République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'enseignement Supérieur et La Recherche Scientifique



Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés et Environnements

Mémoire de projet de fin d'études pour l'Obtention du Diplôme de Master en génie des procédés Pharmaceutiques

Thème

CONTRIBUTION A LA VALORISATION DES DECHETS DE DATTES POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES

Réalisé par

BENSMA Fatima Zohra.

GUEBALA Soumiya.

Proposé et dirigé par

Dr : BENAISSA .F

PROMOTION 2020/2021

ملخص
الهدف من هذا العمل هو تحسين نبتة التمر للتخلص من المضادات الحيوية (أموكسيسيلين والبنسلين) ودراسة تأثير عوامل التشغيل المختلفة على فعالية العلاج. سجل امتزاز المضادات الحيوية على مسحوق سيقان التمر 64.56٪ و 67٪ للأموكسيسيلين والبنسلين جي على التوالي، وتعتمد معدلات الامتزاز على الرقم الهيدروجيني للمحاليل ، وتم الحصول على أفضل معدلات التخلص عند الرقم الهيدروجيني الطبيعي للحلول (pH = 5.72 لـ AMX و pH = 4.36 لـ PNG). قُدرت الكتلة المثلى بـ 0.3 جرام للمضادات الحيوية من هذه الكتلة وتنخفض معدلات الامتصاص تدريجياً. أدى ارتفاع درجة الحرارة إلى انخفاض معدلات التخلص من المضادات الحيوية.
الكلمات المفتاحية: سيقان التمر ، أموكسيسيلين ، بنسلين جي ، مضادات حيوية ، امتزاز.

Résumé

L’objectif de ce travail et de valoriser les tiges de dattes pour éliminer les antibiotiques (l'amoxicilline et la pénicilline) et d’étudier l’effet des différents paramètres opératoires sur l’efficacité de traitement. L’adsorption des antibiotiques sur la poudre des tiges des dattes a enregistrés des 64.56% et 67% pour l'amoxicilline et la pénicilline G respectivement, les taux d’adsorption dépendent du pH des solutions, les meilleurs taux d'élimination ont été obtenus au pH naturels des solutions (pH= 5.72 pour le AMX et pH= 4.36 pour la PNG). La masse optimale a était estimée à 0.3g pour les deux antibiotiques à partir de cette masse les taux de l'adsorption diminuent progressivement. L’augmentation de la température a conduit à la diminution des taux d’éliminations des antibiotiques.
Mots clés : Tiges de dattes, amoxicilline, pénicilline G, antibiotiques, adsorption.

Abstract

The objective of this work is to enhance the date stems to eliminate antibiotics (amoxicillin and penicillin) and to study the effect of different operating parameters on the effectiveness of treatment. The adsorption of antibiotics on the powder of date stems recorded 64.56% and 67% for amoxicillin and penicillin G respectively, the adsorption rates depend on the pH of the solutions, the best elimination rates were obtained at the natural pH of the solutions (pH = 5.72 for AMX and pH = 4.36 for PNG). The optimal mass was estimated at 0.3g for the two antibiotics from this mass the adsorption rates gradually decrease. The increase in temperature has led to the decrease in the elimination rates of antibiotics.
Key words: Date stems, amoxicillin, penicillin G, antibiotics, adsorption.

Remerciement

Je commence par remercier DIEU d’avoir eu la bonté de m’entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d’une manière ou d’une autre, à la réalisation de ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sien du Hall technologique de l'université YAHYA FARES de Médéa, sous la direction Dr. BENAISSA Faiza .

Je remercie vivement ma promotrice Dr.BENAISSA.F, maitre de conférence à l'université Yahya Fares de Médéa , qui nous a extrêmement aidé pour réaliser ce travaille avec sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils ,son guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse

Je tiens à remercier vivement les membres de jury d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travaille

Dédicaces

tien d'abord à dédier ce travaille à ma mère et mon père que m'or poussé vers la réussite

ıi m'ont soutenu et encourager, leur compréhension leur conseils j n'aurai pas réussi .

A mes chéries sœurs : Hayat, Malika, Alia, Fatiha

A mon frère : Mohamed Amin .

A les enfants de ma sœur: Hadil , Mohiuddine , Dalal , Hiba

A tout la famille BENSMA et BOUABE

A mes confident et tous les amis

FATIMA

Dédicaces

tien d'abord à dédier ce travaille à ma mère et mon père que m'or poussé vers la réussite

i m'ont soutenu et encourager , leur compréhension leur conseils n'aurai pas réussi .

A mes chéries sœurs : djihad-

A mon frère : abd elhak

A les enfants de ma sœur: dhaya- rawan – islem

A tout la famille guebala - mesgem

A mes confident et tous les amis

Noura – meriem – ahlam- fatima



Sommaire

Résume	
Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste d'abréviation	
Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	2
Chapitre I : Les effluents pharmaceutique	5
Les effluents pharmaceutiques	5
1.1. Contexte	5
1.2.La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques	6
1.3.Les sources des effluents liquides pharmaceutiques	6
1.3.1. Les sources diffuses	7
1.3.2. Les sources ponctuelles	7
1.4.1.Les rejets d'origine domestique	7
1.4.2.Les rejets des établissements de soins	7
1.4.3. Les rejets d'élevage	8
1.4.4.Les rejets d'origine industrielle	9
L'industrie chimique fine	9
L'industrie pharmaceutique	9
1.5.Substances suspectées d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques	10
1.5.1. Les anticancéreux	10

1.5.2. Les antibiotiques	10
1.5.3. Les hormones	11
1.5.5. Les β-bloquants	13
1.6.Devenir des substances pharmaceutiques dans Les phénomènes de dégradation en milieux naturels systèmes aquatiques	13
1.6.1.1. La photo dégradation	13
1.6.1.2. La biodégradation	14
Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse	14
Phénomènes de sorption	14
Transferts aux organismes aquatiques	14
1.8. La toxicité chronique	15
Chapitre II : biosorption.	
II.1 Introduction	17
II.2 Definition	17
II.3 Historique	17
II.4 Fondamentaux de la biosorption	18
II.4.1 Biosorbats	18
II.4.2 Biosorbants	19
II.4.3 Facteurs influençant la biosorption	19
II.5 Mécanisme et modèles de la biosorption	20
II.5.1 Isotherme de Freundlich	21
II.5.2 Isotherme de Langmuir	22
II.6 La biosorption dans la recherche	22
II.6 Avantages et inconvénients	24
Chapitre III : Palmier dattier et tiges de datte .	
III.1. Le Palmier dattier	27
III.1.1.Historique et origine	27

III.1.4.Répartition géographique du palmier dattier	30
III.2.Tige de datte	30
III.2.1.Composition des tiges de dattes	30
Chapitre IV: Partie expérimentale	33
IV.1.Introduction	34
IV.2.Matériels et méthodes	34
IV.2.1.Matériels et produits	34
IV.2. 2. Préparation et caractérisation des tiges de datte	37
IV.2.Caractérisation des tiges de dattes	38
IV.3.1 Analyse granulométrique	38
IV.3.2.Mesure de pH	38
IV.3.3.Mesure de conductivité	38
IV.3.4.Taux d'humidité	38
IV.3.5.Taux de cendre	38
IV. 3.6 Etude de gonflement	38
IV.4.Analyse spectroscopique UV/Visible	39
IV.4.1. Préparation des solutions	39
IV.4.2.Détermination de la longueur d'onde maximale	40
IV.5. Résultats et discussion	42
IV.5.1.Caracterisation physico-chimiques des tiges de datte	43
IV.5.2.Biosorption des antibiotiques sur les TD	44
IV.5.2. 1.Effet du temps de contact	44
IV.5.2.2.Effet du pH initial	45
IV.5.2.3.Effet de la masse des TD	46
IV.5.2.4. Effet de la concentration initiale	48
IV.5.2.5 Effet de la température	49
IV.6.Conclusion	53

Liste des symboles et abréviations

C : concentration (mg/l).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l).

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t ».

T: Température (°C)

t : temps (min).

V : Volume de solution (substrat) (L).

λ_{max}: Longueur d'onde maximale.

m : Masse du support (g).

TD : tiges des dattes

pTD : poudre de tige des dattesUV : Ultraviolet.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

IR : infrarouge

Kf : Constante de Freundlich.

pH : potentiel hydrogène.

R : le rendement de décoloration.

Cte : Constante.

A : Absorbance.

AMX: amoxicilline

PNG: pénicilline G

LISTE DES FIGURES	
Figure 1: Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.(Heberer,2002)	9
chapitre II :biosorption .	
Figure II.1: Isothermes de type (a) : I, (b) : II, (c) : III	21
chapitre III :tiges de datte .	
FigureIII.1.Schémadupalmier dattier(Munier, 1973).	28
Figure III.2.Carte de répartition du genre Phoenix dans le monde (Munier, 1973).	29
FigureIII.3.Secteurdescomposantsmajeurdestigesdedattes	30
FigureIII.4.Structuremoléculairedelacellulose	31
FigureIII.5.Structuredes hémicelluloses	31
FigureIII.6.Structure d'unelignine	32
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
Figure IV.1.Les tiges de dattes après la vage et séchage	37
Figure IV. 2.La poudre	38
FigureIV.3.SpectrophotomètreSHIMADZU,UVmini-1240	39
Figure IV.4.Courbe d'étalonnage de AMXeàλmax	41
Figure IV.5.Courbe d'étalonnage de PNG à λmax	42
Chapitre V :Résultats et discussions	
	44
Figure V.1. L'effet du temps de contact sur la biosorption de l'amoxicilline et PNG sur La poudre de TD(C0=0.2mg/L, pH initial(AM=5.72, PNG=4.36))	45
Figure V.2. Effet du pH initial sur la biosorption de l'amoxicilline sur les TD	46
Figure V.3. Effet du pH initial sur la biosorption de PNG sur les TD	47
(C0=0.2mg/L, pH initial(PNG=4.36)	47
Figure V.4. Effet de la masse d'adsorbant sur la biosorption d'amoxicilline (C0=20mg/L,$pH_{initial}$AMX=5.72r la biosorption de PNG sur les TD	48
Figure V.5. Effetde la masse biosorption d'amoxicilline (C0=20mg/L,pHinitial PNG=4.36)	48
Figure V.6. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'amoxicilline	49
Figure V.7. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG	49
Figure V.8. Effet de la temperature sur l'adsorption de l'amoxicilline (C0=20mg/L, pH initial (amoxi=5.72))	50
Figure V.9. Effet de la temperature sur l'adsorption de PNG (C0=20mg/L, pH initial (PNG=4.36))	50

List des tableaux	
Tableau I.1.Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement. (Hirsch et al.1999; Hernandoet al.2006).	11
Tableau IV.1.Produits et matériels	34
Tableau IV.2.Structure et caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline	35
Tableau IV.3. Structure caractéristiques physico-chimiques de Pénicilline G	36
Tableau IV.4. Caractéristiques physico-chimiques des TD	42

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, avec l'essor et le développement des activités humaines, diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme.

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres : les médicaments. Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure.

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et « persistance » dans les milieux écologiques.

Les antibiotiques peuvent contourner les procédés de traitement de l'eau et peuvent se retrouver directement dans l'environnement. Ils sont détectés dans les rivières à des concentrations très faibles et dilués plus d'un million de fois par rapport aux concentrations observées dans le corps humain. L'ensemble de ces données nous a donc amené à choisir le l'amoxicilline et la PNG (pour préparer un effluent pharmaceutique) comme modèle d'étude devant ce constat et afin d'y remédier à cette situation pour mieux valoriser ce produit, il est utile de se pencher sur sa transformation par l'acquisition de nouvelles technologies.

Notre travail de recherche a pour but la valorisation d'un déchet naturel issu de dattes comme biosorbant pour adsorber des antibiotiques et d'étudier l'effet des différents paramètres qui conditionne le procédé de traitement des effluents pharmaceutiques.

Ce mémoire s'organise en Cinque chapitres :

- Le premier chapitre rassemble des notions générales sur les effluents pharmaceutiques et leurs sources. Le deuxième chapitre porte des généralités sur biosorption et les différents facteurs qui l'influencent.
- Le troisième chapitre décrit la biomasse végétale utilisée dans notre étude a savoir les tiges de dattes et ces origines le palmier dattier.
- Le quatrième chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude et la présentation des différents résultats obtenus avec discussion.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Les effluents pharmaceutiques

I.1.Introduction

Jusqu'à présent les programmes de surveillance des eaux portaient leurs efforts sur des substances rejetées ou produites par l'industrie compte tenu de leur utilisation dans la nature (pesticide) ou de leur accumulation dans les organismes et/ou sédiments (PCB, dioxine,DDT). Or, la quantité de médicaments prescrite au niveau national n'est pas anodine, elle s'élève parfois jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an (l'AFSSAPS, 2005), voire plusieurs centaines de milliers de tonne à l'échelle européenne. Lors de recherches analytiques spécifiques, certaines de ces molécules ont été retrouvées jusque dans les eaux potables (Halling-Sorensen et al, 1998). Certaines molécules peu métabolisables sont excrétées sous forme inchangée, elles sont donc potentiellement actives sur le matériel biologique. De plus, selon Thernes (2001), chez les mammifères les métabolites formés après conjugaison dits d'une réaction de phases II sont susceptibles de reformer leurs molécules originelles après traitement des eaux usées et donc retrouver leur forme active. Les métabolites de la phase I peuvent, quant à eux, donner des molécules de toxicité variable (suivant leur nature ou l'espèce considérée).

