REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Yahia FARES de MEDEA

FACULTÉ DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT



Thèse de Doctorat en Sciences

En:*Génie des Procédés*

Option:*Génie des Procédés*

Présentée par : Mme. Asmaa BOUKHELKHAL

THÈME

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE L'ÉLIMINATION DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES LIQUIDES AU MOYEN DE TENSIO-ACTIFS

Devant le jury composé de:

Abdelmouneim BELHADJ	MCA, *Université Yahia Fares, Médéa*	Président
Mohamed Wahib NACEUR	Prof, *Université Saad Dahleb, Blida*	Examinateur
Sonia LEFNAOUI	MCA, *Université Yahia Fares, Médéa*	Examinatrice
Othmane BENKORTBI	MCA, *Université Yahia Fares, Médéa*	Directeur de thèse
Salah HANINI	Prof, *Université Yahia Fares, Médéa*	Co-directeur de thèse

À mes proches que j'aime et qui m'encouragent

« Mes parents, mon mari et mes sœurs »

À la prunelle de mes yeux Yasser

À ma famille et ma belle famille

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette modeste thèse

Asmaa

Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce à Allah, le tout puissant qui m'a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Je tiensà exprimer à mon directeur de thèse, Monsieur BENKORTBI Othmane, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, ma profonde reconnaissance pour le grand souci scientifique dont il a fait preuve pour la réalisation de ce travail.Ses conseils, son soutien, et la confiance qu'il a eue à mon égard ont été très appréciables.C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous sa direction.

J'exprime aussi à mon co-directeur de thèse, Monsieur HANINI Salah, Professeur à l'université de Médéa, ma parfaite considération pour la bienveillance avec laquelle il a codirigé ce travail. Je le remercie de s'être autant impliqué et de la grande disponibilité dont il a fait preuve.

Je remercie Monsieur BELHADJ Abdelmouneim, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements iront à Madame LEFNAOUI Sonia, Maitre de conférences A à l'Université de Médéa pour avoir accepté de juger ce travail.

Un remerciement tout particulier à Monsieur NACEUR Mohamed Wahib, professeur à l'université de Blida pour avoir accepté de faire part de mon jury de thèse.

Mes chaleureux remerciements vont à Mme KHAOUANE Latifa pour tout ce qu'elle m'a appris dans le domaine de la modélisation.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur HAMADACHE Mabrouk pour les corrections pertinentes apportés à ce travail.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche "Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)"à l'université Yahia Fares de Médéa, au laboratoire de Méthodes physiques d'analyses au niveau du Hall technologique de l'université et au laboratoire physico-chimie du complexe antibiotical SAIDAL de Médéa. Pour m'avoir facilité mes travaux et mettre à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de la partie expérimentale de ce travail, je tiens à remercier vivement l'ensemble du personnel de ces laboratoires.

Je tiens à remercier également l'Université de Médéa pour le soutien financier qui m'a permis d'exposer plusieurs parties de ce travail dans différentes manifestations scientifiques internationales.

Enfin, j'adresse mes chaleureux remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à ceux qui m'ont soutenu et encouragé d'une façon ou d'une autre.

ملخص: دراسة تجريبية ونمذجة لإزالة النفايات الصيدلانية السائلة باستعمال المؤثرات السطحية

تهدف هذه الأطروحة، التي تندرج ضمن الإطار العام للبحث عن الاساليب القابلة للتطبيق في مجال معالجة المياه من اجل المساهمة في معالجة النفايات الصيدلانية السائلة باستعمال المؤثرات السطحية. تمت دراسة فعالية مؤثر سطحي تجاري و آخر بيولوجي لإزالة المضادين الحيويين اموكسيسلين و امبيسلين المتواجدين بشكل منفصل في وسط مائي، و بهدف الاقتراب من البيئات المائية الحقيقية تم إجراء الدراسة على وسط معقد يحتوي المضادين الحيويين في آن واحد وقد تمت دراسة تأثير مختلف العوامل على فعالية التقنية المقترحة والمتمثلة في مدة الاتصال، سرعة التحريك، تركيز المضاد الحيوي، تركيز المؤثر السطحي ، درجة الحرارة، درجة الحموضة و وجود الأملاح. من اجل فهم أفضل للظاهرة المعنية، أجرينا دراسات على النماذج الحركية، الديناميكا الحرارية، انتقال المادة وايزوثارم الامتزاز في أوساط بسيطة ومعقدة باستخدام السطحي التقليدي والبيولوجي. إستخدمت النتائج التجريبية كقاعدة بيانات (التعلم، الاختبار والتحقق من الصحة) طبق عليها نموذج الشبكات العصبونية الاصطناعية للتنبؤ بقدرة التخلص من النفايات السائلة في ظروف التشغيل المختلفة.

الكلمات المفتاحية : اموكسيسلين ، امبيسلين ، مضاد حيوي، مؤثر سطحي، مؤثر سطحي بيولوجي، الامتزاز، النمذجة، الشبكات العصبونية.

Résumé: Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des effluents pharmaceutiques liquides au moyen de tensioactifs

Cette thèse qui s'inscrit dans le cadre général de la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux a pour objectif de contribuer au traitement des effluents pharmaceutiques liquides au moyen de tensioactifs. La première contribution, consiste en l'étude de l'efficacité d'un tensioactif commercial (SDS) et d'un biosurfactant synthétisé au niveau du laboratoire de recherche de Biomatériaux et phénomènes de transport pour l'élimination des antibiotiques en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline présents individuellement dans un milieu aqueux. La seconde contribution a été la simulation d'un milieu aquatique réel, et ce par la création d'un milieu complexe contenant les deux antibiotiques simultanément. Les résultats obtenus montrent que le biosurfactant présente une capacité d'adsorption très importante qui atteint 93,92 et 112,71 mg/g pour l'AMX et l'AMP, respectivement. Les principaux paramètres influençant l'efficacité du traitement ont été envisagés à savoir: le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'antibiotique, la concentration du tensioactif, la température, le pH et la présence des sels. Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, on a procédé à des études de la cinétique, la thermodynamique, le transfert de masse et l'isotherme d'adsorption en milieu simple et en milieu complexe en utilisant le tensioactif classique et le biosurfactant. Les résultats expérimentaux obtenus ont servi comme base de données (Apprentissage, test et validation) à partir de laquelle nous avons élaboré un modèle de réseaux de neurones artificiels qui permet de prédire la capacité d'élimination des effluents en fonction des conditions opératoires mises en jeu avec un coefficient de corrélation R^2=0,987, une erreur quadratique moyenne REQM=0,541, une erreur standard de prédiction ESP=2,771%, un coefficient de leave-one-out cross-validation $Q^2_{LOO} = 0{,}964$ et un coefficient de validation externe $Q^2_{ext\,(val)} = 0{,}965$.

Mots clés: amoxicilline, ampicilline, antibiotique, tensioactif, biosurfactant, adsorption, modélisation, réseaux de neurones.

Abstract: Experimental study and modeling of the elimination of liquid pharmaceutical effluents using surfactants

This thesis, which falls within the general context of the search for potentially applicable processes in water treatment aims to contribute to the treatment of pharmaceutical liquid effluent using surfactants. The effectiveness of a commercial surfactant (SDS) and a biosurfactant for eliminating amoxicillin and ampicillin antibiotics present separately in an aqueous medium was studied. To approach the real aquatic environments, the study was accomplished by studies of complex media containing two antibiotics simultaneously. The biosurfactant present a very important adsorption capacity of 93,92 and 112,71 mg/g for AMX and AMP, respectively. The main parameters influencing the effectiveness of the proposed technique have been studied, namely the contact time, the stirring speed, concentration of the antibiotic, surfactant concentration, temperature, pH and the presence of salts. To better understand the phenomenon involved, we conducted studies on the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherm for simple and complex medium using conventional and organic surfactant. The experimental results have served as a database (learning, testing and validation) on which we applied a model of artificial neural networks for predicting the disposal capacity of effluent in the operating conditions involved, with a correlation coefficient R^2=0,987, a root mean square error REQM=0,541, a standard error of prédiction ESP=2,771%, a leave-one-out cross-validation coefficient $Q^2_{LOO} = 0{,}964$ and an externe validation coefficient $Q^2_{ext\,(val)} = 0{,}965$.

Keywords: amoxicillin, ampicillin, antibiotic, surfactant, biosurfactant, adsorption, modeling, neural networks.

Table des matières

Table des matières
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Nomenclature
Introduction générale 1

Chapitre 1: Revue bibliographique

I.1. Introduction 5
I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement 6
I.2.1. Notions générales sur les antibiotiques 7
I.2.2. Antibiotiques étudiés 7
I.2.3. Contamination des milieux aquatiques 9
I.2.3.1. Présence des résidus médicamenteux 9
I.2.3.2. Présence des antibiotiques 9
I.2.4. Voies de diffusion des antibiotiques dans l'environnement 10
I.2.5. Risques sanitaires et environnementaux 12
I.2.5.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques 12
I.2.5.2. Le risque pour l'homme 13
I.3. Principaux procédés de traitement des effluents pharmaceutiques liquides 14
I.3.1. Procédés biologiques 14
I.3.2. Procédés chimiques 15
I.3.3. Procédés physico-chimiques 16
I.3.4. Comparaison des procédés 17
I.4. Adsorption 17
I.4.1. Notions générales 17
I.4.2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 18
I.4.3. Travaux antérieurs sur l'adsorption des antibiotiques 18
I.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption 20
I.4.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption 23
I.4.6. Thermodynamique de l'adsorption 25
I.5. Utilisation des tensioactifs dans les procédés de séparation 27
I.5.1. Notions générales sur les tensioactifs 27
I.5.2. Les biosurfactants 29
I.5.3. Propriétés des agents tensioactifs 30
I.5.3.1. Adsorption aux interfaces 30
I.5.3.2. Micellisation 31

I.5.3.3. Facteurs influençant la CMC 32
I.5.3.4. Les modèles décrivant la micellisation 34
I.5.4. Procédés de séparation au moyen de tensioactifs 36
I.5.4.1. Phénoménologie de l'interaction tensioactif/soluté 36
I.5.4.2. Adsolubilisation (Adsorption / Solubilisation) 38
I.5.4.3. Extraction par micelles inverses 40
I.5.4.4. Extraction par point de trouble 42
I.5.4.5. Ultrafiltration micellaire renforcée 44
I.5.5. Influence des paramètres opératoires sur les procédés d'extraction au moyen de tensioactifs 46
I.5.5.1. Effet de la température 46
I.5.5.2. Effet du pH 47
I.5.5.3. Effet du temps de contact 48
I.5.5.4. Effet de la force ionique 49
I.5.5.5. Effet de la charge en adsorbant 50
I.5.5.6. Effet de présence d'espèces ioniques 50
I.5.5.7. Effet du tensioactif 50
I.5.5.8. Effet de la concentration de l'effluent 52
I.5.6. Modélisation de transfert de masse 52
I.6. Modélisation par réseaux de neurones artificiels 55
I.6.1. Du neurone biologique au neurone artificiel 55
I.6.2. Modèle mathématique 56
I.6.3. Architecture des réseaux de neurones 57
I.6.4. Conception d'un réseau de neurones 59
I.6.5. Travaux antérieurs 60
I.7. Conclusion 61

Chapitre II:Procédure expérimentale

II.1. Objectifs 62
II.2. Produits chimiques 62
II.2.1. Antibiotiques 63
II.2.2. Tensioactifs 63
II.2.3. Solvants et réactifs 63
II.3. Matériel 65
II.4. Caractérisation des tensioactifs 66
II.4.1. Détermination de la CMC des tensioactifs classiques 66
II.4.1.1. CMC des deux tensioactifs individuels 66
II.4.1.2. CMC du mélange des tensioactifs 67

