Hinton, M., 1992. Tetracyclines, molecular and clinical aspects. J,Antimicrob Chemoth 29 (3), 245-277.

[33]: Chopra, I., Roberts, M., 2001. Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, epidemiology of bacterial resistance. Microbiol Mol Biol R 65 (2), 232-260.

[34]: Schnappinger, D., Hillen, W., 1996. Tetracyclines : antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms. Archives of Microbiology 165 (6), 359-369.

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

[36]: CAMPOS J. L., GARRIDO J. M., MÉ NDEZ 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.

[37]: 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.

[38]: CHERIFI H., HANINI S., BENTAHAR F. « Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent ». *Desalination*. août 2009,Vol. 244, n°1-3, p.177-187.

[38] : GHALI L., MSAHLI S., ZIDI M., SAKLI F. « Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties ». *Materials Letters* . 15 janvier 2009,. Vol. 63, n°1, p. 61-63.

[39]: NEZİH URAL YAĞŞİ. «Production and characterization of activated carbon from apricot stones». Thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of the middle east technical university. APRIL 2004.

[40 Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics 171–177, 2004.

[41]: G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res. 735–742, 2000.

[42]: Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermeulen, Ind. Eng. Chem. Fundam, 212– 223. 1966

[42]: Ola Abdelwahab. «Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye». Alexandria, Egypt.2008 p.57–367

[43]: Do˘gan, H. Abak, M. Alkan, «Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters», J. Hazard. Mater. 164 (2009).

[44]: MEMOIRE VALORISATION DE LA LUFFA BRUTE ET MODIFIÉE DANS LA RÉTENTION DES COLORANTS ORGANIQUES UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1 P.1

[45]: Combalbert , M.J. Capdeville , A.M. Pourcher , H. Budzinski , P. Dabert , N. Bernet , Impact des systèmes de traitement du lisier dans le transfert des perturbateurs endocriniens et des antibiotiques vers l'environnement naturel P.292

[46]: Alegsaonline.com - *Tétracycline* –LeandroAlegsa-09/05/2021-url:

https://fr.alegsaonline.com/art/97241