Les premières études effectuées sur des molécules pharmaceutiques à usage médical portèrent sur les hormones et notamment les oestrogènes. Il a été démontré dans les années soixante-dix que ces molécules n'étaient pas facilement biodégradables. Ces substances, que l'on retrouve dans les écosystèmes aquatiques suite à des déversements industriels ou urbains, perturbent la reproduction de nombreuses espèces dont les poissons. Ces composés, de même que les mimétiques oestrogènes, perturbent les processus de régulations endocriniennes et exercent une action féminisante dont L'expression peut être l'induction de vitellogénine, la présence d'ovocyte dans les testicules, une baisse de la fécondité, une modification du sexe ratio, une diminution des caractères secondaires chez les mâles. Il y aurait donc une altération de la reproduction ayant une incidence sur la dynamique de population au sein des écosystèmes exposés et cela entraînerait des conséquences sur la survie des espèces (Garric et al, 2002).

I.2.La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques

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

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques…),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine…),
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants) (Roig, 2008).

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

La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff, 1977). De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines (Miège, 2006), au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface (Heberer, 2002).

Dans les STEP, la biodégradation conduit à des transformations très variables selon les molécules. Par exemple, l'ibuprofène est détruit à des taux de 60 à 96 % (Carballaet al. 2004) alors que la carbamazépine l'est à des taux de biodégradation de moins de 10 à 30 % (Joss et al., 2005). L'efficacité des traitements d'épuration est relativement faible pour le clofibrate car elle ne serait que de 6 à 50 % d'après les observations de Stumpf et al. (1999) faites au Brésil. Vieno et al. (2006) ont même observé des concentrations supérieures dans les effluentspar rapport aux affluents pour la carbamazépine. Heberer (2002) a observé des valeurs maximales très élevées dans les affluents et effluents de diverses STEP à Berlin pour la caféine (640 et 3 µg/L), pour la carbamazépine (3,80 et 5,00 µg/L), l'acide clofibrique (0,95 et0,73 µg/L), et le diclofénac (7,10 et 4,70 µg/L). Le calcul du rapport entre les concentrations moyennes des

effluents et des affluents montre aussi des différences notoires dans l'efficacité des stations d'épuration : 0 % pour l'acide clofibrique, 8 % pour la carbamazépine, 17 % pourle diclofénac et 99,9 % pour la caféine (quand même présente à 180 mg/L dans les effluents).
Pour avoir une première approche des effluents pharmaceutique il est nécessaire tout d'abord d'identifier les sources des rejets et de connaitre ensuite leurs origines

I.3.Les sources des effluents liquides pharmaceutiques

Selon (ANP, 2008).Il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique (Figure 1).

I.3.1.Les sources diffuses

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers.

I.3.2.Les sources ponctuelles

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

I.4.L'origine des effluents liquides pharmaceutiques

I.4.1.Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les oestrogènes, notamment l'hormone de

la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % (Gabet-Giraud, 2009).

I.4.2.Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables de l'élimination des produits radio pharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5-fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine : ils sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation. L'augmentation de l'incidence des cancers ne fera qu'amplifier leur présence dans l'environnement avec des risques pour le système immunitaire et génétique de la faune et de la flore. Comme leprédisent Castegnaro et Hansel (2006), Des médicaments anticancéreux excrétés par desmalades sont présents dans les effluents de centres hospitaliers universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 mg /L avec des pointes de 4 500 et 3 000 mg/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 mg /L pourle platine (Balaguer et al., 1999 ; Pillon et al., 2005). Des fluoroquinones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5à 100 µg/L (Alder et al, 1998 ; Hartmann et al, 1998).

I.4.3.Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tyrosine).Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux…) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacine sur des périodes assez longues (Pierini et al. 2004) mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules.

I.4.4.Les rejets d'origine industrielle

- L'industrie chimique fine

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

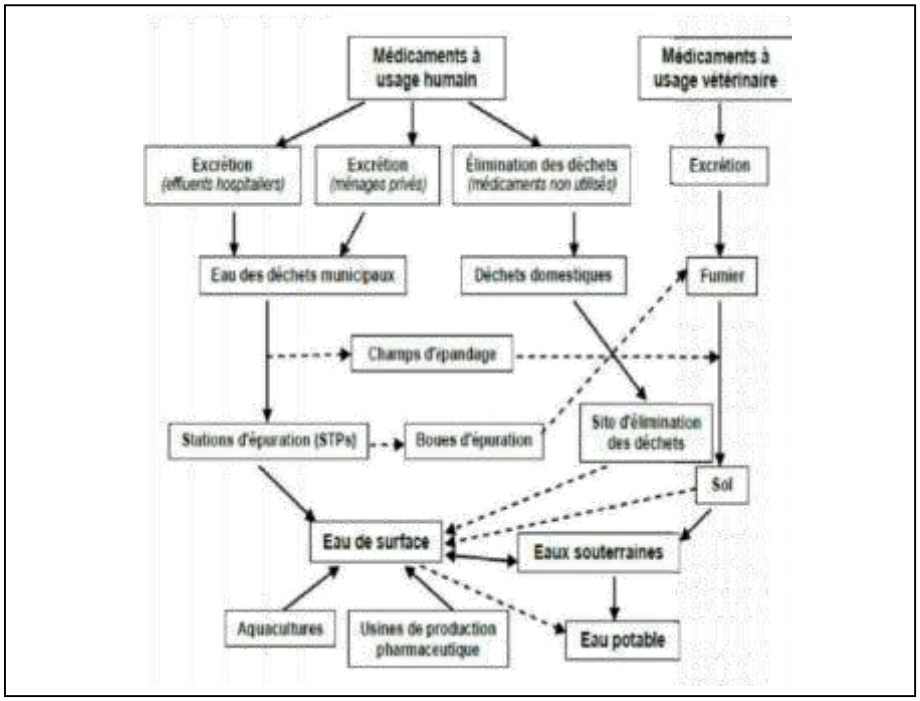


Figure 1: Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. (Heberer, 2002).

- L'industrie pharmaceutique

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement (Besse, 2010). Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, iln'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et de diméthylaminophénazone (jusqu'à 95 µg/L). De même, des rejets de 45 kg/jour de diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production (Ternes, 2001).

I.5.Substances suspecté d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le µg/l dans diverses matrices environnementales (Heberer. 2002), incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. (Gros et al. 2008).Le tableau 01 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

I.5.1.Les anticancéreux

Les médicaments anticancéreux se retrouvent de façon sporadique dans les effluents des STEP via les eaux d'égouts domestiques car leur demi-vie d'élimination corporelle est assez longue. Un des problèmes à résoudre est qu'ils ne semblent pas bien éliminés par les stations d'épuration. Ces médicaments sont, de plus, très persistants dans l'environnement car très peu biodégradables (Kümmerer et al. 1997 et 2000).Des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitalo-universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 mg/L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng/L pour le platine (Balaguer et al. 1999 ; Pillon et al. 2005). Le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été détectés dans les affluents de stations d'épuration municipales à des concentrations à peu près identiques à celles d'effluents, ce qui démontre la faible biodégradation de ces composés avec des teneurs maximales de 149 ng/L pour le cyclophosphamide comme l'ont rapporté Steger-Hartmann et al. (1996, 1997) et de 1,91 µg/L pour l'ifosfamide (Kümmerer et al. 1997). Le cyclophosphamide et l'ifosfamide (jusqu'à 2 900 mg/L) mais aussi le cis-platine et la bléomycine (de 10 à 19 ng/L) ont été aussi retrouvés en sortie des stations d'épuration par Aherne et al. (1985).

I.5.2.Les antibiotiques

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes.

La présence de traces de résidus d'antibiotiques dans les eaux est une réalité. Des antibiotiques ont été détectés dans les effluents d'élevage industriel ce qui n'est pas surprenant car on peut trouver jusqu'à plusieurs mg de tétracyclines par gramme de lisier (Carlson et al. 2004). C'est le cas aussi des fluor quinolones (Golet et al. 2001).

I.5.3.Les hormones

Les concentrations en estrogènes sont plus élevées dans les effluents domestiques que dans les effluents industriels (Belfroid et al. 1999). Les stéroïdes sont facilement adsorbés sur les sédiments et peuvent, comme de nombreux composés non polaires, s'accumuler dans les organismes des poissons ou d'autres organismes du milieu aquatique ou dans les boues des stations d'épuration (Heberer, 2002).Des composés comme le 17β-estradiol, le 17α-estradiol, l'estrone, le 17α- éthinylestradiol sont présents dans les effluents des STEP (Ternes et al. 1999 ; Lishman et al. 2006). Plus de 80 % sont éliminés dans les boues activées mais il se produit aussi des transformations d'estrogènes dans les STEP qui permettent de déconjuguer et d'oxyder des métabolites pour revenir aux molécules libres qui sont présentes dans les effluents (Baronti et al. 2000 ; Ternes et al. 1999).

I.5.4.Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les taux de destruction dans les stations d'épuration d'eaux usées varient de 26 % à 92 % respectivement pour le diclofénac et l'ibuprofène d'après leurs mesures en amont et en aval mais ces taux peuvent varier fortement d'une station d'épuration à l'autre (Lindqvist et al. 2005) et aussi en fonction de l'âge des boues activées (Janex-Habibi et al. 2004), ce qui ne facilite pas l'évaluation des risques. Le diclofénac est assez mal éliminé, avec des taux variables de 17 à 70 % dans les stations d'épuration, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface (Buser et al. 1998 ; Tixier et al. 2003).

Tableau I.1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement. (Hirsch et al.1999 ; Hernando et al.2006).

Groupe	Produit Pharmaceutiques
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, exythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin
Antidépressifs	Mianserin
Tranquillisants	Diazpam
Antiépileptiques	Carbamazepine
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide asetylsalicylique(Aspirine), Diclofenac, Ibuprofène, Acetaminophene, Metamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracetamol
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogénes et Hormones	17-β-estradiol, 17-α-ethinylestradiol, Diethylstibestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
Beta- Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

L'ibuprofène est le composé type des anti-inflammatoires non stéroïdiens retrouvés dans l'environnement. Il n'est pas entièrement métabolisé chez l'homme et peut donc entrer dans l'environnement sous forme de composé initial ou de métabolites (Buser et al. 1999).

I.5.5.Les β-bloquants

Les β-bloquants ont en commun la propriété d'occuper les récepteurs bêta-adrénergiques et d'inhiber ainsi les effets bêta-adrénergiques des catécholamines. Les β-bloquants sont tous des antagonistes compétitifs comportant parfois une activité agoniste partielle. Ces médicaments se distinguent les uns des autres par la présence d'effets pharmacologiques s'ajoutant à l'action sur les récepteurs bêta-adrénergiques ou par des particularités de leur pharmacocinétique. .La plupart des béta-bloquants comme le propranolol sont retrouvés dans les effluents des STEP sur le continent européen (Ternes, 1998 ; Sedlak et Pinkston, 2001 ; Andreozzi et al., 2003) et américain (Hugget et al., 2003) voire dans les eaux de surface. Vieno et al. (2006) indiquent des concentrations dans les effluents de trois STEP en Finlande de 910 à 1 070 ng/L pour le métoprolol et de 40 à 440 ng/L pour l'aténolol.

I.6.Devenir des substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques

Le devenir des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites dans l'environnement demeure encore non élucidé. La faible volatilité des substances pharmaceutiques ainsi que leur polarité indiquent que la distribution dans l'environnement va se faire essentiellement par transport au sein de la voie aqueuse et également au travers des chaînes alimentaires.

I.6.1.Les phénomènes de dégradation en milieux naturels

- La photodégradation

Les études concernant la photodégradation des substances pharmaceutiques se sont largement généralisées (Boreen et al. 2003) La dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte. Les réactions de photodégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés comme le naproxène et le diclofénac (Lin et Reinhard, 2005) produisant des composés parfois plus toxiques que la molécule mère (Isidori et al.2005). Lam et Mabury (2005) ont mis en évidence des photoproduits issus de défluorination de la fluoxétine par photodégradation.