II.4.2. Préparation du biosurfactant 67
II.4.3. Caractérisation du biosurfactant 67
II.4.3.1. Détermination de la CMC 67
II.4.3.2. Caractérisation du biosurfactant par IR 68
II.5. Etude de l'élimination des antibiotiques 68
II.5.1. Cas de milieu simple 68
II.5.1.1. Protocole expérimental 68
II.5.1.2. Méthodes d'analyse par Spectrophotométrie UV-Visible 69
II.5.2. Cas de milieu complexe 70
II.5.2.1. Protocole expérimental 70
II.5.2.2 Méthode d'analyse par chromatographie (HPLC) 71
II.6. Etude cinétique 73
II.7. Etude des isothermes d'adsorption 75
II.8. Étude de l'influence des paramètres pertinents 76
II.8.1. Détermination du temps de contact 76
II.8.2. Influence de la vitesse d'agitation 76
II.8.3. Influence de la température 77
II.8.4. Influence du pH 77
II.8.5. Influence de la concentration initiale en effluent 77
II.8.6. Influence de la concentration du tensioactif 77
II.8.7. Influence de la présence de sels 78
II.9. Modélisation des résultats expérimentaux 78
II.9.1. Modélisation physique 78
II.9.2. Modélisation par réseaux de neurones artificiels 78
II.9.2.1. Sélection des entrées/sorties du système 78
II.9.2.2. Partage de la base de données 79
II.9.2.3. Calcul des erreurs 79
II.10. Conclusion 80

Chapitre III: Résultats et Discussion

III.1. Introduction 81
III.2. Caractérisation des tensioactifs 81
III.2.1. Détermination des concentrations micellaires critiques 82
III.2.1.1. CMC du SDS 82
III.2.1.2. CMC du SDS en présence d'un tensioactif cationique 82
III.2.1.3. CMC du biosurfactant 83
III.2.2. Caractérisation structurale du biosurfactant 84

III.3. Etablissement des courbes d'étalonnage 85
III.4. Choix du tensioactif 86
III.4.1. Effet de la nature du tensioactif 86
III.4.2. Effet de la chaine hydrocarbonée 88
III.5. Traitement des milieux simples 89
III.5.1.Détermination du temps de contact 90
III.5.2.Influence de la vitesse d'agitation 91
III.5.3.Influence de la concentration initiale en antibiotique 93
III.5.4.Influence de la concentration du tensioactif 94
III.5.5.Influence du pH 95
III.5.6.Influence de la température 97
III.5.7. Influence de la présence de sels 98
III.5.8. Effet de la présence d'un tensioactif cationique (CTAB) 100
III.6. Traitement du milieu complexe 100
III.6.1. Etablissement des conditions d'analyse par HPLC 100
III.6.2. Traitement au moyen du SDS 104
III.6.2.1.Détermination du temps de contact 104
III.6.2.2.Influence de la vitesse d'agitation 105
III.6.2.3.Influence de la concentration initiale en antibiotique 106
III.6.2.4.Influence de la concentration du tensioactif 106
III.6.2.5.Influence de la température 107
III.6.2.6.Influence du pH 108
III.6.3. Traitement au moyen du biosurfactant 109
III.6.3.1.Détermination du temps de contact 109
III.6.3.2.Influence de la vitesse d'agitation 110
III.6.3.3.Influence de la concentration initiale en antibiotique 112
III.6.3.4.Influence de la température 113
III.6.3.5.Influence du pH 115
III.6.3.6.Influence de la concentration du biosurfatcatnt 116
III.6.3.7.Influence de la présence des sels 117
III.7. Etude thermodynamique 119
III.7.1. Cas de traitement des milieux simples 119
III.7.2. Cas de traitement du milieu complexe 120

Chapitre IV: Modélisation des Résultats

IV.1. Intrduction 123
IV.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption 123
IV.2.1. Cas de traitement de milieu simple au moyen du SDS 123

IV.2.2. Cas de traitement de milieu complexe au moyen du SDS 125
IV.2.3. Cas de traitement de milieu complexe au moyen du biosurfactant 127
IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption 129
IV.3.1. Cas de traitement de milieu simple au moyen du SDS 130
IV.3.2. Cas de traitement de milieu complexe au moyen du SDS 132
IV.3.3. Cas de traitement de milieu complexe au moyen du biosurfactant 134
IV.4. Modélisation du transfert de masse des antibiotiques 136
IV.4.1. Cas de traitement de milieu simple 137
IV.4.2. Cas de traitement de milieu complexe 139
IV.5. Modélisation par réseaux de neurones artificiels 140
IV.5.1. Analyse des données 141
IV.5.2. Elaboration du modèle 141
IV.5.3. Présentation des résultats 141
IV.5.4. Performances du modèle 144
IV.5.5. Etude de sensibilité des paramètres 146
IV.6. Conclusion 147

Conclusion générale 148
Références bibliographiques 151

Liste des figures

Chapitre I: Revue Bibliographique

Figure I.1 : Répartition des prescriptions d'antibiotiques par classes 7
Figure I.2 : Anneau bêta-lactame 8
Figure I.3 : Structure chimique de l'amoxicilline et de l'ampicilline 8
Figure I.4 : Sources et voies de contamination des antibiotiques dans les environnements aquatiques 11
Figure I.5 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif 27
Figure I.6 : Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif 30
Figure I.7 : Formation des micelles dans un milieu polaire 31
Figure I.8 : Evolutions des propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC 32
Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption d'un soluté par une micelle 36
Figure I.10 : Représentation schématique de l'extraction liquide-liquide d'une biomolécule entre une phase aqueuse et une phase apolaire contenant des micelles inverses 40
Figure I.11 : Schéma du principe de l'extraction par point de trouble 42
Figure I.12 : Schéma du principe de l'ultrafiltration micellaire 45
Figure I.13 : Profiles de concentration autour de l'interface selon la théorie du double film 52
Figure I.14 : Schéma d'un neurone biologique 55
Figure I.15 : Structure d'un neurone artificiel 56
Figure I.16 : Architecture d'un réseau de neurones. 57

Chapitre III: Résultats et Discussion

Figure II.1 : Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption 75

Chapitre III: Résultats et Discussion

Figure III.1 : Variation de la conductivité du SDS en fonction de sa concentration à 25 °C 81
Figure III.2 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS en présencedu CTAB à différentes fractions molaires (SDS: CTAB) 82
Figure III.3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentrationdu biosurfactant 83
Figure III.4 : Spectre infra-rouge du biosurfactant 84
Figure III.5 : Courbes d'étalonnage de l'amoxicilline et de l'ampicilline 85
Figure III.6 : Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique SDS 86
Figure III.7 : Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif cationique CTAB 87
Figure III.8 : Tauxd'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif neutre Tween 80 87
Figure III.9 : Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique SLES 89
Figure III.10 : Effet du temps de contact sur la rétention des antibiotiques par le SDS 90
Figure III.11 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple 91
Figure III.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple 92
Figure III.13 : Effet de la concentration initiale de chaque antibiotique sur la cinétique de sa rétention par le SDS 93

Figure III.14 : Effet de la concentration initiale de chaque antibiotique sur la capacité de sa rétention par le SDS en milieu simple 93

Figure III.15 : Effet de la concentration du SDS sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline en milieu simple 94

Figure III.16 : Effet de la concentration du SDS sur la capacité de rétention des antibiotiques en milieu simple 94

Figure III.17 : Effet du pH sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple 95

Figure III.18 : Effet du pH sur la capacité de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple 96

Figure III.19 : Effet de la température sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple 97

Figure III.20 : Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu simple 98

Figure III.21 : Effet de la présence du tétraborate de sodium sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le SDS 98

Figure III.22 : Effet de la présence du carbonate de sodium sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le SDS 99

Figure III.23 : Effet de la présence du chlorure de sodium sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le SDS 99

Figure III.24 : Effet de la présence du CTAB sur l'élimination de l'amoxicilline et l'ampicilline au moyen du SDS 100

Figure III.25 : Effet du temps de contact sur la capacité de rétention des antibiotiques par leSDS en milieu complexe 104

Figure III.26 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe 105

Figure III.27 : Effet de la concentration des effluents sur la capacité de leur rétention par le SDS en milieu complexe 106

Figure III.28 : Effet de la concentration du SDS sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe 107

Figure III.29 : Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe 108

Figure III.30 : Effet du pH sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe 108

Figure III.31 : Effet du temps de contact sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le biosurfactant en milieu complexe 109

Figure III.32 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le biosurfactant en milieu complexe 111

Figure III.33 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe 111

Figure III.34 : Effet de la concentration des antibiotiques amoxicilline et ampicilline sur la cinétique de leur rétention par le biosurfactant en milieu complexe 112

Figure III.35 : Effet de la concentration des antibiotiques sur la capacité de leur rétention par le biosurfactant en milieu complexe 112

Figure III.36 : Effet de la température sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le biosurfactant en milieu complexe 113

Figure III.37 : Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe 114

Figure III.38 : Effet du pH sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le biosurfactant en milieu complexe 115

Figure III.39 : Effet du pH sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe 115

Figure III.40 : Effet de la concentration du biosurfactant sur sa capacité de rétention et le rendement d'élimination de l'amoxicilline 116

Figure III.41 : Effet de la concentration du biosurfactant sur sa capacité de rétention et le rendement d'élimination de l'amoxicilline 116

Figure III.42 : Effet du tetraborate de sodium sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le biosurfactant 117

Figure III.43 : Effet du carbonate de sodium sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le biosurfactant 117

Figure III.44 : Effet du NaCl sur la cinétique et la capacité de rétention de l'amoxicilline par le biosurfactant 118

Figure III.45 : Effet de la température sur la constante de sorption en cas de traitement de milieux simples au moyen du SDS 119

Figure III.46 : Effet de la température sur la constante de sorption en cas de traitement du milieu complexe au moyen du SDS et du biosurfactant. 120

Chapitre IV: Modélisation des Résultats

Figure IV.1 : Application des modèles cinétiques sur la rétention de l'amoxicilline par le SDS 124

Figure IV.2 : Application des modèles cinétiques sur la rétention de l'ampicilline par le SDS 124

Figure IV.3 : Application des modèles cinétiques sur les résultats de l'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS 126

Figure IV.4 : Application des modèles cinétiques sur les résultats de l'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du biosurfactant 128

Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS 130

Figure IV.6 : Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention de l'amoxicilline par le SDS 130

Figure IV.7 : Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention de l'ampicilline par le SDS 131

Figure IV.8 : Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS 133

Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le biosurfactant 135

Figure IV.10 : Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du biosurfactant 135

Figure IV.11 : Représentation des résultats de l'application du modèle du double film dans le cas des milieux simples traités au moyen du SDS 138

Figure IV.12 : Tracé du coefficient combiné de transfert de masse en fonction du coefficient de partage 138

Figure IV.13 : Résultats de l'application du modèle du double film dans le cas du milieu complexe traité au moyen du SDS et du biosurfactant 139

Figure IV.14 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées par le RNA pour la totalité de la base de données, la phase d'apprentissage, de test, et de validation 143

Figure IV.15 : Résultats de régression entre les valeurs expérimetales et celles prédite par le RNA 144

Figure IV.16 : Evaluations des coefficients statistiques 145

Figure IV.17 : Présentation des pourcentages de contribution de chaque variable d'entrée sur la capacité d'adsorption. 146