- La biodégradation

Les phénomènes de biodégradation qui ont été initiés au sein des stations d'épuration vont se poursuivre dans le milieu naturel mais dans une moindre mesure. Ces mécanismes ne semblent pas prévalents (ou demeurent encore non élucidés) pour les substances pharmaceutiques à l'exception des oestrogènes. (Carrara et al. 2008), à travers une étude sur les anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'ibuprofène, le naproxène), outre la mise en évidenced'une contamination des eaux souterraines à des concentrations aussi élevées que pour les eaux usées, établissent une corrélation entre la persistance des molécules et les conditions REDOX du milieu et concluent que les conditions toxiques sont favorables à la dégradation des molécules.

-Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse

La question de la distribution des substances pharmaceutiques entre les phases dissoutes et colloïdales a récemment été étudiée (Maskaoui et al. 2007). Les résultats mettent en évidence qu'une période courte de 5 min est suffisante pour que les interactions entre les substances pharmaceutiques et les colloïdes atteignent un plateau. Les interactions entre les substances pharmaceutiques et les colloïdes, sous contrôle du caractère hydrophobe des molécules, apparaissent comme prépondérantes pour la compréhension du devenir de ces molécules dans les systèmes aquatiques. Lin et Reinhard (2005).

-Phénomènes de sorption

De par leurs propriétés physico-chimiques (valeurs de Kow faibles, solubilité élevée), les études sur les substances pharmaceutiques se sont essentiellement cantonnées à des études en phase dissoute de telle sorte que très peu de données de présence dans les phases solides sont recensées. Ra et al. (2008) ont mis en évidence la faible affinité de l'ibuprofène et dugemfibrozil pour les matières en suspension, seul le diclofénac présente 11 % de sorption (expérience simulée). La présence de substances pharmaceutiques a été rapportée dans les sédiments, principalement celle des anti inflammatoires non stéroïdiens et du gemfibrozil (Hernando et al. 2006 ; Bradley et al. 2007).

-Transferts aux organismes aquatiques

Pour l'heure le devenir des substances pharmaceutiques (bioconcentration, bioaccumulation et biotransformation) dans les organismes aquatiques est peu étudié, exception faite du contexte

réglementaire lié à l'usage des antibiotiques en aquaculture. Ainsi un certain nombre d'études ont été réalisées dans ce contexte et ont pu mettre en évidence la persistance de certains antibiotiques après administration (Fairgrieve et al. 2006).

-La toxicité chronique

Assez peu d'études portant sur la toxicité chronique des produits pharmaceutiques chez les organismes aquatiques autres que les algues ont été réalisées ; et seul un petit nombre de composés est concerné par ces études .La toxicité chronique des substances pharmaceutiques est évaluée par des tests sur des organismes de laboratoires tels les algues, le zooplancton et autres invertébrés et les poissons. (Garric et al. 2006).

Chapitre II

Biosorption

II.1 Introduction

La biosorption est un processus physico-chimique basé sur une variété de mécanismes, y compris l'absorption et l'adsorption. Les processus de biosorption sont très importants dans l'environnement et procédés de biotraitement conventionnels. En tant que branche de la biotechnologie, la biosorption vise à éliminer ou à récupérer les substances organiques et inorganiques de la solution par matériel biologique qui peut comprendre des micro-organismes vivants ou morts et leurs composants, algues et les matières végétales. Depuis des décennies la biosorption a été présentée comme une biotechnologie de nettoyage rentable et prometteuse. Malgré le progrès significatif dans notre compréhension de ce phénomène complexe et l'augmentation des publications dans ce domaine de recherche, la commercialisation des technologies de biosorption a été limité jusqu'à présent. Ce chapitre résume les connaissances existantes sur les divers aspects fondamentaux et applications de la biosorption.

II.2 Définition

La biosorption est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gaz vers un solide de nature biologique. Elle est liée à la structure du solide à savoir sa grande surface qui est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques ; c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

II.3 Historique

L'idée d'utiliser la biomasse comme un moyen de décontamination et restauration de l'environnement est explorée au moins depuis le début des années 1900, quand Arden et Lockett ont découvert que plusieurs types de cultures de bactéries vivantes étaient capables de récupérer l'azote et le phosphore d'eaux usées brutes quand il a été mélangé dans un bassin d'aération[3,4]. Cette découverte faut à l'origine du procédé d'épuration par boues activées encore largement utilisé dans le monde entier par les stations d'épuration des eaux usées, domestiques, agricoles ou industrielles.

Il a fallu attendre la fin des années 1970 pour que les scientifiques explorent aussi l'intérêt de la phytoremédiation puis de la fongoremédiation et de la séquestration dans la biomasse morte, qui ont ouvert de nouvelles pistes de recherche dans le champ de la bioaccumulation et de la biosorption.

II.4 Fondamentaux de la biosorption

La biosorption est un processus physico-chimique indépendant du métabolisme qui entraîne l'élimination des substances d'une solution par le matériel biologique. Le procédé de biosorption fait donc intervenir une phase solide (biosorbant) et une phase liquide (solvant : normalement de l'eau) contenant les espèces dissoutes ou en suspension à sorber (sorbat).

II.4.1 Biosorbats

Une large gamme de sorbats cibles peut être éliminée d'une solution aqueuse à l'aide de biosorbants. Outre les métaux, les particules et les colloïdes ont été étudiés ainsi que les composés organométalliques, inorganiques et organiques. La plupart des recherches sur la biosorption ont été menées avec des effluents pharmaceutiques, principalement des métaux et des éléments connexes, notamment des actinides, des lanthanides, des métalloïdes et divers radio-isotopes de ces substances. 75% des éléments du tableau périodique sont classés comme des métaux et presque tous ont fait l'objet d'une attention en ce qui concerne la biosorption. En fonction du type de métaux, les objectifs de la recherche sont définis, par exemple l'assainissement de l'environnement, la protection de la santé, le recyclage et / ou la valorisation. Certains métaux les plus répandus étudiés sont des polluants environnementaux clés, par exemple le plomb, le cuivre, le mercure, le cadmium, le chrome et l'arsenic ainsi que les radionucléides du cobalt, du strontium, de l'uranium, du thorium, etc. Même dans une si courte liste d'éléments, il existe un large éventail de propriétés chimiques. Parmi ces éléments, les espèces chimiques prédominantes peuvent être cationiques ou anioniques, exister sous forme de complexes et présenter une gamme d'états d'oxydation.

Contrairement aux métaux, de nombreux composés organiques rejetés dans l'environnement sont dégradés par les populations microbiennes naturelles. Néanmoins, dans de nombreux cas, les produits de biodégradation peuvent être dangereux, alors que certains xénobiotiques sont extrêmement résistants à la biodégradation. La biosorption a été promue comme une biotechnologie potentielle pour l'élimination de ces substances organiques et apparentées des flux de déchets et des effluents.

II.4.2 Biosorbants

Tout type de matériel biologique avec une affinité pour les polluants inorganiques et organiques, ce qui signifie qu'il existe un énorme potentiel de biosorption dans d'innombrables types de biomatériaux. Dans la recherche de biosorbants hautement efficaces et bon marché et de nouvelles opportunités pour le contrôle de la pollution, la récupération et le recyclage des éléments, toutes sortes de biomasse microbienne, végétale et animale, et de produits dérivés, ont fait l'objet d'études sous diverses formes, et en relation avec un variété de substances.

Les types de substrats d'origine biologique qui ont été étudiés pour la préparation de biosorbants comprennent la biomasse microbienne (bactéries, archées, cyanobactéries, champignons filamenteux et levures, microalgues), les algues (macroalgues), les déchets industriels (fermentation et déchets alimentaires, boues activées et anaérobies, etc.), déchets agricoles (déchets de fruits/légumes, paille de riz, son de blé, pulpe de betterave sucrière, etc.), résidus naturels (résidus végétaux, sciure de bois, écorces d'arbres, mauvaises herbes, tourbe de sphaigne) et autres matériaux (chitosane, cellulose, etc.).

II.4.3 Facteurs influençant la biosorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces facteurs sont :

- **Concentration**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

- **Vitesse de la biosorption**

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C’est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

- **Nature de l'adsorbant**

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe, quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. Alors que l'adsorption en phase gazeuse s'opère en lit fixe. L'adsorption en phase liquide s'effectue dans la plupart des cas par mélange ; l'adsorbant étant introduit dans la solution a l'état pulvérulent.

II.5 Mécanisme et modèles de la biosorption

Les molécules, ions ou atomes formants la surface d'un solide sont soumis à des forces, qui se traduisent par un champ attractif suffisant pour attirer les molécules situées au voisinage de l'interface ; ce phénomène est appelé adsorption. Les forces de nature attractif peuvent être de type de Van Der Waals d'où le nom physisorption, comme elles peuvent être de nature chimique on parle alors de chimisorption. Les isothermes d'adsorption doivent correspondre à un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant ; ces courbes sont généralement représentées dans un diagramme dans les conditions de température et de pression normal.

- **Isotherme type I**

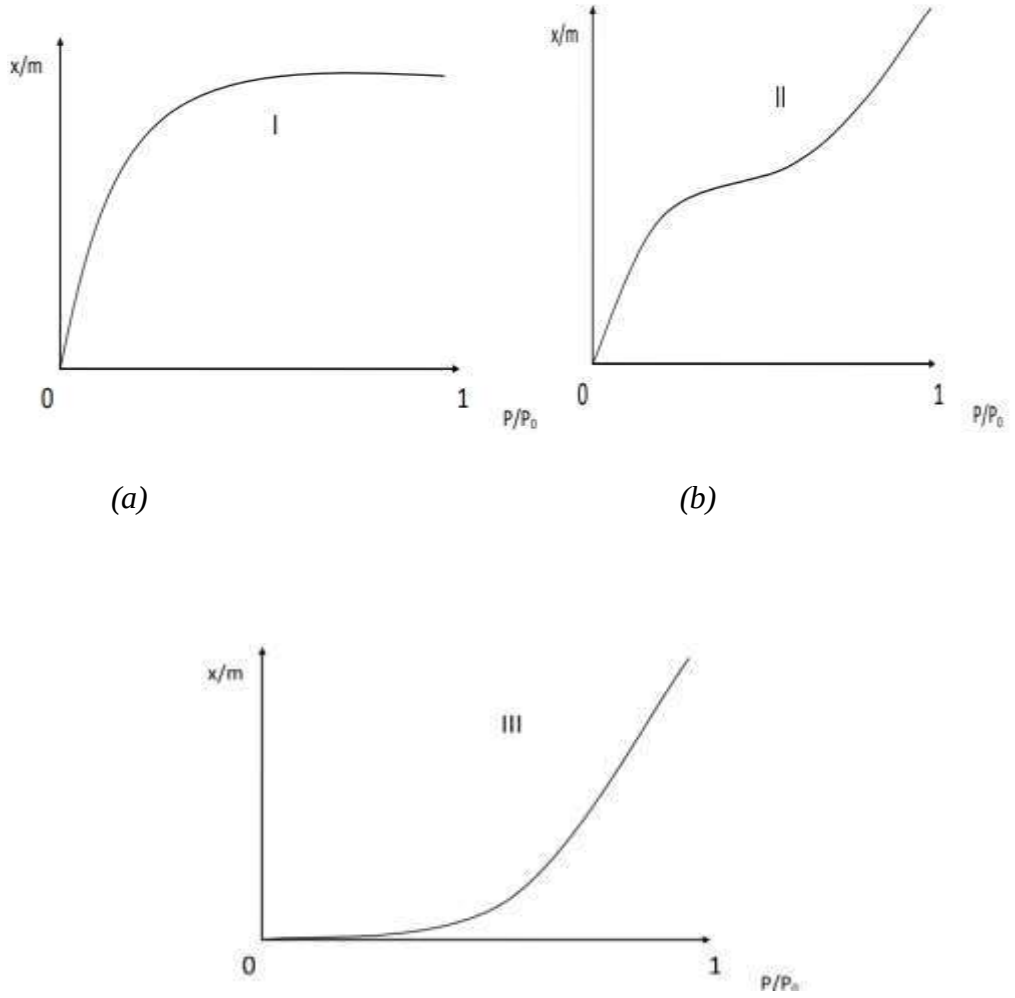
Ce type d'isotherme représente la formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, elle est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur 25Å.

- **Isotherme type II**

C'est l'isotherme le plus fréquemment rencontré, c'est l'adsorption de produit sur des solides non poreux ou ayants des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme type III**

Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couche poly moléculaire dès le début de l'adsorption et avant la saturation de la monocouche.



(a) *(b)*

(c)

Figure II.1 Isothermes de type (a) : I, (b) : II, (c) : III

Le tracée de la quantité adsorbée par unité de masse du solide en fonction de la concentration d'adsorbat initiale et à température constante, représente l'isotherme d'adsorption. Plusieurs modèles mathématiques sont proposés pour présenter les isothermes d'adsorption, parmi lesquels on peut citer le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir.

II.5.1 Isotherme de Freundlich

C'est un modèle empirique basée sur la relation suivante[6] :

$$n\,Q = K \cdot C \qquad (1)$$

Où

Q = capacité d'adsorption du solide (mg/g).

C = concentration, en solution, de l'espèce adsorbée (mg/l).

K = coefficient empirique.

n = coefficient empirique.

Ce modèle peut être linéarisé en utilisant le logarithme décimal, ce qui va nous donner :

$$\text{Log } Q = n \log C + \log K \quad (2)$$

II.5.2 Isotherme de Langmuir

Il est régi par l'équation suivante :

$$\frac{Q_{max}\ b\ C_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

Cette équation est linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times \frac{1}{Q_{max}+bC_e} \quad (4)$$

Où

Q = capacité d'adsorption du solide (mg/g).

Qmax = capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Ce = concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

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

II.6 La biosorption dans la recherche

Actuellement les travaux effectués par les chercheurs se basent sur l'efficacité des microorganismes dans le traitement de la pollution à faible concentration. Les matériaux utilisés sont des souches pures de certaines espèces de champignons et de levures qui sont soit traitées (biomasse morte), soit utilisées (rarement) à l'état de biomasse vivante.

Schinner (1989) a extrait le zinc par Penicillium sp. isoléea partir d'un milieu contenant des métaux. Le citrate a été formé uniquement en présence de l'acide citrique. Métabolite de la glycolyse est plus important chez Penicillium sp. par rapport à Aspergillus niger. Cette production est optimale à pH compris entre 4 et 7.

Aggarwal et al. (1999), ont proposé l'utilisation du charbon actif pour l'élimination du chrome en solution aqueuse le charbon dans cette étude a été activé par plusieurs substances chimiques, entre autre l'eau oxygéné. Il a été montré que l'activation affecte la nature de la surface du charbon ce qui influe sur l'espèce chimique adsorbé. Dans cette étude il a été question d'éliminer le chrome (III) et le chrome (VI).

Coulibaly et al. (2000), ont prouvé que les biomasses fongiques sont capables de traiter des effluents contaminés par des métaux ainsi que des polluants organiques, ce qui conduit à diminuer leurs toxicités. Les champignons produisent des produits à valeurs tels que les biogaz, les enzymes …etc. La plupart de ces recherches sont à l'échelle de l'élaboration d'où il est nécessaire de les appliquer à de processus industriels.

L'étude proposée par Bai et Abraham (2001), visaient à quantifier la capacité de sorption de Chrome VI sur une biomasse Rhizopusnigricans. Les auteurs ont constaté que cette capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, concentration d'ions Chrome et l'agitation. Une cinétique très rapide a été enregistrée. En effet, le temps optimal est de 30min ce qui correspond à une élimination de 75% d'ions Chrome VI. Un taux de 100% est obtenu après 8h .

Buchtova et al. (2003), ont utilisé les cendres volantes du charbon comme absorbant pour l'enlèvement des colorants synthétique. Les solvants organiques diminuent la sorption des colorants et les sels inorganiques ont une présence mineure dans le colorant. Les résultats obtenus ont montré que la sorption des colorants basique augmente à des valeurs de pH élevé, et vis versa pour les colorants acides.

Watanabe et al. (2003), ont examiné la biosorption du cadmium sur deux bactéries photosynthétiques qui sont capables d'éliminer le cadmium dans un milieu de culture. Dans les deux souches l'adsorption du cadmium est en fonction de sa concentration. Les auteurs ont noté une différence, dans la capacité des deux espèces étudiées, à éliminer le cadmium. Des capacités d'adsorption selon Freundlich de 17,44 et 1,27 mg/g ont été enregistrées.

L'étude effectuée par Ferraz et al. (2004), a montré l'importance de la régénération des biomatériaux. En effet, la sorption du chrome (III) sur une levure Saccharomyces C., s'est effectué pendant 30min. Le même temps a été nécessaire pour désorber 77% de l'élément préalablement adsorbé chrome (III), en utilisant une solution d'acide sulfurique à pH=1. D'autres elluants ont été aussi utilisé : HNO3, HCl, CH3COOH et l'EDTA.

Iddou et Ouali (2005), ont éliminé le chrome (VI) en utilisant un matériau biologique (boues) récupéré d'une station d'épuration après épandage. L'étude a montré que cette expérience est influencée par l'adaptation du biomatériau au milieu réactionnel d'une part, d'autre part l'élimination totale du chrome (VI) est obtenue à des faibles concentrations au bout de 48h, ce qui veut dire que ce genre de matériau peut être utilisé pour le traitement des eaux usées à faible concentration.

Dias et al. (2007) ont établi la synthèse de plusieurs travaux consistants à préparer des charbons actifs à partir des déchets pour l'épuration des eaux. Ces charbons étaient utilisés pour éliminer les polluants organiques, les colorants, les éléments organiques volatils et les métaux lourds. Les travaux ont conduit à une grande capacité d'adsorption de ces matériaux.

II.6 Avantages et inconvénients

- **Avantages**

Voici les avantages de la biosorption par rapport aux méthodes classiques d'élimination des métaux :

- Production moins chère de biomasse (bactéries ou champignons)
- Utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds
- Absorption simultanée de plusieurs métaux lourds
- Traitement de gros volumes d'eaux usées
- Pas besoin d'ajouts chimiques car hautement sélectif pour l'absorption et l'élimination de métaux spécifiques
- Fonctionnel sur une large gamme de conditions, y compris la température, le pH, la présence d'autres ions métalliques, etc.
- Désorption facile et moins chère des métaux attachés à la biomasse
- Réduction du volume de production de déchets ou de matières toxiques

- **Inconvénients**

Les inconvénients de la biosorption sont indiqués ci-dessous :

- Saturation des sites actifs des ligands de liaison aux métaux
- Adsorption réversible de métaux sur biomasse

Chapitre III

Généralités sur le palmier dattier et tiges de datte

III.1. Le Palmier dattier

Le palmier dattier (Phoenix dactylifera L.) constitue l'une des espèces fruitières dont la culture existe depuis la plus haute antiquité (Munier, 1973). Cet arbre représente un grand intérêt non seulement par sa productivité élevée et la qualité de ses fruits très recherchées, mais également grâce à ses facultés d'adaptation aux régions sahariennes, où il permet de créer, au milieu du désert des oasis à mésoclimat favorable à la culture de plusieurs espèces arboricoles, céréalières, fourragères et maraîchères, qui lui sont associées chaque fois que les disponibilités en eau le permettent (Saaidi, 1990).

III.1.1.Historique et origine

Le palmier dattier a été dénommé Phoenix dactylifera par Linné en 1734 qui a donné également une description morphologique complète de cette espèce. Par ailleurs, plusieurs autres auteurs (Munier, 1973 ; Lunde, 1978 ; Djerbi, 1994 ; Ferry, 1994 ; Peyron, 2000 ; Zaid et al., 2002) ont décrit aussi la signification de Phoenix dactylifera ; dont l'étymologie, du mot "Phoenix" dérive de nom de Dattier chez les Grecs, qui considéraient comme l'arbre des phéniciens et "dactylifera" vient du latin "dactylus" dérivant du grec dactylis, signifiant doigt, en raison de la forme du fruit.

Cet arbre est cultivé depuis l'antiquité, mais jusqu'à présent, aucun vestige de Phoenix n'a été trouvé dans les zones actuelles du Palmier dattier.

Cependant, l'origine géographique précise du palmier dattier paraît très controversée. D'après Munier (1973) et Pintaud et al. (2010) c'est le résultat de l'hybridation de plusieurs types de Phoenix. Alors que selon Newton et al. (2008) est d'origine de la région du Golfe Persique. La culture du Palmier Dattier s'est étendue par la suite vers l'Est et vers l'Afrique du nord (11e siècle) et orientale (15e siècle). Dès le 20e siècle, il est introduit en Amérique parles conquêtes espagnoles et en Australie (Nixon, 1978).

La propagation du Palmier Dattier au pays du Maghreb s'est effectuée en plusieurs voies : par les navigateurs arabes, qui remplacent le commerce caravanier à travers le Sahara, par l'introduction des noyaux de dattes par les esclaves ; par la sélection paysanne dans les anciennes transactions commerciales où les dattes étaient utilisées comme monnaie d'échange, et par la colonisation qui favorisant la plantation de la variété Deglet Nour (Ouennoughi et al., 2005).

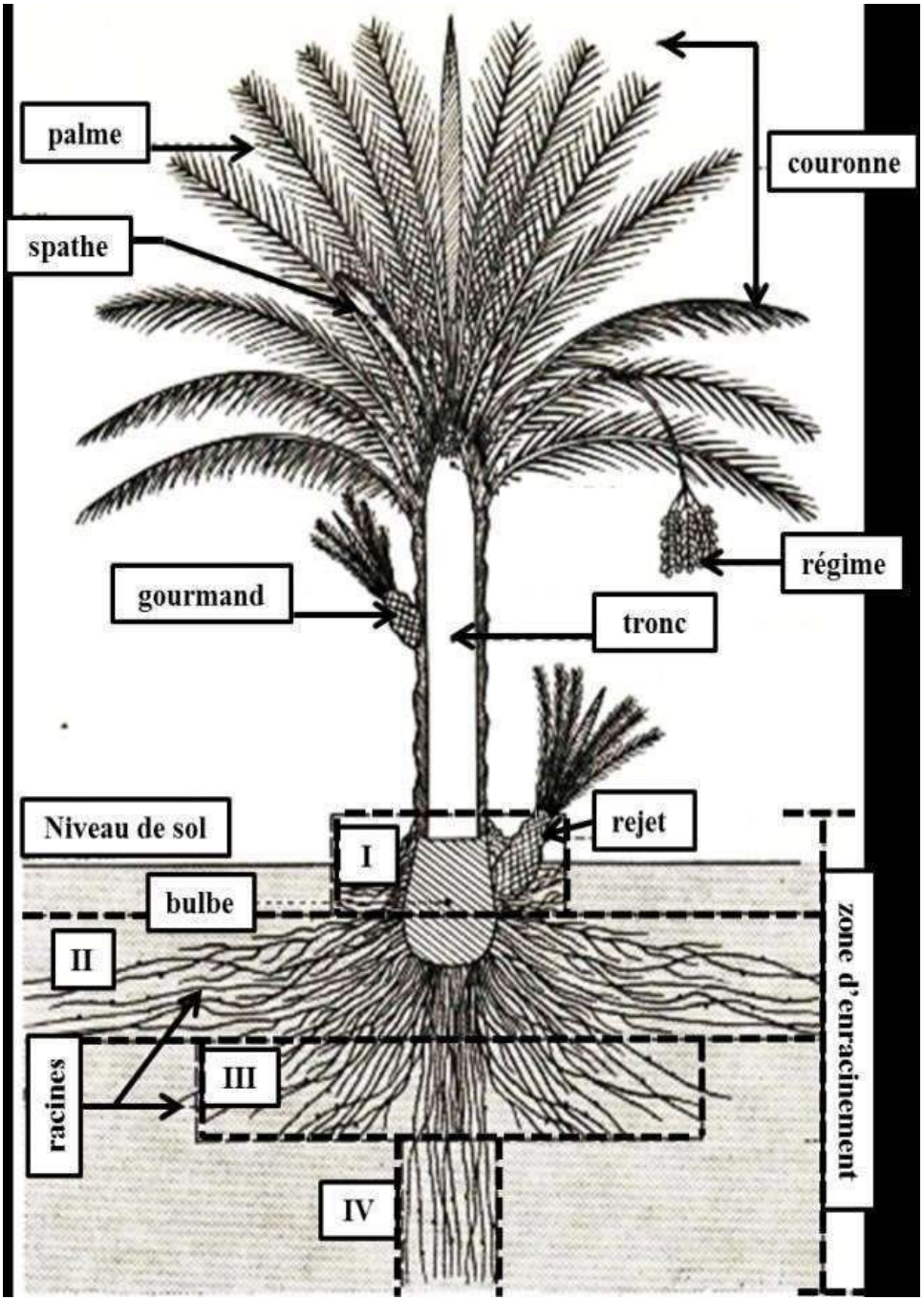


Figure III.1.Schémadupalmier dattier(Munier, 1973).

Cependant, la partie aérienne ou la couronne se trouve au niveau du phyllophore, elle est formée de palmes disposées en hélice et sont données par le bourgeon terminal, en moyenne de 10 à 20 palmes par an. Elles restent en activité durant une période de 4 à 7 ans (chakali,1981).