Liste des tableaux

Chapitre I: Revue Bibliographique

Tableau I.1 : Plages de concentrations auxquelles les antibiotiques se trouvent dans les eaux 10

Tableau I.2 : Taux d'excrétion des antibiotiques étudiés sous forme inchangée ou métabolisée 11

Tableau I.3 : Comparaison des différents procédés classiques de dépollution 17

Tableau I.4 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 18

Tableau I.5 : Isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption de certains antibiotiques sur différents adsorbants 23

Tableau I.6 : Données thermodynamiques issus des travaux antérieurs sur l'adsorption de certains antibiotiques sur différents adsorbants 27

Tableau I.7 : Classification des tensioactifs 28

Tableau I.8 : Toxicité des biosurfactants comparée avec celle dessurfactants chimiques 29

Tableau I.9 : Fonctions d'activation proposées par le logiciel STATISTICA 58

Chapitre II:Procédure expérimentale

Tableau II.1 : Présentation des antibiotiques étudiés 63

Tableau II.2 : Présentation des tensioactifs classiques utilisés 63

Tableau II.3 : Présentation des solvants et réactifs utilisés 64

Tableau II.4 : Présentation des standards d'antibiotiques utilisés 64

Tableau II.5 : Partage de la base de données 79

Chapitre III: Résultats et Discussion

Tableau III.1 : Résultats de la régression linéaire des courbes d'étalonnage 85

Tableau III.2 : Influence de la nature du tensioactif 88

Tableau III.3 : Influence de la longueur de la chaine hydrocarbonée 89

Tableau III.4 : Effet de la composition de la phase mobile sur les temps de rétention et les surfaces des pics. 101

Tableau III.5 : Effet du débit de la phase mobile sur le temps de rétention des antibiotiques 102

Tableau III.6 : Effet du pH de la phase mobile sur le temps de rétention et les surfaces des pics 103

Tableau III.7 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline sur différents adsorbants 110

Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des antibiotiques par le SDS 119

Tableau III.9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des antibiotiques en milieu complexe 121

Chapitre IV: Modélisation des Résultats

Tableau IV.1 : Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du SDS. 125

Tableau IV.2 : Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du SDS. 127

Tableau IV.3 : Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du SDS. 129

Tableau IV.4 : Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du biosurfactant. 132

Tableau IV.5 : Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS. 134

Tableau IV.6 : Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du biosurfactant. 136

Tableau IV.7 : Résultats de l'application du modèle du double film dans le cas des milieux simples traités au moyen du SDS 137

Tableau IV.8 : Valeurs des coefficients du modèle (α et β) et du coefficient combiné de transfert de masse (KA) pour le milieu simple 138

Tableau IV.9 : Valeurs des coefficients individuels de transfert de masse en milieu simple 149

Tableau IV.10 : Valeurs des coefficients du modèle (α et β) et du coefficient combiné de transfert de masse (KA) pour le milieu complexe 140

Tableau IV.11 : Valeurs des coefficients individuels de transfert de masse en milieu complexe 140

Tableau IV.12 : Analyse statistique des données numériques d'entrée et de sortie 141

Tableau IV.13 : Caractéristique du réseau de neurones artificiels optimal obtenu 141

Tableau IV.14 : Résultats de la régression linéaire 144

Tableau IV.15 : Evaluation des performances du modèle 144

Tableau IV.16 : Présentation des pourcentages de contribution de chaque variable d'entrée sur la capacité d'adsorption 145

Liste des abréviations

AMP Ampicilline

AMX Amoxicilline

ATB Antibiotique

BFGS Broyden, Fletcher, Glodfarb , Shanno Algorithm

CMC Concentration Micellaire Critique

CTAB Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

DBO5 Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours

DCO Demande Chimique en Oxygène

DO Densité Optique

DR Dubinin-Radushkevish

DS Déviation Standard

ESP Erreur Standard de Prédiction

HPLC High Performance Liquid Chromatography

HTAB Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

IR Infra Rouge

PT Point Trouble

REQM Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne

RNA Réseau de Neurones Artificiel

SDS Sodium Dodecyl Sulfate

STEP Station d'Epuration

TA Tensio-Actif

UV Ultra Violet

Nomenclature

Symbole	*Désignation*	*Unité*
A	Aire interfaciale totale entre les deux phases	m^2
a_T	Première constante de Temkin	-
B	Ordonnée à l'origine	*mg/g*
b_T	Deuxième constante de Temkin	-
C	Concentration massique du composé dosé	*g/L*
C_0	Concentration initiale	*g/L*
C_1	Concentration de la phase 1	*g/L*
C_1^*	Concentration de la phase 1 à l'interface	*g/L*
C_2	Concentration de la phase 2	*g/L*
C_2^*	Concentration de la phase 2 à l'interface	*g/L*
C_e	Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre	*g/L*
C_{std}	Concentration du standard	*mg/ml*
e	Pente	-
E	Energie moyenne d'adsorption	*kJ/mol*
J	Vitesse de transfert de masse	*g/s*
K_c	Constante d'adsorption	-
K	Coefficient global de transfert de masse	*m/s*
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	*g/(mg min)*
KA	C oefficient combiné de transfert de masse	m^3/s
$K_{aq}A$	Coefficient individuel de transfert de masse dans la phase aqueuse	m^3/s
k_{di}	Constante de vitesse de diffusion interparticulaire	$mg/g\ min^{1/2}$
k_{DR}	Constante de Dubinin-Radushkevish	mol^2/kJ^2
k_F	Coefficient de Freundlich représentant la capacité d'adsorption	$(mg/g).(L/mg)^{1/n}$
k_L	Constante de Langmuir	*(L/mg)*
K_mA	Coefficient individuel de transfert de masse dans la phase micellaire	m^3/s
L	Epaisseur de la cuve	*cm*
m_{TA}	Masse du tensioactif	*g*
m	Coefficient de partage à l'équilibre	-
n	Coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.	-
N	Nombre des expériences	-
p	Pureté du standard	*(%)*
Q	Capacité d'adsorption	*mg/g*
$Q^2_{ext\text{-}test}$	Capacité prédictive externe de la phase test	-
$Q^2_{ext\text{-}val}$	Capacité prédictive externe de la phase validation	-
Q^2_{LOO}	Coefficient de la leave-one-out cross-validation	-
q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre	*mg/g*
q_m	Capacité maximale d'adsorption	*mg/g*
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t	*mg/g*
R	Constante des gaz parfaits	*J/(mol.K)*
R^2	Coefficient de corrélation	-
R_L	Paramètre adimensionnel de Langmuir	-
T	Température	*°C ou °K*
T_0	Titre de la solution initiale	*%*
t_c	Temps de contact	*min*
T_e	Titre de la solution à l'équilibre	*%*

V	Volume de la solution	*L*
V_1	Volume de la phase 1	*L*
V_2	Volume de la phase 2	*L*
V_r	Rapport des volumes des phases	-
w	Poids représentatif de la force de la connexion	-
x	Variable d'entrées en provenance de neurones amont	-
$\overline{x}$	Moyenne arithmétique	-
y_{exp}	Capacité d'adsorption mesurée	*mg/g*
y_{pred}	Capacité d'adsorption prédite	*mg/g*
$\overline{y}_{exp}$	Valeur moyenne des capacités d'adsorptions mesurées	*mg/g*
$\overline{y}_{pred}$	Valeur moyenne des capacités d'adsorptions prédites	*mg/g*
A	Vitesse initiale d'adsorption	*mg/(g min)*
B	Constante de désorption	*g/mg*
ΔG^0	Energie libre standard d'adsorption	*kJ/mol*
ΔG_{mic}	Energie libre standard de micellisation,	*kJ/mol*
ΔH^0	Enthalpie standard d'adsorption	*kJ/mol*
ΔS^0	Entropie standard d'adsorption	*kJ/mol K*
ε	Potentiel de polanyi	*J/mol*
ε_{UV}	Coefficient d'extinction	*L/(cm.g)*
μ_{mic}	Potentiel chimique du monomère dans la micelle	*kJ/mol*
μ_{mon}	Potentiel chimique du monomère dans la solution	*kJ/mol*

Introduction générale

Introduction Générale

Le milieu scientifique s'est largement intéressé aux pollutions des milieux aquatiques provenant des rejets de produits chimiques hautement toxiques et persistants qui sont actuellement réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays. Néanmoins, ces dernières années, et grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, les études se sont davantage intéressées aux polluants chimiques moins persistants mais pouvant causer des effets négatifs à l'environnement (**Jones** et *al*., 2005; **Dinh**, 2012; **Dirany**, 2010; **Capdeville**, 2011).

Les molécules pharmaceutiques qui ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles ont émergé comme la principale classe de polluants de l'eau du fait leur libération continuelle dans l'environnement et le manque de technologies efficaces pour leur élimination (**Dominguez** et *al*., 2011; **Benitez** et *al*., 2011;**Dirany**, 2010; **Capdeville**, 2011).

Parmi ces polluants, les antibiotiques méritent une attention particulière (**Rivera** et *al*., 2010). La découverte des antibiotiques au début du XX^{ème} siècle a constitué une véritable révolution contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne. Depuis ce temps, une panoplie d'antibiotiques ont été découverts ou synthétisés et leur utilisation à l'échelle planétaire a permis le traitement des infections et la lutte contre la mortalité humaine. Ils sont aussi devenus fondamentaux dans la médecine vétérinaire, le traitement des cultures, et dans l'élevage comme facteurs de croissance (**Pereira** et *al*., 2014; **Bonot**, 2010; **Faure**, 2009; **Savard**, 2008; **Oberlé**, 2012).

En particulier, les β-lactamines représentent la famille d'antibiotiques la plus largement développée et la plus diversifiée dans le monde. Leur utilisation pour le traitement d'environ 55 % de toutes les infections bactériennes est due à leur large spectre d'action, leur faible toxicité, leur grande efficacité, le faible coût de certaines molécules et au peu d'effets secondaires qui leur sont attribués (**Faure** 2009; **Savard** 2008; **Pereira** et *al*., 2014). Cependant, l'utilisation massive croissante et très souvent mal contrôlée de ces molécules a généré et continue de générer leur libération importante dans l'environnement (**McManus** et *al*., 2002; **Singer** et *al*., 2003).

Des concentrations importantes d'antibiotiques allant jusqu'aux milligrammes par litre (**Fakhri** et *al*., 2013) sont détectées dans les eaux superficielles, marines et souterraines et surtout dans les effluents hospitaliers, industriels et ceux issus des stations de traitement des eaux usées (**Carballa** et *al*., 2004; **Watkinson** et *al.*, 2009; **Benito-Pena** et *al*., 2006; **Dominguez** et *al.*, 2011; **Batt** et *al*., 2007; **Hirsch** et *al*., 1999; **Kong** et *al*., 2007; **Zuccato** et *al*., 2000).

La contamination de l'environnement par ces effluents suscite un intérêt croissant en raison de la toxicité directe de nombreuses molécules ou d'effets cumulatifs avec d'autres polluants (**Rivera-Utrilla** et *al*., 2010; **Weng**et *al*., 2013).En plus, leur persistance à la biodégradation ainsi que leurs effets toxiques sur les organismes non ciblés présentent une menace sur la santé humaine et animale et conduit à la perturbation des écosystèmes (**Capdeville**, 2011; **Dominguez** et *al.*, 2011)**.** Certains parmi eux, ont été signalés à avoir des effets mutagènes et cancérigènes (**Rivera** et *al*., 2009; **Rivera** et *al*., 2010). Ainsi, il a été montré que l'utilisation des eaux contaminées pour l'irrigation entraine l'absorption de résidus d'antibiotiques par les végétaux, ce qui provoque l'inhibition de leur développement (**Hu** et *al.*, 2010).Certains d'entre eux présentent une toxicité importante envers les algues(**Putra** et *al*.**,** 2009) et possèdent des effets immunosuppresseurs et hépatotoxiques chez le poisson (**Dirany**, 2010).

Le problème majeur due à l'usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques contribue au phénomène de l'émergence de germes antibiorésistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie. La diminution de l'efficacité de nos antibiotiques a d'énormes répercussions dans notre société, autant dans le domaine clinique qu'économique. Ce phénomène d'apparition et de propagation de souches antibiorésistantes relève alors non seulement de problématiques de santé publique, mais il relève aussi des problématiques environnementales écologiques, lorsque ces bactéries se disséminent dans l'environnement (**Rahardjo** et *al*., 2011; **Dinh**, 2012; **Dirany**, 2010; **Savard**, 2008).

Pour ces raisons, l'effluent contenant des antibiotiques doit être traité chimiquement ou physiquement afin de prévenir les effets nocifs de l'eau contaminée (**Moussavi** et *al*., 2013; **Zha** et *al*., 2007; **Ghauch**, 2009).

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Cependant, ces stations de traitement ne peuvent pas traiter les substances difficilement

biodégradables ou toxiquestelles que les antibiotiques (**Rivera**et *al*., 2010). Pour cela, la recherche a été récemment orientée vers l'application de nouveaux procédés pour l'élimination de ces polluants dans les eaux (**Behera** et *al*., 2011). En plus des procédés membranaire renfermant l'osmose inverse, la nanofiltration, la microfiltration et l'ultrafiltration (**Li** et *al*., 2004;**Homayoonfal** et *al.,* 2014; **Exall** et *al.*, 2013), les procédés photochimiques (**Elmolla** et *al.,*2009; **Dimitrakopoulou** et *al*., 2012), les procédés d'oxydation avancées (**Moussavi** et *al*.,2013; **Mohapatra** et *al*., 2014; **Pereira** et *al*., 2014; **Yahiaoui** et *al.*, 2013; **sharma** et *al*., 2013), l'ozonation, la coagulation/floculation/sédimentation (**Suarez** et *al*., 2009), l'électrolyse et l'échange d'ions **(Homem** et *al*., 2011; **Weng** et *al*., 2013), l'adsorption a été signalée comme l'une des technologies les plus prometteuses appliquées pour le traitement des effluents pharmaceutiques (**Behera** et *al*., 2011; **Trifi ,**2012; **Zha** et *al*., 2013).Cette méthode présente l'avantage d'être très efficace et simple à appliquer (**Putra,** 2009; **Moussavi,** 2013), son principal inconvénient réside dans le coût élevé de production et de régénération des matériaux adsorbants (**Osnick**, 2009; **Rahardjo,**2011). À cet égard, de nombreux chercheurs tentent d'étudier l'efficacité de certains produits pouvant être utilisés comme de nouveaux adsorbants (**Rahardjo** et *al*., 2011).

Notre étude s'intéresse aux agents tensioactifs qui possèdent des propriétés particulières issues de l'ambivalence de leur structure chimique, constituée d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe. Cette spécificité structurale se traduit par des comportements d'agrégation en solution aqueuse (**Manet**, 2007). Grace à leurs propriétés caractéristiques individuelles, les tensioactifs sont des produits d'utilisation de plus en plus croissante dans de nombreux procédés de séparation (**Aparna** et *al.*, 2005; **Moradi**, 2014). Durant les dernières années, des recherches approfondies ont été conduites sur les différents procédés de séparation des antibiotiques au moyen de tensioactifs, tel que l'extraction par micelles inverses (**Hu** et **Gulari,** 1996; **Mohd-Setapar** et *al*., 2012; **Chuo** et *al.*, 2014), l'extraction par point de trouble (**Kukusamude** et *al.*, 2010; **Haga** et *al*., 2013; **Yang X** et *al.*, 2014), l'ultrafiltration micellaire renforcée (**Exall** et *al*., 2013) ainsi que l'adsolubilisation (**Zha** et *al*., 2013; **Rahardjo** et *al*., 2011; **Polubesova** et *al.*, 2006; **Zhou** et *al.*, 2014).

Les biosurfactants, ou tensioactifs biologiques, synthétisées par les microorganismes possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques mais par leur biodégradabilité, leur faible toxicité vis-à-vis de

l'environnement et de la santé humaine, leur compatibilité, leur sélectivité pour une classe de polluant ou une espèce pathogène et pour des milieux extrêmes (variations élevées de température, de pH et de salinité), ils peuvent être envisagés comme excellents remplaçants au surfactants chimiques (**Shakeri**, 2010; **Banat** et *al*., 2000; **Mulligan**, 2009; **Suwansukho** et *al*., 2008)**.**

Cette thèse se situe au cœur de la problématique de traitement des effluents pharmaceutiques. Elle a pour ambition de contribuer à la purification des milieux aqueux contaminés par des antibiotiques au moyen de tensioactifs.

Notre choix s'est porté sur deux antibiotiques appartenant à la famille des β-lactamines, en l'occurrence l'amoxiciline et l'ampicilline qui sont produits au niveau du complexe SAIDAL Antibiotical de Médéa. Ces molécules sont détectées dans l'environnement aqueux à des concentrations de l'ordre de µg/L dans les eaux de surfaces et ceux issus de traitement secondaire alors qu'ils peuvent atteindre les mg/L dans les effluents industriels (**Dimitrakopoulou**, 2012; **Rahardjo**, 2011).

En tenant profit des propriétés d'adsorption aux interfaces et de micellisation des tensioactifs, nous nous sommes attelés, dans ce travail, à étudier l'efficacité d'un tensioactif commercial (SDS) et d'un biosurfactant synthétisé localement à base de produits naturels, pour l'élimination des antibiotiques amoxicilline et ampicilline présents à part en milieu aqueux. Pour s'approcher aux milieux aquatiques réelles, l'étude été accomplis par des études sur un milieu complexe contenant les deux antibiotiques amoxicilline et ampicilline simultanément. Les principaux paramètres influençant l'efficacité de la technique envisagée ont été étudiés, à savoir le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'antibiotique, la concentration du tensioactif, la température, le pH et la présence des sels. Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, on a procédé à des études concernant la cinétique, la thermodynamique et l'isotherme d'adsorption en milieu simple et en milieu complexe en utilisant le tensioactif classique et celui biologique. Les résultats expérimentaux obtenus ont servi comme une base de données (Apprentissage, test et validation) sur laquelle nous avons appliqué un modèle de réseaux de neurones artificiels qui permet de prédire la capacité d'élimination des effluents en fonction des conditions opératoires mises en jeu.

Afin d'atteindre les objectifs précédemment évoqués, la présente thèse se subdivise en quatre chapitres:

- Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique détaillée des différents notions, concepts, méthodes et résultats issus de la littérature et essentiels à l'élaboration de ce travail. Il débute par la présentation de la problématique liée à la présence des antibiotiques dans l'environnement aqueux en mettant l'accent sur les risques potentiels associés à ces contaminants, ainsi que les procédés utilisés pour leur élimination et en particulier l'adsorption. Il aborde ensuite une description des tensioactifs et de leurs propriétés individuelles en détaillant les différents procédés de séparation utilisant ces agents amphiphiles. Un état de l'art des principaux travaux entrepris dans notre contexte est présenté tout au long du chapitre.
- Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, on présente le matériel et les produits employées ainsi que les détails pratiques de la technique expérimentale et les méthodes d'analyse et ceux de calculs utilisées.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus. Il inclut les résultats de la caractérisation des tensioactifs utilisés et ceux de l'étude de leur capacité épuratoire en termes de capacité d'adsorption dans les divers milieux traités au moyen des différents tensioactifs employés. Par la suite, l'effet des différents paramètres sur le procédé envisagé sera discuté.
- Dans le quatrième et dernier chapitre, on présentera les résultats de la modélisation physique des données expérimentales au moyen de divers modèles mathématiques afin de dégager les paramètres des isothermes et des cinétiques d'adsorption permettant de comparer la performance des tensioactifs étudiés. Par la suite, on présente les résultats de la modélisation neuronale du procédé envisagé sur la base des données issus de l'étude paramétrique conduite.

Le manuscrit est achevé par une conclusion général qui retrace les différentes étapes réalisées, résume les résultats obtenus et souligne les perspectives envisagées.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Introduction

La découverte des antibiotiques au début du XXe siècle a constitué une véritable révolution pour le traitement des maladies infectieuses d'origine bactérienne. Cependant, l'utilisation massive et parfois abusive de ces substances est devenue un sujet de préoccupation de niveau international (**Faure**, 2009; **Mullot**, 2009). La présence d'antibiotiques dans les matrices environnementales aqueuses nécessite de mieux appréhender leurs origines, leurs devenir et leur impact sur les écosystèmes aquatiques (**Dinh**, 2012; **Mullot**, 2009).

Plusieurs procédés ont été développés pour l'élimination des molécules pharmaceutiques à partir des effluents liquides. De nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué ont démontré la nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus. Le processus d'adsorption s'est révélé être une technique avantageuse et efficace dans le cas d'épuration des eaux contaminées en raison de son applicabilité sur une large gamme de concentration de l'adsorbat et de son coût d'instrumentation.

Cependant, les adsorbants classiques les plus couramment utilisés restent très onéreux (**Khalfaoui**, 2012). En revanche, grâce à leurs nombreuses caractéristiques individuelles, les agents tensioactifs sont utilisés dans de nombreux procédés chimiques telle que l'extraction liquide-liquide (**Nogueira Duarte**, 2005; **Teixeira**, 2004).

Dans ce chapitre, on parlera des généralités relatives aux antibiotiques en l'occurrence à la famille des β-lactamines, choisis en tant que polluants durant l'étude expérimentale, leurs sources d'introduction dans l'environnement, leurs devenirs dans le milieu naturel, le niveau de contamination des systèmes aquatiques ainsi que les risques sanitaires et environnementaux mis en jeu. Par ailleurs, une synthèse bibliographique sur les principaux procédés de traitement des eaux contaminées par les effluents liquides a été présentée. Une attention particulière a été accordée au procédé d'adsorption des antibiotiques par utilisation des tensio-actifs.

I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement

I.2.1. Notions générales sur les antibiotiques

Selon **Dinh** (2012) et **Savard** (2008), les antibiotiques sont des substances naturelles ou synthétiques capables d'empêcher la multiplication de certaines bactéries ou de les détruire. Ils ont une activité sélective, un site d'action bien défini et un

mécanisme d'action précis permettant leur utilisation dans le traitement de la majorité des infections. Actuellement, il existe plus de 10 000 molécules d'antibiotiques, mais seulement une centaine est efficace et utilisable pour des applications thérapeutiques. Les molécules restantes sont soit très toxiques, soit très instables ou ont une biodisponibilité insuffisante chez l'homme. La plupart des antibiotiques sont des molécules naturelles, synthétisées par des procaryotes, des champignons, des végétaux supérieurs, des animaux ou des lichens (**Dinh**, 2012).

Selon **Bonot** (2010), les antibiotiques sont classés en plusieurs familles et ceci suivant différents critères: l'origine, la nature chimique, le mécanisme d'action et le spectre d'action.

I.2.2. Antibiotiques étudiés

La consommation des médicaments en médecine humaine influence de façon prédominante les concentrations d'antibiotiques retrouvés dans les eaux usées (**Bonot**, 2010). **Villalobos** et **Struelens** (2006) et **Savard** (2008), indiquent que les β-lactamines sont les antibiotiques les plus utilisés dans la pratique pour le traitement d'environ 55% de toutes les infections bactériennes, en raison de leur grande efficacité et au peu d'effets secondaires qui leurs sont attribués.