III.1.4.Répartition géographique du palmier dattier

a-Dans le monde

Le dattier est une espèce xérophile et ne peut fleurir et fructifier normalement que dans les déserts chauds (Amorsi, 1975). Son nombre dans le monde peut être estimé à 100 millions d'arbres (Ben Abdallah, 1990). Le palmier dattier fait l'objet d'une plantation intensive enAfriqueméditerranéenneetauMoyen-Orient.L'Espagneestl'uniquepayseuropéenproducteurdedattes,principalementdanslacélèbrepalmeraied'Elche(Toutain,1979).

Aux Etats-Unis d'Amérique, le palmier dattier fût introduit au XVIII^{ème} siècle. Sa cultur n'a débuté réellement que vers les années 1900 avec l'importation de variétés irakiennes (Bouguedoura, 1991; Matallah, 2004). Le palmier dattier est également cultivé à plus faible échelle au Mexique, en Argentine et en Australie (Matallah, 2004).

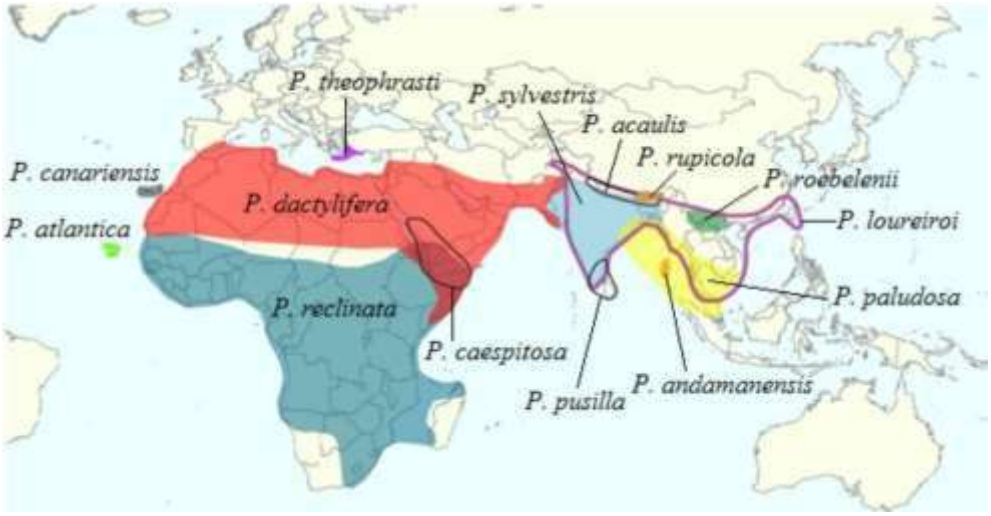


Figure III.2.Carte de répartition du genre *Phoenix* dans le monde (Munier, 1973).

b- En Algérie

En Algérie, le palmier dattier est cultivé au niveau de 17 wilayas seulement (Messaid,2007). La superficie occupée par le palmier dattier couvre 103.129 ha. Elle diffère d'une wilaya à une autre. La superficie la plus importante concerne les wilayas de Biskra et d'El-Oued atteignant toutes les deux 53.533 ha soit 52%, soit plus de la moitié de la superficie totale occupée par le palmier dattier (Makhloufi, 2010).

III.2.Tige de datte

III.2.1.Composition des tiges de dattes

Les tiges de dattes sont d'origine ligno-cellulosique qui est constituée de trois composants majeurs : la cellulose, les hemicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse. En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hemicelluloses et 10-25 % de lignine . On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes .

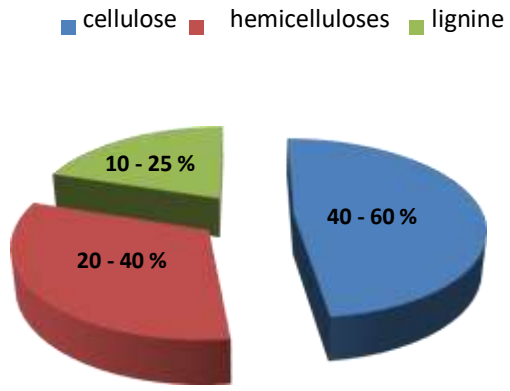


Figure III.3. Secteur des composants majeur des tiges de dattes

a. La cellulose

La cellulose est un polymère d'origine naturelle le plus abondant et aussi le plus intéressant technologiquement. Les fibres cellulosiques proviennent habituellement du bois, soit des feuillus soit des résineux (conifères) mais ce sont également des fibres de tiges et feuilles comme les pailles de céréales.

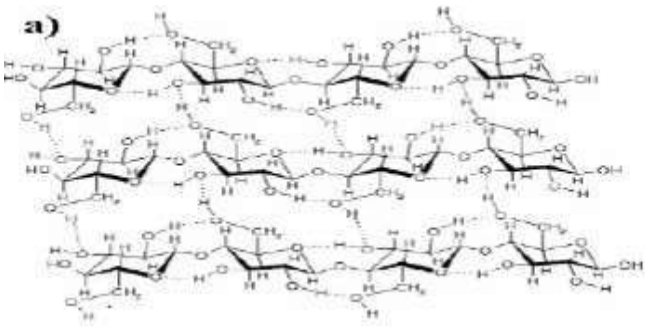


Figure III.4. Structure moléculaire de la cellulose

a. Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéropolysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose, rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique). Les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules de nature amorphe qui diffèrent par les associations diverses d'oses etd'acides glucidiques, de degré de polymérisation variant de quelques dizaines à plusieurscentaines d'unités monomériques [60].

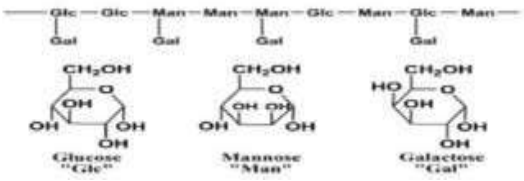


Figure III.5. Structure des hémicelluloses

b. La lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième macromolécule présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé in situ ayant une structure très complexe qui varie aussi en fonction de l'espèce et de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc.

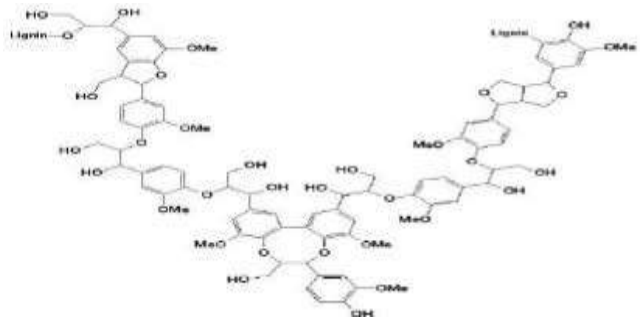


Figure III.6. Structure d'une lignine

Chapitre IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de traiter des Antibiotiques par adsorption sur un biomatériau, issu d'une biomasse végétale (tiges de dattes) pour le traitement des effluents pharmaceutiques. Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie est fondée sur la présentation du matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche. On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa).

La deuxième partie est consacrée à la présentation des différents résultats expérimentaux elle consiste :

- ✓ La caractérisation physico-chimique des tiges de dattes à savoir le pH, la conductivité, la granulométrie, le taux d'humidité et le taux de cendre et la détermination du pH du point zéro charge des TD.
- ✓ L'étude de biosorption des deux antibiotique sur les tiges de dattes, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux d'élimination des antibiotiques a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la masse d'adsorbant, la concentration des antibiotique et la température).

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Matériels et produits

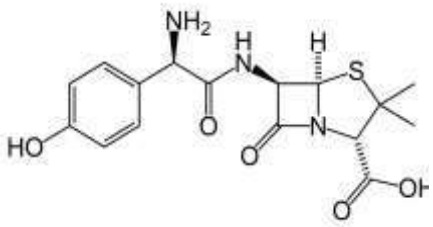
Matériels utilisés	Produits utilisés
- Spectrophotomètre UV-visible - Le thermométre - Burette - Papier filtre - Balance - L'agitateure magnetique - Plaque chauffante	- Les tiges de dattes - HCl - NaOH - NaCl - L'eau distillée -

➢ Les antibiotiques

a. Amoxiciline

L'amoxicilline est un antibiotique β-lactamine bactéricide de la famille les aminopénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par voie orale, un spectre d'action antimicrobien large et un coût faible. Il est produit par culture des champignons de l'espèce Penicillium chrysogenum, couplée à une hémisynthèse. La structure chimique de l'amoxicilline ainsi que ces propriétés physico-chimique sont illustrés sur le tableau IV.1.

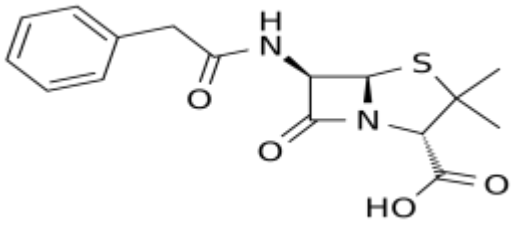
Tableau IV.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline

AMOXICILLINE	
Dénomination chimique	acide 7-[2-amino-2-(4-hydroxyphényl)-acéetyl]amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo[3.2.0]heptane-4-carboxylique
Formule brute	C12H19N3O5S1
Masse molaire	365.40g/mol
λMax	290 nm
Apparence	Poudre blanche
T°fusion	80 à 87 °C

b. Pénicilline G

Pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire comme traitement de laméningite, l'endocardite, la pneumonie aiguë, l'arthrite septique, le sepsis (septicémie) chez l'enfant, la diphtérie, la gangrène, la syphilis et la blennorragie (gonorrhée).Son instabilité à l'acidité de l'estomac contraint de l'administrer par voie parentérale, ce qui permet en retour d'obtenir des concentrations tissulaires plus élevées qu'avec la phénoxyméthylpénicilline (pénicilline V), d'où une activité antibactérienne accrue. Elle est active sur les bactéries à Gram positif ainsi que sur les bacilles anaérobies, les coques et les spirochètes à Gram négatif, La structure chimique de l'amoxicilline ainsi que ces propriétes physico-chimique sont illustrés sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Structure caractéristiques physico-chimiques de Pénicilline G

PENICILLINE G	
Dénomination chimique	acide 2,2-diméthyl-6β-(phénylacétamido) penam-3α-carboxylique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_2O_4S$
Masse molaire	334,39 ± 0,021 g/mol
λMax	301nm
Apparence	Poudre blanche
Solubilité dans l'eau	

IV.2. 2. Préparation et caractérisation des tiges de datte

Dans le but d'utiliser les tiges de dattes dans l'adsorption des colorants, il est nécessaire de préparer les échantillons de tiges de dattes en leurs enlevant les poussières et incrustations superficielles naturelles. Afin de mieux cerner le mécanisme d'adsorption, il est aussi nécessaire d'avoir une connaissance de base du matériau utilisé, c'est pourquoi une Caractérisation de ces tiges de dattes a été organisée de telle sorte à avoir des informations de structure et de texture. La caractérisation a concerné : le pH, la conductivité, la granulométrie, le taux d'humidité, le taux de cendre ainsi que le taux de gonflement et pH pzc.



Figure IV.1. Les tiges de dattes après lavage et séchage

Apres lavage, les tiges de dattes ont été broyées avec un mortier pour obtenir la poudre de tige de datte, illustrée dans la figure VI.2.



Figure IV. 3. La poudre des tiges de dattes

IV.3.Caractérisation des tiges de dattes

IV.3.1 Analyse granulométrique

L'étude de la granulométrie a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide. La distribution granulométrique des tiges a été déterminée en utilisant un tamis de différents diamètres.

IV.3.2. Mesure de pH

Le pH est mesuré avec un pH- mètre dans le filtrat de 5 g de TD mis en contact avec 50 ml d'eau distillée préalablement agitées pendant 6 heures.

IV.3.3. Mesure de conductivité

La conductivité est mesurée par un conductimètre dans le même filtrat de 5 g de TD mis en contact avec 50 ml d'eau distillée préalablement agitées pendant 6 heures.

IV.3.4. Taux d'humidité

Le rapport de la masse avant et après le séchage à température de 105 °C dans l'étuve pendant 24h est déterminé selon la norme de AFNOR NF V 03-921.

IV.3.5. Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant au moins 6 h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec.

IV. 3.6 Etude de gonflement

Pour mesurer la capacité de gonflement, on immerger une masse (mi) de TD dans l'eau distillée et laisser sous agitation pendant 30min. On prendre un papier filtre et on mouille à l'eau, après laisser égoutter bien et on peser le (m_1), après on filtrer la masse de TD avec le papier filtre moulée et on laisser bien égoutter et on peser (m2). La capacité de gonflement est calculée en utilisant l'équation de Gupta et Ravi Kumar :

$$TG\% = (mf-mi) / mi * 100$$

$$m_f = m_2 - m_1$$

IV.4. Analyse spectroscopique UV/Visible

IV.4.1. Préparation des solutions

Les solutions mères de d'amoxicilline et PNG (1000 mg/l) ont été préparées par dissolution de1g de poudre d'antibiotique dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des deux antibiotique ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 1mg/l jusqu'à 5 mg/l. La détermination des concentrations d'antibiotiques est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide d'un spectrophotomètre.