L'analyse de la répartition des prescriptions des différentes classes d'antibiotiques (Figure I.1), montre que la majeure partie des molécules prescrites appartient à la famille des β-lactamines.

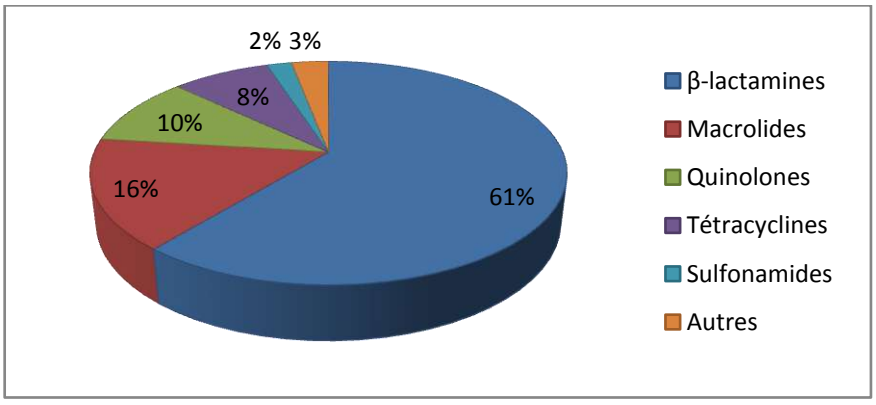


Figure I.1: Répartition des prescriptions d'antibiotiques par classes (**Homem** et *al*., 2011).

Depuis leur première utilisation en 1942, les β-lactamines représentent la famille d'antibiotiques la plus largement développée et la plus diversifiée dans le monde. Cette

utilisation est due à leur large spectre d'action, leur faible toxicité, leur efficacité et leur faible coût (**Faure**, 2009).

Savard (2008) a rapporté que la structure chimique commune aux antibiotiques de cette famille est l'azétidine-2-one ou l'anneau bêta-lactame, qui est formée de quatre membres: trois atomes de carbone et un atome d'azote (Figure I.2). Cet anneau constitue la portion responsable de l'activité de ces molécules. En effet, **Chassagne** (2012) et **Corvaglia** (2006) affirment que les β-lactamines ont un spectre d'activité plus ou moins large. Leur mécanisme commun d'action antibactérienne est régi par leur capacité à inhiber la synthèse de la paroi bactérienne.

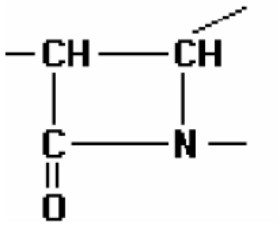


Figure I.2: Anneau bêta-lactame (**Savard**, 2008).

L'amoxicilline et l'ampicilline dont les structures chimiques figurent ci-dessous (Figure I.3), ont été choisis comme modèle d'effluents pharmaceutiques durant la réalisation de cette étude.

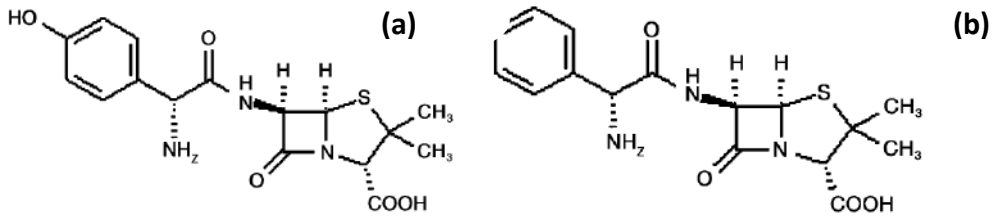


Figure I.3: Structure chimique de l'amoxicilline (a) et de l'ampicilline (b)
(**Benito-Pena** et *al.*, 2006)

L'amoxicilline et l'ampicilline sont deux antibiotiques semi-synthétiques à spectre large appartenant à la classe des pénicillines (**Chuo** et *al.*, 2014; **Dimitrakopoulou** et *al.*, 2012). Ils sont utilisés en médecine humaine, en tant qu'agent bactéricide, pour le traitement des différentes maladies causées par des bactéries à gram positif et à gram négatif. En médecine vétérinaire, ils sont employés pour lutter contre les infections bactériennes gastro-intestinales et systématiques et en tant que facteur de croissance (**Chen** et *al.*, 2011; **Dimitrakopoulou** et *al.*, 2012; **Kukusamude** et *al.*, 2010; **Putra** et

al., 2009). Ces antibiotiques, agissent par inhibition de la synthèse des cellules bactériennes durant leur multiplication (**Elmolla** et **Chaudhuri**, 2009; **Rahardjo** et *al.*, 2011).

I.2.3. Contamination des milieux aquatiques

I.2.3.1. Présence des résidus médicamenteux

Dans les environnements aquatiques, six catégories de résidus médicamenteux faisant partie des "polluants émergents" sont principalement retrouvées (**Oberlé**, 2012; **Boillot**, 2008): (i) analgésiques et anti-inflammatoires, (ii) antibiotiques, (iii) régulateurs de lipides, (iv) anti-épileptiques, anti-cancéreux, anti-dépresseurs, (v) β-bloquants, (vi) stéroïdes et dérivés hormonaux. La contamination des environnements aquatiques par ces molécules a fait l'objet de nombreuses études (**Santos** et *al.*, 2010).

Ternes (1998) a constaté que ces substances dont les procédés conventionnels n'apparaissent pas toujours suffisants à leur dégradation se concentrent dans les stations d'épuration. En effet, **Hignite** et **Azarnoff** (1977) ont signalé la première détection de substances pharmaceutiques dans les effluents de STEP. Dans les années 80, un certain nombre de substances pharmaceutiques appartenant à différentes classes thérapeutiques ont été détectées dans différents types d'eaux y compris des effluents de STEP, des eaux de rivières et des eaux potables (**Boillot**, 2008). À partir des années 90, de nombreuses études se sont alors intéressées à l'occurrence de ces nouvelles substances dans l'environnement et ont révélé la présence quasi systématique de toutes les catégories de substances pharmaceutiques et cela dans tous les milieux: effluents des stations d'épuration (**Andersen** et *al.*, 2005; **Ferrari** et *al.*, 2003), eaux de surface (**Ashton** et *al.*, 2004; **Wiegel** et *al.*, 2004), eaux souterraines (**Ternes**, 1998; **Zuccato** et *al.*, 2000), mais aussi les eaux potables (**Heberer**, 2002; **Reddersen** et *al.*, 2002).

I.2.3.2. Présence des antibiotiques

En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs d'entre eux ont été détectés dans les effluents industriels (**Carballa** et *al.*, 2004), les effluents hospitaliers (**Watkinson** et *al.*, 2009), les eaux sortant de STEP (**Batt** et *al.*, 2007; **Watkinson** et *al.*, 2007), les eaux souterraines (**Hircsh** et *al.*, 1999) , les eaux de surface (**Watkinson** et *al.*, 2009), mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine (**Togola** et **Budzinski**, 2008; **Rivera** et *al.*, 2009; **Zuccato** et *al.*, 2000).

Les plages de contamination des différentes matrices d'eau par les antibiotiques sont résumées dans le tableau suivant (Tableau I.1).

Tableau I.1: Plages de concentrations auxquelles les antibiotiques se trouvent dans les eaux (**Capdeville**, 2011)

Matrice d'eau	***Plage de concentration***
Les effluents hospitaliers	entre la dizaine de ng/L et la centaine de ng/L
Les eaux usées brutes	entre quelques ng/L et plusieurs dizaines de µg/L
Les eaux usées traitées	entre quelques ng/L et la dizaine de µg/L
Les eaux de surface	entre quelques ng/L et quelques µg/L
Les eaux souterraines	entre quelques dixièmes de ng/L et plusieurs centaines de ng/L
Les eaux de boisson	inférieures à quelques centaines de ng/L
Les effluents industriels	plusieurs centaines de mg/L

Plus particulièrement, l'amoxicilline a été détectée à des concentrations de quelques µg/L dans les eaux de surface et les effluents issus de traitements secondaires (**Kasprzyk-Hordern** et *al.,* 2009; **Schreiber** et **Szewzyk**, 2008). De plus, l'amoxicilline est devenue l'un des polluants qu'on retrouve le plus dans les eaux usées issues des installations de fermentation et de synthèse (**Chen** et *al.*, 2011). En effet, sa présence dans les effluents industriels atteint des taux de quelques mg/L (**Dimitrakopoulou** et *al*., 2012).

I.2.4. Voies de diffusion des antibiotiques dans l'environnement

D'après **Capdeville** (2011), **Homem** (2011), **Oberlé** (2012) et **Mullot** (2009), les médicaments, y compris les antibiotiques, peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières (Figure I.4).

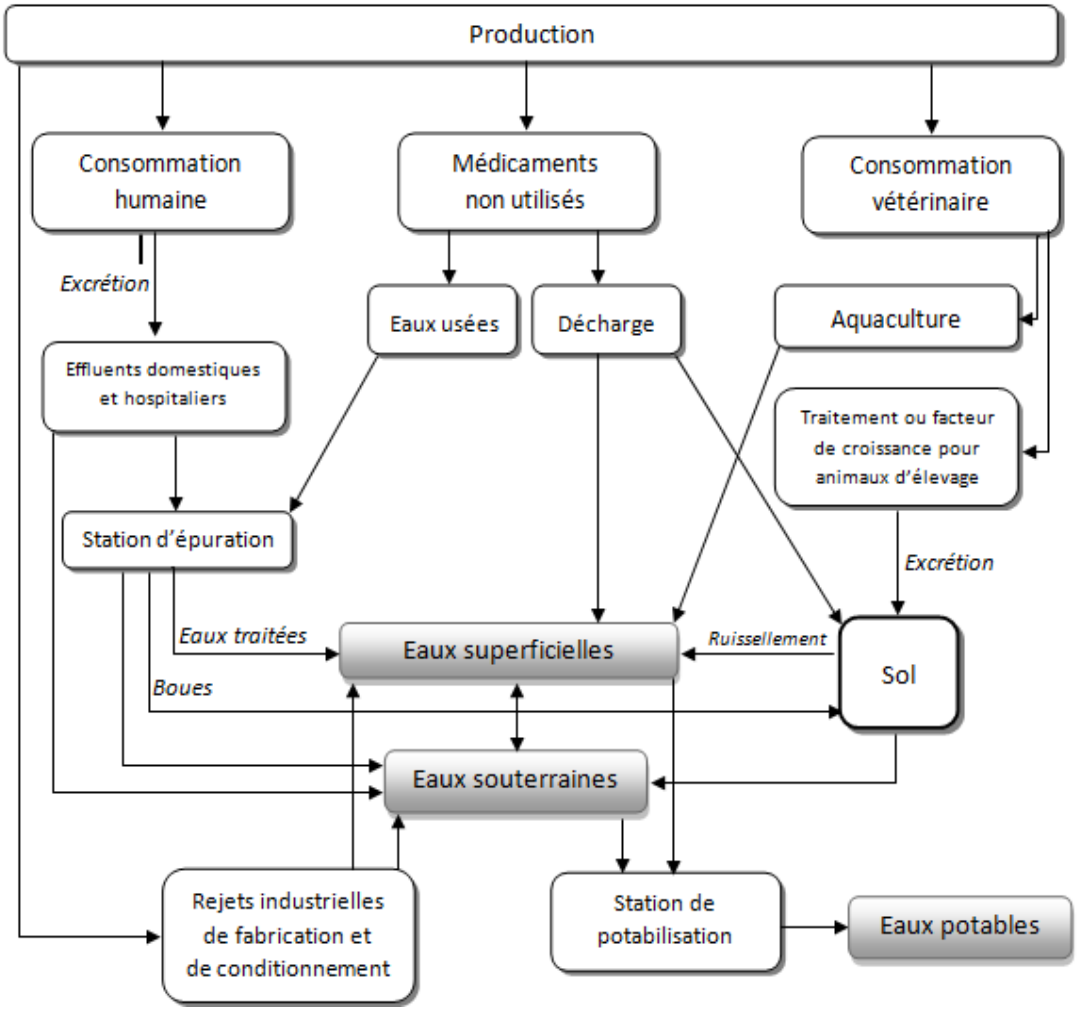


Figure I.4: Sources et voies de contamination des antibiotiques dans les environnements aquatiques.