Figure IV.4. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon CL \qquad (IV.2)$$

Avec :

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C^0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \text{(IV.3)}$$

Avec :

C0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : Le rendement de décoloration.

IV.4.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des antibiotique par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de antibiotique c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λmax) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les deux antibiotique sont respectivement 290 nm pour la amoxiciline et 301 nm pour le PNG

- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions de amoxiciline et PNG de concentration 1000 mg/l à été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations. Les courbes d'étalonnages des deux antibiotiques sont montrées sur les figures IV.5.et IV.6.

➢ **L'amoxiciline**

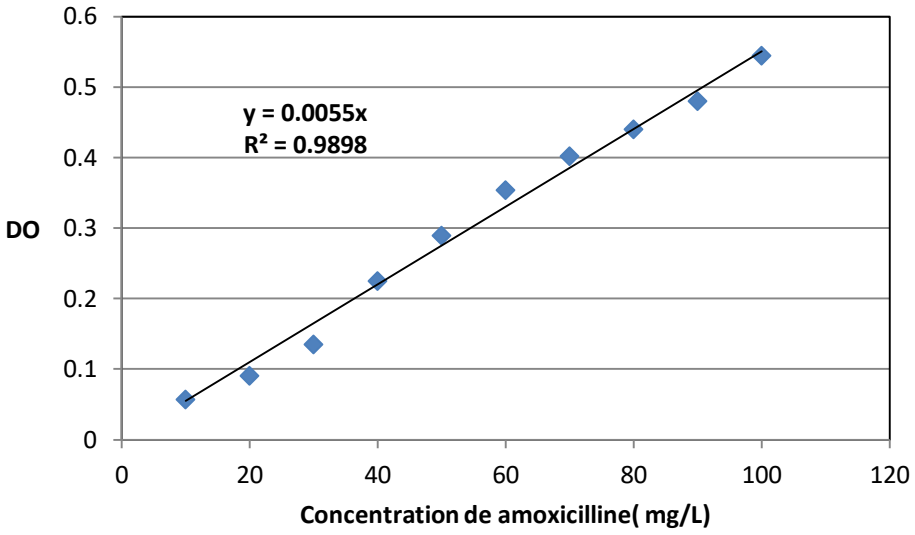


Figure IV.5. Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline à λmax.

➢ **PNG**

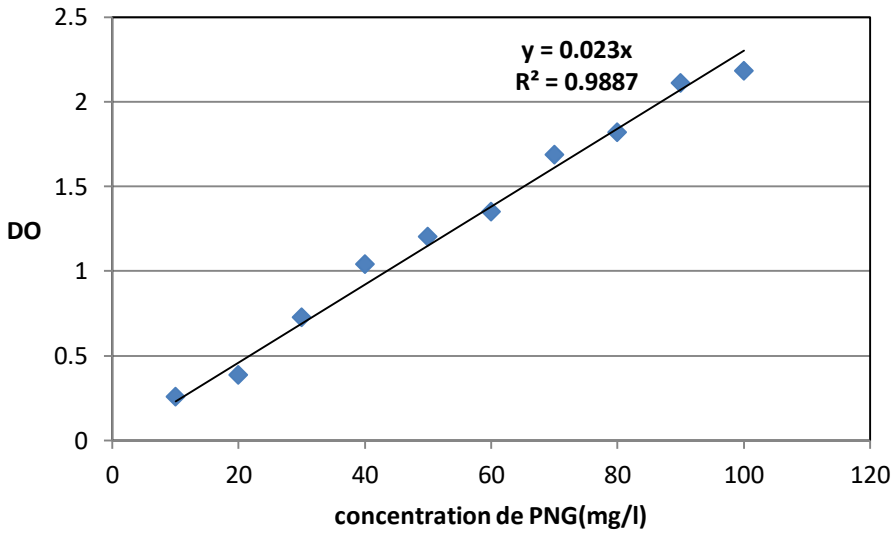


Figure IV.6. Courbe d'étalonnage de PNG à λmax.

IV.5. Résultats et discussion

IV.5.1.Caractérisation physico-chimiques de la poudre de tiges des dattes

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des tiges de dattes étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation d'un matériau ligno-cellulosique sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Caractéristiques physico-chimiques des TD

Paramètres	Valeurs
Diamètre (mm)	250
Humidité à 105°C (%)	54.03
pH	5.71
Conductivité ($\mu S/cm^{-1}$)	4.920
Taux de cendre (%)	0.0093

IV.5.2.Biosorption des antibiotiques sur les TD

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des antibiotiques sur les TD, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des antibiotiques sur un adsorbant solide (la poudre des tiges de dattes). Cette étude vise l'étude de l'adsorption de deux antibiotique à savoir l'amoxiciline et la PNG sur la poudre de TD, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration des antibiotique, la masse de l'adsorbant et la température).

IV.5.2.1. Effet du temps de contact

Tout d'abord nous avons pesé 0.1g de TD en poudre et on l'ajoute dans un bécher contenant 100 ml de solution de antibiotique (amoxiciline et PNG) de concentration 2mg/l, l'adsorption est réalisée à une température ambiante et au pH naturel des solutions antibiotiques. Le suivi de la variation de la concentration des antibiotiques en fonction du temps a été réaliser par la mesure de l'absorbance chaque 5 min à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

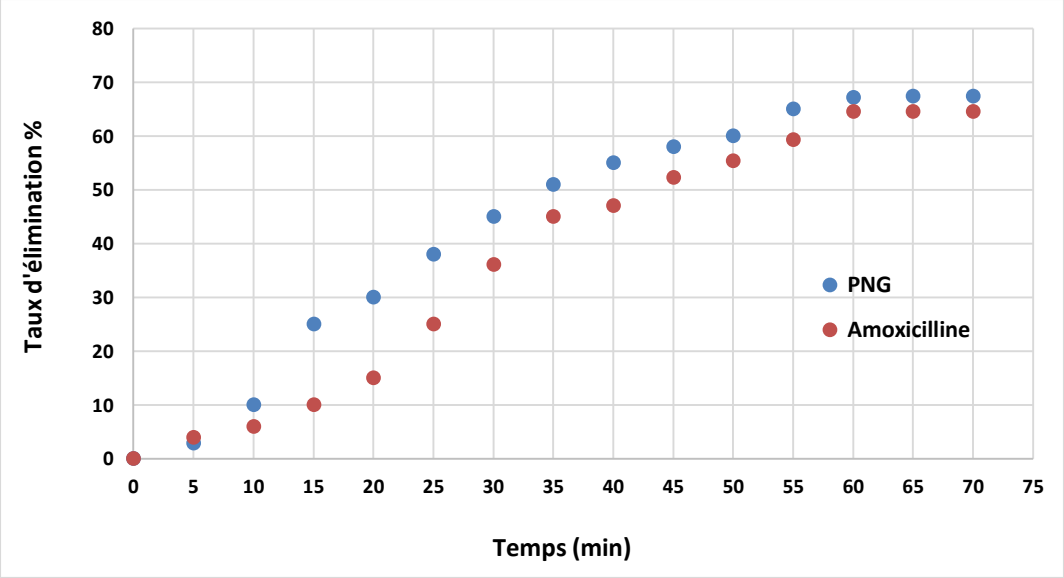


Figure IV.7. L'effet du temps de contact sur la biosorption de l'amoxicilline et PNG sur la poudre de TD (C0 = 0.2 mg/L, pH initial (AM =5.72, PNG=4.36))

D'après les résultats montrés sur la figure IV.7, on constate quelle rendement de l'adsorption des solutions antibiotique augmente en fonction du temps pour les deux antibiotiques jusqu'à qu'il atteint une valeur de 64 % pour l'amoxicilline, et 67% pour le PNG après une durée de contact de 60 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.5.2.2. Effet du pH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des antibiotiques sur les TD, nous avons fait varier le pH intial du 2 à 10 avec une concentration initiale de 2 mg/L pour chaque, un temps de contact de 60 min, une masse d'adsorbant de 0.1g et un volume initiale en antibiotique de 100 ml. Le pH initial des solutions est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N). Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV.8 et IV.9.

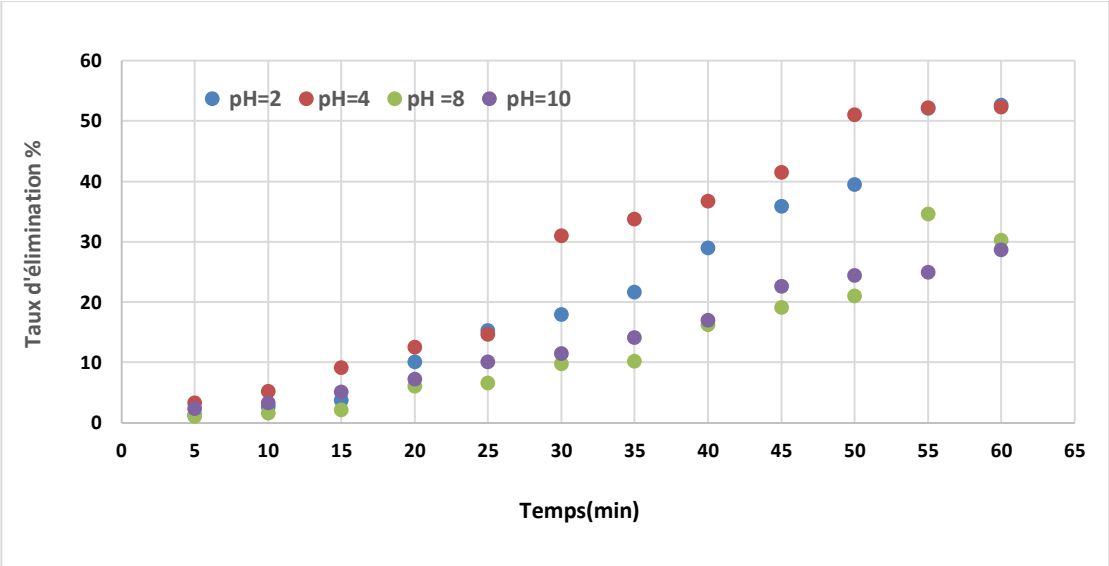
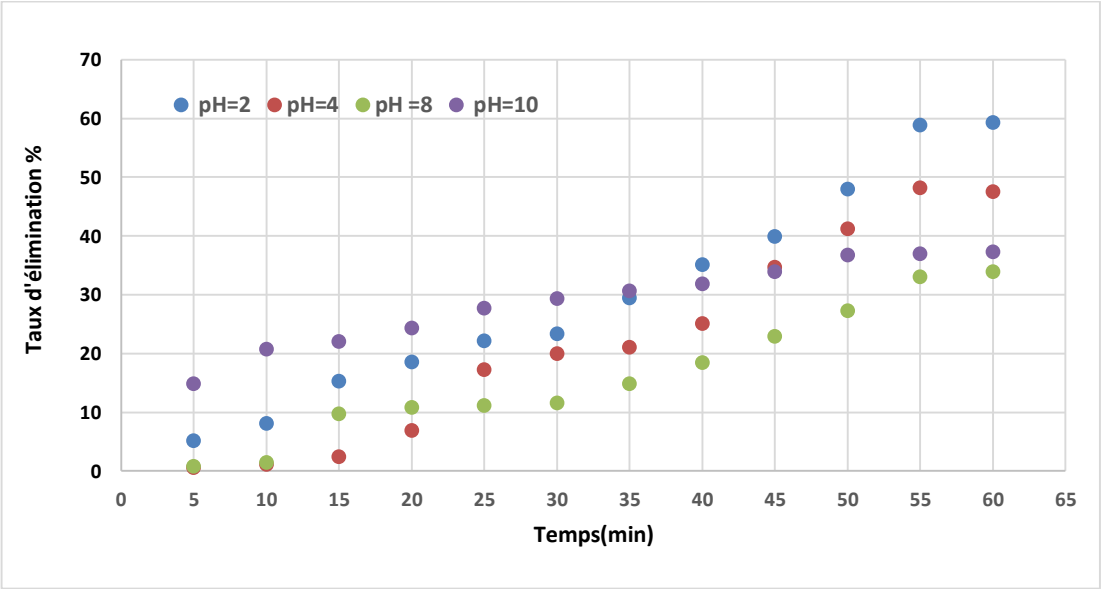


Figure IV.8. Effet du pH initial sur la biosorption de l'amoxicilline sur les TD (C0 = 0.2 mg/L, pH initial (AM =5.72)



,

. Figure IV.8. Effet du pH initial sur la biosorption de PNG sur les TD (C0 = 0.2 mg/L, pH initial (PNG =4.36)

A l'issue des figures ci-dessus, on remarque qu'on a une diminution du taux d'élimination des antibiotiques pour les pH acide et basiques par rapport au pH naturel des solution, néanmoins des taux d'élimination plus grands ont été observés pour les pH acides pour les deux antibiotique .Les taux de décoloration les plus élevés sont obtenus vers les pH=2 et qui sont de l'ordre de 52 % pour l'amoxicilline et de 59 % pour la PNG.