La consommation des antibiotiques par la population pourrait représenter la principale source de contamination des milieux. Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées (**Besse**, 2010). Certains auteurs (**Rahardjo** et *al.* 2011; **Putra** et *al*., 2009) affirment que l'amoxicilline et l'ampicilline, en particulier, sont connues pour être difficilement métabolisées dans l'organisme et sont excrétées, inchangées ou après avoir subi de transformation métabolique, via les fèces et les urines (Tableau I.2).

Tableau I.2: Taux d'excrétion des antibiotiques étudiés sous forme inchangée ou métabolisée (**Dinh**, 2012)

Antibiotique	***Amoxicilline***	***Ampicilline***
Taux d'excrétion inchangé (%)	80 - 90	30 - 60
Taux d'excrétion métabolisé (%)	10 - 20	20 - 30

Les résidus antibiotiques excrétés aboutissent ensuite aux stations d'épuration où ils ne sont pas complètement dégradés et par conséquent sont rejetés dans les eaux de surface. Certaines de ces substances peuvent être adsorbées dans les boues de STEP. Si ces boues sont épandues sur des sols agricoles, ces substances peuvent également être entraînées par ruissellement vers les milieux aquatiques (**Dinh**, 2012).

Lorsque les médicaments ne sont pas consommés et qu'ils sont jetés dans les éviers ou les toilettes, ils se retrouvent alors dans les eaux usées et suivent le même circuit que s'ils avaient été utilisés. Dans d'autres cas, ils sont jetés avec les déchets ménagers et finissent dans les décharges. Les lixiviats de ces décharges contenant des polluants de toute sorte, dont les molécules pharmaceutiques, contaminent les sols et les eaux de surface avoisinantes (**Capdeville**, 2011).

La voie d'entrée des médicaments vétérinaires, qui sont essentiellement des antibiotiques, est différente puisque ceux-ci peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ…) (**Besse**, 2010) ou les contaminer indirectement, par exemple via l'épandage de lisier contaminé (**Ternes**, 1998). Ces substances seront entraînées avec les pluies, vers les eaux de surface ou les eaux souterraines, deux sources hydriques fondamentales pouvant être, soit directement, soit indirectement, utilisées pour l'approvisionnement en eau et pour la consommation humaine et animale (**Corvaglia**, 2006).

Enfin, une dernière voie de contamination des eaux reste les rejets des usines de production des molécules pharmaceutiques. La fabrication et le conditionnement des médicaments ne sont pas, de façon générale, les sources de contamination les plus importantes; néanmoins, aux endroits où les rejets de ces usines ont lieu, les concentrations peuvent être extrêmement importantes et ainsi contribuer de façon majoritaire à la pollution (**Larsson***et al.*, 2007). A titre d'exemple, l'amoxicilline est libérée dans l'environnement aquatique par différentes sources telles que l'industrie pharmaceutique, l'aquaculture, et l'élevage (**Watkinson** et *al*., 2009).

I.2.5. Risques sanitaires et environnementaux

I.2.5.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter

des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire puisque la plupart des antibiotiques ont une faible biodégradabilité et un facteur de Bio-Concentration autour de "3" comme dans le cas de l'amoxicilline (**Jones** et *al.*, 2002; **Rivera** et *al*., 2009).

D'après **Levi** (2006), l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement.

L'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation est une voie importante pour l'introduction de composés xénobiotiques dans l'environnement. Quelques études indiquent que les résidus des antibiotiques, qui sont adsorbés au sol, peuvent être absorbés par les plantes (**Boxall** et *al*, 2006; **Hu** et *al*, 2010) ce qui provoque l'inhibition de leur développement (**Kong** et *al*, 2007). Pour sa part, **Dirany** (2010) a signalé les effets toxiques de l'amoxicilline sur les algues en inhibant le mécanisme de photosynthèse. De plus, certains antibiotiques possèdent des effets immunosuppresseurs, hépatotoxiques et génotoxiques chez le poisson, ce qui rend leur présence en milieu aquatique très préoccupante.

I.2.5.2. Le risque pour l'homme

Le problème majeur qui doit faire l'objet d'une évaluation est la sélection de bactéries antibiorésistantes. L'antibiorésistance s'explique par l'existence, chez les bactéries, de gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. L'eau n'est qu'un des vecteurs, parmi tant d'autres, de transfert de ces bactéries résistantes (**Dirany**, 2010). En effet, l'exposition prolongée à de faibles concentrations d'antibiotiques conduit au transfert de l'antibiorésistance vers l'homme (**Rivera** et *al*., 2010). Cependant, les fréquences constatées étaient plus élevées parmi les éleveurs que parmi les populations vivant en zone urbaine (**VandenBogaard** et *al*, 1997). En particulier, l'accumulation de l'amoxicilline dans l'organisme accroit la résistance des

bactéries pathogènes, ce qui induit à la diminution de l'efficacité de cet antibiotique pour le traitement de plusieurs infections ou même son incapacité à les traiter (**Putra** et *al*., 2009). Ces effets d'antibiorésistance ont été ainsi observés avec l'ampicilline. En effet, environ 35 à 40% des isolats de E. coli, et plus de 95% des isolats de pneumonie K. sont intrinsèquement résistantes à cet antibiotique (**Rahardjo** et *al.* 2011).

Un des problèmes majeurs rencontrés est celui relatif à la sécurité alimentaire (**Moubarek** et *al.*, 2003). Selon **Toldra** et **Reig** (2006), la présence de résidus d'antibiotiques dans les denrées alimentaires peut comporter des risques pour le consommateur et la santé publique. Parmi ces risques, on peut citer la toxicité directe, l'allergie ou le risque de pathologie liée à la modification de la flore digestive, ou de sélection et de dissémination de résistances bactériennes aux antibiotiques au sein des populations humaines et animales.

Un autre risque pour l'homme noté par **Salyers** et *al.*, (2004) est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés et ce avec le risque d'altérer la flore intestinale normale, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistantes. **Dirany**, (2010) précise que les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent également apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons.

L'ingestion d'antibiotiques par l'intermédiaire de l'eau du robinet est également possible puisqu'ils ont été détectés à des taux de 0,6 à 1,7 ng/L (**Zuccato** et *al.*, 2000). Ceci a eu pour conséquence la réduction de la qualité de l'eau du fait de sa haute toxicité et des caractéristiques mutagènes et cancérogènes présentées par la majorité de ces contaminants (**Rivera** et *al*., 2010).

I.3. Principaux procédés de traitement des effluents pharmaceutiques liquides

I.3.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques (**Drillia** et *al.*, 2005). Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité ou de leur très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels (**Dirany**, 2010).

Kummerer et *al*., (2000) affirment que la présence d'antibiotiques dans les eaux sortant des stations de traitement des eaux indique l'insuffisance du traitement biologique pour leur élimination complète. En effet, parmi 16 antibiotiques testés, seule la pénicilline G était complètement éliminée par traitement biologique (**Gartiser** et *al*., 2007). A cet effet, **Balcioglu** et **Otker** (2003) ont noté la nécessité de l'élimination de ces effluents avant le passage des eaux usées vers le traitement biologique.

I.3.2. Procédés chimiques

Ce sont principalement des procédés d'oxydation avancée qui sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($^{\cdot}OH$) à température ambiante. Les radicaux libres $HO_2^{\bullet}$ et leur base conjuguée $O_2^{\cdot-}$ sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution et la température. On distingue suivant le procédé de génération des radicaux $^{\cdot}OH$ plusieurs procédés d'oxydation avancée à savoir: le procédé d'ozonation, le procédé Fenton, les procédés photochimiques et les méthodes électrochimiques (**Klavarioti**, 2009; **Mohapatra** et *al*, 2014).

L'effet du traitement à l'ozone sur la dégradation de l'oxytétracycline en solution aqueuse a été étudié par **Li** et *al*., (2008). Les résultats démontrent que l'ozonation est une technique potentielle pour l'amélioration de la biodégradabilité des effluents pharmaceutiques contenant des concentrations élevées de cet antibiotique. Les résultats de bioluminescence indiquent que les premiers sous-produits après ozonation partielle de l'oxytétracycline étaient plus toxiques. Cet exemple démontre qu'une explication approfondie de la nature des produits de dégradation est nécessaire.

Ghauch et *al*., (2009) ont pu éliminer totalement l'amoxicilline et l'ampicilline présents en milieu aqueux en utilisant une poudre de fer zérovalent (Fe^0) et des nanoparticules de cette poudre (nFe^0). L'élimination des antibiotiques a été attribuée à trois mécanismes différents: Une rupture rapide du cycle du β-lactam, une adsorption des antibiotiques sur les produits de corrosion du fer et la séquestration des antibiotiques dans la matrice des hydroxydes de fer précipité. Après un temps de contact de 3h avec nFe^0,les AB ont complètement disparu.

Une tentative similaire ayant pour objet l'élimination de l'antibiotique métronidazole par des nanoparticules de fer zéro-valent a été étudiée par **Fang** et*al.,* (2011). Les résultats expérimentaux ont montré que l'antibiotique présent à une concentration de 80 $mg.L^{-1}$ a été complètement et rapidement éliminé par 0,1 $g.L^{-1}$ de ces particules en moins de 5 min.

L'élimination du chlorure de tétracycline par oxydation électrochimique sur une électrode Pb/PbO_2 et la faisabilité de couplage oxydation anodique/ culture de boues activées ont été examinés par **Yahiaoui** et *al*., (2013). Dans les conditions optimales obtenues, 86,7% du carbone organique dissous a été éliminé. Le rapport DBO_5/DCO a augmenté sensiblement, passant de 0,028 initialement à 0,41 après 5 h de prétraitement électrochimique.

L'amoxicilline a été soumise à l'ozonation et à la perozonation (ozone / peroxyde d'hydrogène) par **Alaton** et *al*., (2004). L'efficacité du traitement atteint 56% pour l'ozonation et 83% pour la perozonation.

Le Sulfamethoxazole peut être efficacement dégradé par ozonation (**Dantas** et *al*., 2007) et complètement supprimé par un procédé photo-Fenton (**González** et *al*., 2007).

I.3.3. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires (**Göbel** et *al.*, 2007; **Saravia** et **Frimmel**, 2008), les techniques d'adsorption (**Bui** et **Choi**, 2009), l'osmose inverse (**Watkinson** et *al.*, 2007) et les procédés de coagulation (**Xing** et **Sun**, 2009) et de floculation (**Suarez** et *al.*, 2009). Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur (**Dirany**, 2010).