IV.5.2.3. Effet de la masse des TD

Afin de connaitre l'influence de la masse des TD sur l'absorbance des antibiotiques une série d'expériences a été réalisé en introduisant des masses variables de tiges de dattes allant de 0.05 g au 0.3 g qui sont immergés dans un volume de 100 ml de solution antibiotique de concentration initiale de 20 mg/L, un pH naturel de chaque solution et un temps de contact de 60 minutes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.9, et IV.10.

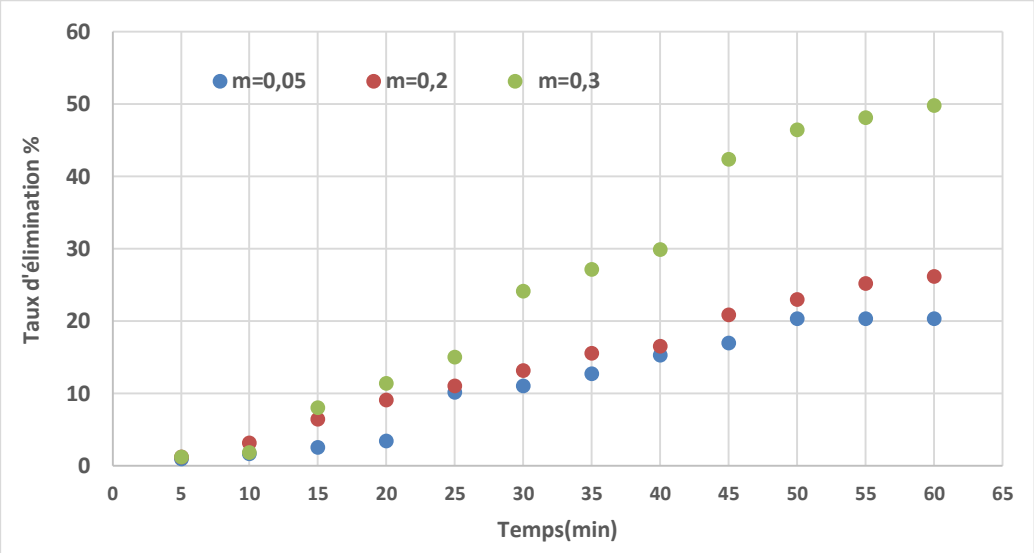


Figure IV.9. Effet de la masse d'adsorbant sur la biosorption d'amoxicilline (C0 =20 mg/L, pH $_{initial}$ AMX=5.72)

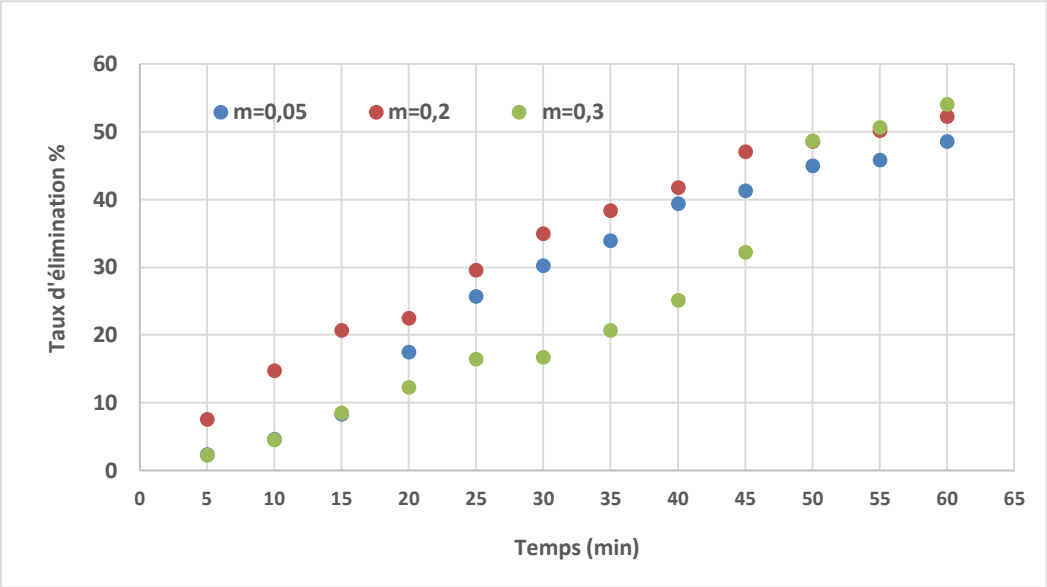


Figure IV.10. Effet de la masse d'adsorbant sur la biosorption d'amoxicilline (C0 =20 mg/L, pH $_{initial}$ PNG=4.36)

D'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour atteindre un maximum taux de l'adsorption à une masse moyenne de 0.3g, on trouve un taux de l'absorption 49.77% pour l'amoxixilline et 54.40% pour le PNG.

IV.5.2.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en antibiotique a été étudié en ajoutant une masse de 0.3g de la poudre de TD dans 100 ml de solutions d'antibiotique, au pH naturel des solutions un temps de contact de 60 minutes à température ambiante. L'effet des concentrations initiales en antibiotiques sur le rendement de l'adsorption a été étudié pour des concentrations initiales de 10 mg/L, 40 mg/L, 60mg/L et 80mg/L pour chaque antibiotique, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes.

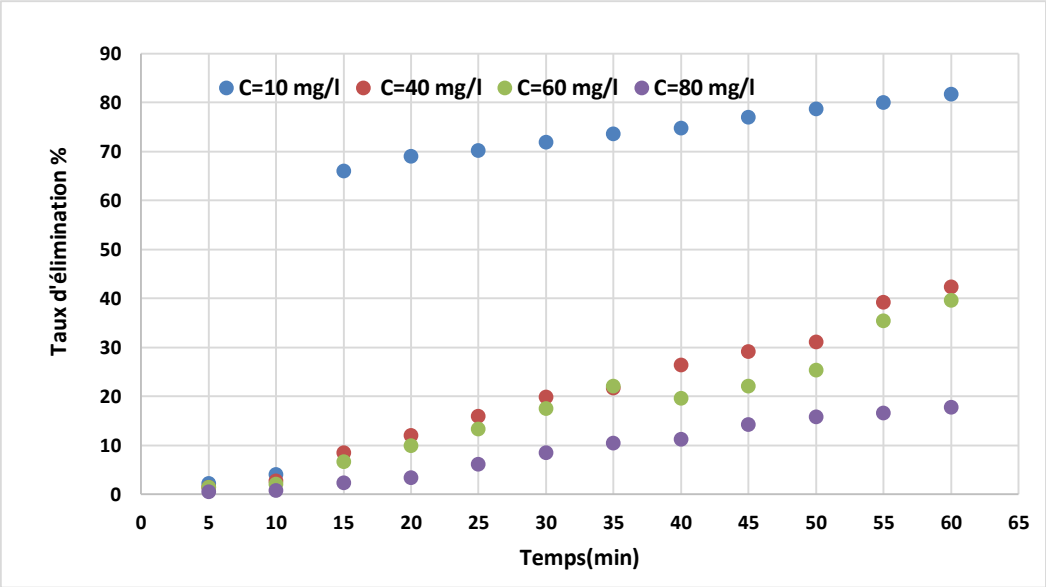


Figure VI.11. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'amoxicilline (pH initial (amoxi=5.72))

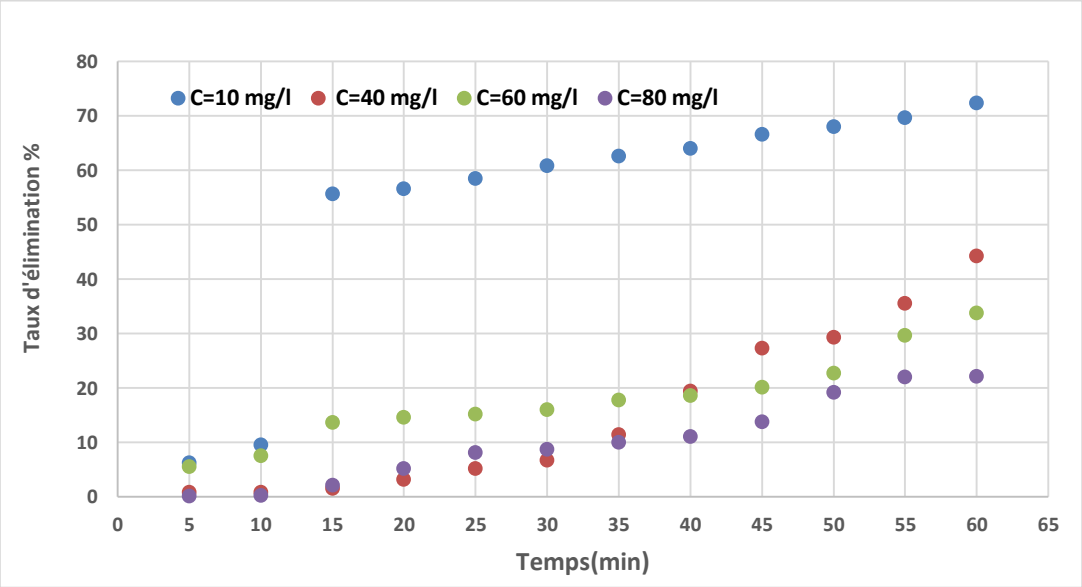


Figure IV.12. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG (pH initial (PNG=4.36))

À partir de les figures précédentes, on remarque que les taux de l'adsorption diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en antibiotique, on enregistre des valeurs de 81.72%et 72.21% pour l'amoxicilline et le PNG respectivement pour une concentration initiale de 10mg/l, ces taux diminuent progressivement avec l'augmentation des concentration initiales pour marquer des valeurs plus faible à 80mg/L et qui sont estimées à 17.82%pour l'amoxicilline et 22.16% et le PNG.

IV.5.2.5. Effet de la température

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du amoxicilline et PNG sur les tiges de dattes, des essais à température de 30,40 et 50 C° ont été réaliser. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous

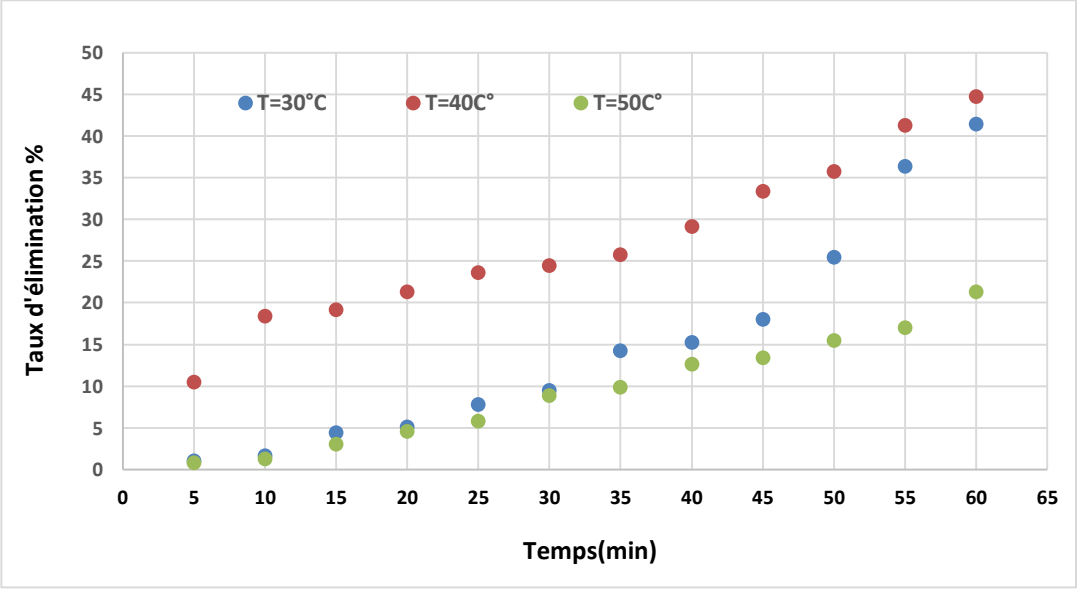


Figure IV.13. Effet de la temperature sur l'adsorption de l'amoxicilline (C0=20mg/L, pH initial (amoxi=5.72))