De nombreuses études ont montré la capacité des procédés membranaires à éliminer jusqu'à 90% de plusieurs antibiotiques y compris des quinolones, des sulfamides, des tétracyclines et triméthoprime (**Kimura** et *al*., 2004; **Morse** et **Jackson**, 2004). Une étude menée par **Kosutic** et *al*., (2007) sur le traitement des eaux usées d'une usine de fabrication des produits pharmaceutiques à usage vétérinaire a montré que les sulfamides ont été effectivement éliminés par nanofiltration et osmose inverse avec un facteur de rétention de 0,989. **Zhang** et *al.,* (2006) ont rapporté un rendement de suppression de 98,5 à 99,7% de l'amoxicilline par osmose inverse. Dans une étude de

Li et *al*., (2004), l'oxytétracycline à très haute concentration (1000 mg L^{-1}) a été réduite à 80 mg L^{-1} par ultrafiltration.

I.3.4. Comparaison des procédés

Après ce bref aperçu des principaux procédés de traitement des effluents pharmaceutiques, le tableau I.3 présente leurs principaux avantages et inconvénients.

Tableau I.3: Comparaison des différents procédés classiques de dépollution (**Dirany**, 2010)

Procédé	*Avantages*	*Inconvénients*
Biologique	Approprié pour les polluants insolubles	- Génération de grandes quantités de boues biologiques - Besoins énergétiques importants. - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important
Chimique	Capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants	- Nécessité de l'apport d'une source d'énergie extérieure - Génération des sous-produits difficilement identifiables
Physico-chimique	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO	- Formation de boues pré et post-traitements - Nécessité d'ajouts de produits chimiques

I.4. Adsorption

I.4.1. Notions générales

Le terme *"adsorption"*est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant (**Urbain**, 2010). L'accès à la surface de ce dernier se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des

énergies mises en jeu, très variables. Selon la nature de ces interactions, on distingue l'adsorption chimique et l'adsorption physique (**Gherbi**, 2008).

I.4.2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Selon **Gherbi** (2008), il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption. Mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner simultanément plusieurs critères pour pouvoir identifier la nature de l'adsorption. Le tableau I.4 résume les principales différences entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau I.4: Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Hamouche**, 2013)

Propriétés	***Adsorption physique***	***Adsorption chimique***
Nature des forces	interaction moléculaire de type Van der Waals	liaison chimique covalente, polaire ou ionique
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Température de Processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Possible sans changement de la nature de l'adsorbat	Difficile avec un changement chimique de l'adsorbat
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation en monocouche
Spécificité du phénomène	Non spécifique	spécifique

I.4.3. Travaux antérieurs sur l'adsorption des antibiotiques

Dans ce qui suit, une vue d'ensemble des travaux concernant l'application de l'adsorption pour le traitement des effluents aqueux contenant des antibiotiques est présentée.

Moussavi et *al*., (2013) ont choisi l'application du NH_4Cl induit dans du charbon actif pour l'élimination de l'amoxicilline à partir d'une eau contaminée. Plus de 99% d'amoxicilline présente initialement à 50 mg/L a été adsorbée en utilisant 0,4 g du nouvel adsorbant, alors que le charbon actif brute a permis l'élimination de 55% de l'antibiotique sous conditions expérimentales similaires. La capacité d'adsorption maximale de l'antibiotique sur le charbon actif standard et le charbon actif modifié était de 262 et 437 mg/g, respectivement.

Un nouveau nano-composite magnétique synthétisé par **Bao** et *al*., (2014) a été appliqué pour éliminer cinq sulfamides couramment utilisés. Les auteurs ont constaté que le pH de la solution avait une forte influence sur le processus d'adsorption avec des rendements d'élimination allant de 74% à 96%. De même, **Braschi** et *al*., (2010) ont montré la capacité d'une zéolithe très dés-aluminée pour l'adsorption de plus que 90% de sulfamides (sulfadiazine, sulfamethazine, et sulfachloropyridazine) présents en solution aqueuse au bout d'un temps de contact assez court ne dépassant pas une minute.

Une étude réalisée par **Bajpai** et *al*., (2012) décrit l'adsorption dynamique de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP), en utilisant un sous-produit agricole rentable qui est la sciure de bois. Le pH et le rapport "liquide / solide" optimaux pour cette adsorption se sont révélés être de 5,8 et 2, respectivement. Selon **Jiang** et *al*., (2013) qui ont étudié l'élimination du même antibiotique par la birnessite (oxyde de Magnésium), l'échange cationique est le mécanisme majeur gouvernant l'assimilation du CIP par la birnessite, avec une contribution significative de l'intercalation et de l'adsorption à la surface externe.

Fakhri et *al*., (2013) ont noté la capacité des nanoparticules d'oxyde de Magnésium (MgO) à éliminer par adsorption deux antibiotiques de la famille des céphalosporines (Céphalexine et Céfixime) présents en milieux aqueux. Pour leur part, **Liu** et *al*., (2013) ont confirmé l'efficacité d'une zéolite volcanique pour l'élimination de trois antibiotiques courants (ciprofloxacine, l'oxytétracycline, et sulfamethazine).

Liu et *al*., (2012) ont synthétisé une série d'oxydes binaires de Fe-Mn avec différents rapports molaires Fe:Mn pour l'élimination de la tétracycline présente en milieux aqueux. Les résultats ont montré que l'oxyde binaire de Fe-Mn est plus efficace que l'oxyde de fer hydraté et l'oxyde de manganèse hydraté. Cette étude suggère que l'oxyde binaire de Fe-Mn avec un rapport molaire approprié (5:1) constitue un matériau très prometteur pour l'élimination de la tétracycline à partir de solutions aqueuses avec une efficacité qui dépasse 90%.

L'objectif d'une étude réalisée par **Rivera** et *al*., (2009) était d'évaluer l'efficacité d'un traitement avec du charbon actif seul ainsi qu'en combinaison avec des micro-organismes pour l'élimination des nitroimidazoles présents dans l'eau. Les résultats indiquent que le pH de la solution et la concentration de l'électrolyte n'ont pas d'effet majeur sur l'adsorption et que la présence de micro-organismes au cours du processus

d'adsorption augmente l'efficacité du procédé. Par ailleurs, l'efficacité de deux adsorbants, en l'occurrence la bentonite et le charbon actif pour l'élimination des traces de l'amoxicilline présentes en solution aqueuse a été vérifiée par **Putra** et *al*., (2009). Les auteurs ont constaté que la bentonite est un adsorbant potentiel d'efficacité un peu plus faible que le charbon actif pour le traitement des eaux usées contaminées par l'amoxicilline.

I.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Selon **Ugurlu** et **Karaoglu**, (2011), l'isotherme d'adsorption à l'équilibre est l'une des données les plus importantes pour comprendre le mécanisme des systèmes d'adsorption puisque le modèle d'isotherme d'adsorption permet la compréhension globale de la nature des interactions entre l'adsorbat et adsorbant. **Yusof** et *al*., (2010) affirment que l'analyse des données isothermes au moyen de différents modèles est une étape importante afin de trouver le modèle adapté qui peut être utilisé à des fins de conception. Plusieurs modèles ont été proposés et appliqués pour expliquer les caractéristiques de l'équilibre d'adsorption. Dans ce qui suit on va présenter les plus utilisés d'entre eux.

I.4.4.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que les forces d'interaction adsorbat/adsorbant sont négligeables et que l'adsorption se produit au niveau de sites spécifiques homogènes jusqu'à formation d'une monocouche (**Lin** et *al*., 2012; **Yang S** et *al*., 2014). La forme linéaire de ce modèle s'écrit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{(I.1)}$$

Où:

k_L: la constante de Langmuir (L/mg).

Les coefficients de ce modèle (k_L et q_m) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e. Ceci permet l'estimation du paramètre adimensionnel (R_L) considéré comme indicateur d'adsorption et définie par (**Zha** et *al*., 2013; **Malekbala** et *al*., 2014):

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_0)} \quad \text{(I.2)}$$

- pour une adsorption défavorable, $R_L > 1$;
- pour une adsorption linéaire, $R_L = 1$;
- pour une adsorption favorable, $0 < R_L < 1$;
- pour une adsorption irréversible, $R_L = 0$.

I.4.4.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle est une expression empirique qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes suivant un mécanisme d'adsorption multicouche (**Malekbala** et *al*., 2014 et **Zheng** et *al*., 2013). L'isotherme de Freundlich est donnée sous sa forme linéaire par:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{(I.3)}$$

Où

k_F: coefficient de Freundlich représentant la capacité d'adsorption ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$).

n: coefficient de Freundlich représentant l'intensité d'adsorption.

Les coefficients de Freundlich (k_F et n) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Ainsi, Il a été reporté qu'une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 correspond à une adsorption favorable (**Lin** et *al*., 2012).

I.4.4.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante (**Sawalha** et *al*., 2007):

$$q_e = (RT / b_T) \ln(a_T C_e) \quad \text{(I.4)}$$

Où:

$a_T$et b_T: constantes d'isotherme de Temkin.

R: la constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1}).

T: la température absolue (K).

C_e: la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

I.4.4.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish

L'isotherme de Dubinin-Radushkevish est plus générale que celle de Langmuir car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant (**Sureshkumar** et **Namasivayam**, 2008). La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante (**Moussavi** et *al.,* 2013):

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR}\varepsilon^2 \quad \text{(I.5)}$$

Où

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

k_{DR}: la constante de Dubinin-Radushkevish (mol²/kJ²).

ε: le potentiel de polanyi (J/mol), déterminé par:

$$\varepsilon = RT\ln\left(1+1/C_e\right) \quad \text{(I.6)}$$

Les coefficients du modèle de Dubinin-Radushkevish (q_m et k_{DR}) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de ln(q_e) en fonction de ε^2. L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue à partir des valeurs de k_{DR} en employant l'équation suivante:

$$E = \sqrt{\frac{1}{2k_{DR}}} \quad \text{(I.7)}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés. Selon **Hamdaoui** et **Naffrechoux**, (2007):

- E < 8 kJ/mol: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- 8 <E< 16 kJ/mol: l'échange ionique est le facteur dominant.
- E> 16 kJ/mol: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

De nombreuses études relatant la détermination des isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption des antibiotiques sur différents adsorbants ont été rapportées dans la littérature. Nous résumons les résultats obtenus ci-dessous (Tableau I.5).

Tableau I.5: Isothermes d'adsorption décrivant l'adsorption de certains antibiotiques sur différents adsorbants

Antibiotique	Adsorbant	Modèle (s) d'adsorption	Référence
Céphalexine Céfixime	Nanoparticules d'oxyde de Magnésium	Langmuir	**Fakhri** et *al*., (2013)
Triméthoprim	Amberlite XAD7 (résine d'ester acrylique)	Freundlich Dubinin	**Domínguez** et *al.,* (2011)
Oxytétracycline	Sol en présence d'un tensioactif non-ionique (Brij 35)	Freundlich	**ElSayed** et *al.,*(2013)
Tétracyclines sulfamides	Montmorillonite modifiée par un tensioactif cationique	Langmuir	**Polubesova** et *al.*, (2006)
Amoxicilline	charbon actif modifié par du NH4Cl	Langmuir	**Moussavi** et *al.,*(2013)
Amoxicilline	Bentonite modifié par un tensioactif cationique (CTAB)	Freundlich Langmuir	**Zha** et *al.,* (2013)
Amoxicilline	Charbon actif	Langmuir	**Putra** et *al*., (2009)
	Bentonite	Freundlich	
Ampicilline	Bentonite modifié par un tensioactif cationique (CTAB)	Toth	**Rahardjo** et *al.,* (2011)

I.4.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Le modèle cinétique permet de déduire le mécanisme d'adsorption et les étapes contrôlant la vitesse d'adsorption (**Özcan** et *al*.,2004; **Fakhri** et *al*., 2013). Les principaux modèles cinétiques rapportés dans la littérature pour l'évaluation des données cinétiques expérimentales sont: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion interparticulaire (**Visa** et **Chelaru**, 2014).