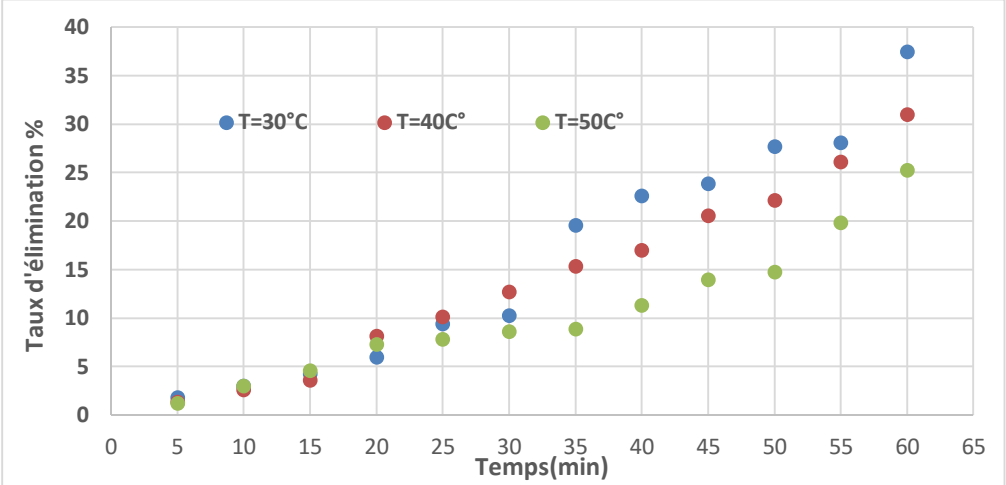


Figure IV.13. Effet de la temperature sur l'adsorption de PNG (C0=20mg/L, pH initial (PNG=4.36))

D'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la température d'adsorbant pour atteindre un minimum taux de l'adsorption à une température de 50°C, on trouve un taux de l'absorption 21.31% pour l'amoxicilline et 25.20 % pour le PNG.

IV.6.Conclusion

L'adsorption des antibiotiques sur la poudre de tiges des dattes a montré un équilibre est atteint à 60 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec des taux d'élimination de 64.56%pour l'amoxicilline et 67 %pour le PNG. Les meilleurs taux de l'adsorption ont été obtenus au pH naturels des solutions, pH=5.72 pour l'amoxicilline et pH=4.36 pour PNG. Les rendements d'éliminations des antibiotiques sur les tiges de dattes augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la masse optimale à était estimée à 0.3g pour les deux antibiotiques à partir de cette masse les taux de l'adsorption diminuent progressivement. L'élimination des antibiotiques décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en antibiotique, la quantité adsorbée est d'autant plus faible que la concentration initiale est grande. L'augmentation de la température a conduit à la diminution des taux d'éliminations des antibiotiques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de valoriser un matériau végétal et d'évaluer ses performances d'élimination des antibiotiques par biosorption. Pour ce faire, nous avons utilisés la poudre de TD comme biosorbant et l'amoxicilline et la PNG comme absorbat.

La caractérisation des tiges de dattes a montré que le biomatériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture lignocellulosique et les fonctions superficielles tapissant sa surface. Les différents essais d'adsorption des deux antibiotiques sur le biomatériau nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. L'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de l'adsorption des antibiotiques a montré que :

- L'adsorption des antibiotiques sur la poudre de tiges des dattes a montré un équilibre est atteint à 60 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec des taux d'élimination de 64.56%pour l'amoxicilline et 67 %pour le PNG.
- Les meilleurs taux de l'adsorption ont été obtenus au pH naturels des solutions, pH=5.72 pour l'amoxicilline et pH=4.36 pour PNG.
- Les rendements d'éliminations des antibiotiques sur les tiges de dattes augmentent avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la masse optimale à était estimée à 0.3g pour les deux antibiotiques à partir de cette masse les taux de l'adsorption diminuent progressivement.
- L'élimination des antibiotiques décroit avec l'accroissement de la concentration initiale en antibiotique, la quantité adsorbée est d'autant plus faible que la concentration initiale est grande.
- L'augmentation de la température a conduit à la diminution des taux d'éliminations des antibiotiques.

A la fin de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Etude de phénomène de désorption.
- Etude de la capacité de biosorption avec des supports activés.
- Etude comparative avec d'autres biomatériaux.

Référence bibliographiques

- ANP (Académie nationale de pharmacie), 2008. Médicaments et Environnement. Paris.
- Lam, M.W., Mabury, S.A., 2005. Photo degradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. Aquatic Sciences - Research A cross Boundaries.
- Hignite, C., ET Aznaroff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. Life Sciences.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment.
- Hignite, C., ET Aznaroff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. Life Sciences.
- Roig, B., 2008. Knappe: présentation andsynthesis. Bruxelles. Commission Européenne, 45 p
- Ra, J.S., Oh, S.Y., Lee, B.C., ET Kim, S.D., 2008. the effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. Environment International34, 184-192.
- Joss, A. Keller, E. Alder, A., C Göbel, A. McArdell, C.S Ternes, T., et Siegrist, H., 2005.Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment.
- ANP (Académie nationale de pharmacie), 2008. Médicaments et Environnement. Paris.
- BREGAND, M.C., JAMES, A., MUNSHY, C., BOCQUENĒ, G., 2009. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques.
- BOCALY, M., 2010. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques. Synthèse documentaire. Ternes, T., Bonerz, M., ET Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in Waste water and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 938(1/2):175–185.
- Garric, J., Ferrari, B., Fraysse, B., Mons, R., et Vollat, B., 2006. Impact de medicaments à usage humain sur les Organismes aquatiques d'eau douce. Environnements, Risques et Santé 5 (4):290-295.

- Buser, H.R., Poiger, T., Muller, M., 1999. Occurence and environmental behavior of chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and wastewater. Environmental Science & Technology. 33(15), 2529-2535.

- Fomina, M; Gadd, G: Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application, Bioresource technology2014, 160.DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.102. Published Online

-Azzouz, A: Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants Université Science et Technologies Oran, 2011.

- Sawyer, C N: Milestones in the Development of the Activated Sludge Process, Journal (Water Pollution Control Federation)1965, 37, 151. Published Online: 1965

- Alleman, J E; Prakasam, T B S: Reflections on Seven Decades of Activated Sludge History, Journal (Water Pollution Control Federation)1983, 55, 436. Published Online: 1983

- Lesmana, S O; Febriana, N; Soetaredjo, F E; Sunarso, J; Ismadji, S: Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, Biochemical Engineering Journal2009, 44, 19.DOI: https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.12.009. Published Online: 2009

- Freundlich, H: Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für physikalische Chemie1907, 57, 385. Published Online: 1907

- Langmuir, I: THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS, Journal of the American Chemical Society1916, 38, 2221.DOI: 10.1021/ja02268a002. Published Online: 1916

- Schinner, F; Burgstaller, W: Extraction of Zinc from Industrial Waste by a Penicillium sp, Applied and environmental microbiology1989, 55, 1153.DOI: 10.1128/aem.55.5.1153-1156.1989. Published Online: 1989

- Aggarwal, D; Goyal, M; Bansal, R: Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, Carbon1999, 37, 1989. Published Online: 1999

- Coulibaly, L; Gourene, G; Agathos, N S: Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters, African Journal of Biotechnology2003, 2, 620. Published Online: 2003

- Bai, R; Abraham, T: Biosorption of Cr (VI) From Aqueous Solution by Rhizopus nigricans, Bioresource technology2001, 79, 73.DOI: 10.1016/s0960-8524(00)00107-3. Published Online: 2001

- Bulgariu, L; Escudero, L; Bello, O; Iqbal, M; Nisar, J; Adegoke, K A; Alakhras, F; Kornaros, M; Anastopoulos, I: The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review, Journal of Molecular Liquids2018, 276.DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.001. Published Online: 2018.

- Watanabe, M; Kawahara, K; Sasaki, K; Noparatnaraporn, N: Biosorption of cadmium ions using a photosynthetic bacterium, Rhodobacter sphaeroides S and a marine photosynthetic bacterium, Rhodovulum sp. and their biosorption kinetics, Journal of Bioscience and Bioengineering2003, 95, 374.DOI: https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80070-1. Published Online: 2003.

-Ferraz, A I; Tavares, T; Teixeira, J A: Cr(III) removal and recovery from Saccharomyces cerevisiae, Chemical Engineering Journal2004, 105, 11.DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.07.009. Published Online: 2004

- Abdelkader, I; Mohand, E; Ouali, S: Étude de l'élimination de Cr (VI) par une boue biologique après épandage Study of the Elimination of Cr (VI) using an Activated Sludge after Application, Water Qual. Res. J. Canada @BULLET2005, 40, 184.DOI: 10.2166/wqrj.2005.021. Published Online: 2005

- Dias, J M; Alvim-Ferraz, M C M; Almeida, M F; Rivera-Utrilla, J; Sánchez-Polo, M: Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, J Environ Manage2007, 85, 833.DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031. Published Online: 2007

- Aksu, Z; Sag, Y; Kutsal, T: The biosorpnon of copperod by C. vulgaris and Z. ramigera, Environmental Technology1992, 13, 579. Published Online: 1992

- Abbas, S H; Ismail, I M; Mostafa, T M; Sulaymon, A H: Biosorption of heavy metals: a review, J Chem Sci Technol2014, 3, 74. Published Online: 2014

- Abdi, O; Kazemi, M: A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents, J Mater Environ Sci2015, 6, 1386. Published Online: 2015

- Acourene, S., Tama, M., (1997). Caractérisation physico-chimique.des principaux cultivars de dattes de la région des Zians. Universite de Biskra. Pp 60.

- Ammar, S. (1978). La culture de tissus de plantes issues de graines appliquées à la multiplication végétative du palmier dattier (Phoenix dactylifera L.). Thèse de doctorat de spécialiste, Faculté des sciences de Tunis. P 107.

-Ben Abdallah, A. (1990). La phoeniciculteurs Option Méditerranéennes, Sér. A 1 n O 11, les systèmes agricoles caséine.

-Ben Abbes, F. (2011). Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes « Phoenix dactyliferaL. ». pp 6-8.

-Bouguedoura, N. (1991). Connaissance de la morphogenèse du palmier dattier. Etude in situ et in vitro du développement morphogénétique des appareils végétatifs et reproducteurs. Thèse de Doctorat. U.S.T.H.B. Alger. P 201.

- Bousdira, K. (2007). Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleur gestion et une valorisation de la biomasse : Caractérisation morphologiques et biochimique des dattes des cultivars les plus connus de la région du M'zab, classification et évaluation de la qualité, thèse de Magister d'état en génie alimentaire, option technologie agro-alimentaire, université M'hammed Bouguerra, Boumerdès. P 157.

- Djerbi, M. (1994). Récolte des dattes. Précis de phéniciculture, FAO, Tunis. P 101-109.

-Dowson, V. H. W., Aten, A. (1963). Composition et maturation. Récolte et conditionnement des dattes. FAO, Rome. P 10-43 : 229-243.

- Ghnimi, S., Seyed, U., Azharul, K , et Afaf, K. El. (2017). Date fruit (Phoenix dactylifera L.): An underutilized food seeking industrial valorization.

- Khalil, K.E., Abd-El-Bari, M.S., Hafiz, N.E., Entsar, Y.A. (2002). Production, evaluation and utilization of date syrup concentrate (Debis). Egypt Journal. Food. Scs. Vol30 No 2, pp 179-203.

- Makhloufi, A. (2010). Etude des activités antimicrobienne et antioxydants de deux plantes médicinales poussant à l'état spontané dans la région de Bechar (Matricaria pube scens (Desf.) et Rosmarinus officinalis L) et leur impact sur la conservation des

dattes et du beurre cru. Mémoire de obtenir le grade de doctorat d'état en biologie. université Aboubaker Belkaid. Bechar. P 166.

- Mansouri, A., Embarek, G., Kokkalou, E., Kefalas, P. (2005). Phénolique profil and antioxydant activity of the Algerian ripe date palm fruit (Phoeinix dactylifera). Journal Food Chemistry. Vol 89, pp 411-420.
- Matallah, M.A.A. (2004). Contribution à l'étude de la conservation des dates variétés Deglet-Nour : Isotherme d'adsorption et de désorption. Mémoire d'Ingénieur agronomies,INA. El-Harrach. P 79 .
- Munier, P. (1973). Le palmier dattier. Paris : Ed. Maisonneuve et Larose, 221 p.
- Nixon, R W., Carpenter, B. (1978). Growing dates in united states. United states department of agriculture, information bulletin prepared by science and education administration. P 44-45.