I.4.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Lorsque l'adsorption est précédée par une diffusion à travers une couche limite, la cinétique suit l'équation de vitesse de pseudo-premier ordre ayant pour forme (**Putra** et *al*., 2009) :

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(I.8)}$$

L'intégration de l'équation (I.8) avec les conditions aux limites: $t = 0 \rightarrow t$ et $q_t = 0 \rightarrow q_t$ donne:

$$q_t = q_e\left(1 - \frac{1}{e^{k_1 t}}\right) \qquad \text{(I.9)}$$

La transformation en forme logarithmique donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{(I.10)}$$

Où

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

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

k_1: la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Les coefficients du modèle de pseudo-premier ordre ($q_e$et k_1) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de log(q_e-q_t)en fonction de *t*.

I.4.5.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Selon **Putra** et *al*., (2004), le modèle de pseudo-second ordre est un modèle cinétique couramment utilisé dont la forme générale est donnée par:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(I.11)}$$

L'intégration de l'équation (I.11) avec les mêmes conditions aux limites que l'équation (I.8) donne:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{(I.12)}$$

La linéarisation de cette équation donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(I.13)}$$

Où

k_2: la constante de vitesse de pseudo-second ordre ((g/mg min)).

Les coefficients du modèle de pseudo-second ordre ($q_e$et k_2) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de t/q_ten fonction de *t*.

I.4.5.3. Modèle d'Elovich

Ce modèle qui a été envisagé pour décrire une cinétique de second-ordre en assumant que les sites d'adsorption sont énergétiquement hétérogènes (**Bajpai** et *al.*, 2012) est donné par:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta.q_t) \quad \text{(I.14)}$$

L'intégration de l'équation (I.14) donne:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad \text{(I.15)}$$

Où

α: la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min).

β: la constante de désorption (g/mg).

Les coefficients du modèle d'Elovich (α et β) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de q_t en fonction de ln(t).

I.4.5.4. Modèle de diffusion intra particule

Selon **Weber** et **Morriss** (1963), la diffusion interparticulaire contrôle la plupart des processus d'adsorption. Dans ce cas, l'élimination varie presque proportionnellement avec la racine carrée du temps et peut être représentée comme suit (**Lin** et **Zhan**, 2012):

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + c \quad \text{(I.16)}$$

Où

k_{di}: constante de vitesse de diffusion interparticulaire (mg/g min$^{1/2}$)

c: thikness de la couche limite.

Les coefficients de ce modèle (k_{di} et c) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$. Ainsi, la résistance au transfert de masse externe augmente avec l'augmentation de l'ordonnée à l'origine. Lorsque cette dernière s'annule, la diffusion interparticulaire sera la seule étape limitant la vitesse d'adsorption (**Yang S** et *al.*, 2014; **Khenifi** et *al*., 2009).

I.4.6. Thermodynamique de l'adsorption

Selon **Gherbi** (2008) et **Kammoe** (2014), les constantes thermodynamiques à l'instar de l'énergie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0), permettent d'évaluer la faisabilité thermodynamique du processus d'adsorption et en confirmer sa nature.

L'énergie libre (ΔG^0) est estimée par la relation de Gibbs suivante:

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kc \quad \text{(I.17)}$$

Où

R: constante des gaz parfaits (8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}),
K_c: constante d'adsorption (obtenu par linéarisation du modèle mathématique utilisé) à la température T (en Kelvin).

Les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG^0) indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de ΔG^0 indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée comme défavorisée.

En effet, l'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est caractérisé par:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{(I.18)}$$

L'énergie d'adsorption de Gibbs est donc composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. L'enthalpie libre de réaction (ΔH^0) et l'entropie libre (ΔS^0) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la relation de Van't Hoff:

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{(I.19)}$$

L'enthalpie ΔH^0 est positive dans les réactions endothermique, elle est négative dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie (ΔS^0) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de ΔS^0 traduisent respectivement l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption.

De nombreuses études relatant la détermination des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des antibiotiques sur différents adsorbants ont été rapportées dans la littérature (**Fakhri** et *al.,* 2013; **Domínguez** et *al.,* 2011; **Moussavi** et *al.,* 2013; **Zha** et *al.,* 2013). Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau suivant (Tableau I.6).

Tableau I.6: Données thermodynamiques issus des travaux antérieurs sur l'adsorption de certains antibiotiques sur différents adsorbants

Antibiotique	Adsorbant	Données thermodynamiques	Référence
Céphalexine Céfixime	Nanoparticules d'oxyde de Magnésium	Adsorption physique exothermique spontanée	**Fakhri** et *al.*, (2013)
Triméthoprim	Amberlite XAD7 (résine d'ester acrylique)	Adsorption physique	**Domínguez** et *al.,* (2011)
Amoxicilline	charbon actif modifié par du NH_4Cl	Adsorption spontanée endothermique à T < 35°C et exothermique à T > 35	**Moussavi** et *al.,*(2013)
Amoxicilline	Bentonite modifié par un tensioactif cationique (CTAB)	Adsorption physique endothermique	**Zha** et *al.,* (2013)
Amoxicilline	Charbon actif	La physisorption et la chimisorption jouent un rôle important sur l'adsorption	**Putra** et *al.*, (2009)
	Bentonite	chimisorption	

I.5. Utilisation des tensioactifs dans les procédés de séparation

I.5.1. Notions générales sur les tensioactifs

Selon **Nogueira Duarte** (2005), les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactifs, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes: une tête polaire à caractère hydrophile liée à une chaîne à caractère hydrophobe, apolaire ou lipophile, comme l'illustre la figure I.5.

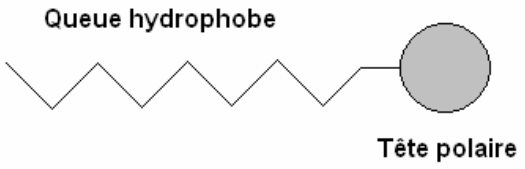


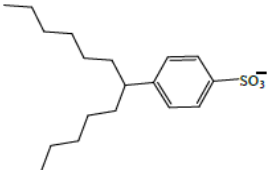
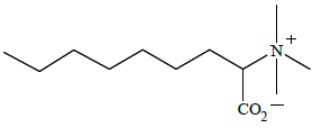
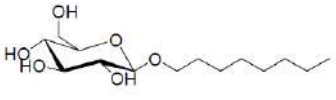
Figure I.5: Représentation schématique d'une molécule de tensioactif (**Damez**, 2006).

La partie hydrophobe est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques (linéaires ou ramifiées) ou aromatiques ou encore alkyl aromatiques. Le caractère hydrophobe de cette partie varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturation et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation. La

partie hydrophile est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques de différentes natures (**NogueiraDuarte**, 2005 et **Onessipe**, 2005).

Du point de vue commercial, les tensioactifs sont classés suivant leur application. Toutefois, on constate que beaucoup de tensioactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui mène à des confusions (**Teixeira da Silva**, 2004). On est donc amené à classifier les tensioactifs d'après leur structure moléculaire. La longueur de la partie lipophile permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents (C_{12}-C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18}-C_{22}) (**Noiret** et *al*., 2002). Une autre classification possible s'appuit sur l'origine du tensioactif, on distingue ainsi les tensioactifs naturels et synthétiques (**Rondel**, 2009). Le tableau I.7 représente le classement le plus rationnel des tensioactifs relativement à la nature de la tête polaire qui gouverne leurs propriétés (**Onesippe**, 2005).

Tableau I.7: Classification des tensioactifs
(**EpouneLingome**, 2011; **Nemiche,** 2013; **Dauvergne**, 2010)

Classe	*Principales Propriétés*	*Exemple*
Tensioactif anionique	- se dissocient en un anion organique et un cation. - forts pouvoirs émulsionnant et moussant.	 alkyl benzène sulfonate
Tensioactif cationique	- se dissocient en un cation organique et un anion de type halogénure. - pouvoir bactéricide. - adsorption facile sur les substrats à charge négatif.	 Bromure de cétyltriméthylammonium
Tensioactif amphotère	- possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. - présentent un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides.	 carboxybétaine
Tensioactif non ionique	- ne donnent aucun ion en solution aqueuse. - compatibles avec les trois autres types de tensioactifs.	 glucopyranoside d'octyle

I.5.2. Les biosurfactants

Les biosurfactants regroupent une classe de molécules tensioactives synthétisées à partir des micro-organismes et possédant une structure variée (**Shakeri**, 2010).

Au cours de ces dernières années, et grâce à l'essor de la biotechnologie, les scientifiques se sont intéressés aux tensioactifs biologiques qui possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques et présentent en même temps l'avantage d'être biodégradables, non toxiques (**Banat** *et al.*, 2000) et biocompatibles avec l'environnement (**Mulligan**, 2009). De plus, les biosurfactants sécrétés par des organismes extrémophiles sont très efficaces et restent fonctionnels à des conditions extrêmes de températures, de pH et de salinités (**Suwansukho***et al*., 2008).

Peu de recherches ont été effectuées sur les biosurfactants. L'étude menée par **Edwards** *et al*. (2003) en vue de comparer la toxicité de trois surfactants chimiques et biologiques a permis de conclure que les biotensioactifs sont faiblement toxiques par rapport aux tensioactifs classiques. De plus des tests de toxicité réalisés par **Haba** *et al*. (2003) ont montré que les rhamnolipides produits par une souche du genre *Pseudomonas aeruginosa* étaient classés comme produits non irritants et non toxiques**.** Le Tableau I.8 regroupe quelques valeurs de concentrations effectives et montre qu'en général les biosurfactants sont moins toxiques que leurs homologues chimiques.

Tableau I.8: Toxicité des biosurfactants comparée avec celle dessurfactants chimiques (**Christofi et Ivshina,** 2002)

Surfactant	***Origine***	***CE50 (mg/L)***
Rhodococcus ruber AC 235 glycolipide complexe	Biologique	650
Tréhalose dicorynomycolate de R. erythropolis		49
Tréhalose tétraester de R. erythropolis		286
Rhamnolipide de Pseudomonas aeruginosa		50
Stéarate de sucrose		67
Finasol OSR-5	Chimique	7
Corexit 9597		5
INIPOL EAP 22		0.004

CE50: concentration effective affectant 50 % de la population testée.

Cependant, les coûts de production des biosurfactants demeurent encore assez élevés et limite leur utilisation à grande échelle (**Shakeri**, 2010). Les substrats de

croissance pour les micro-organismes producteurs de biosurfactants sont peu coûteux, mais le faible taux de production et les procédures de purification font que leurs coûts peuvent être parfois supérieurs à ceux des tensioactifs chimiques (**Fiechter**, 1992). Compte tenu de leurs potentialités et de leur innocuité, les biosurfactants sont aujourd'hui utilisés dans différents domaines d'applications. Leur capacité à modifier les propriétés interfaciales et leur auto-assemblage en micelles ou autres nanostructures est cruciale pour plusieurs processus industriels tels que la formation de couches, la diffusion, la formation de mousse, la détergence, la catalyse micellaire, … etc. (**Xiaoyang** *et al.*, 2009).

I.5.3. Propriétés des agents tensioactifs

Onesippe (2005) affirme que les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont: l'adsorption aux interfaces et la micellisation.

I.5.3.1. Adsorption aux interfaces

De par leur double polarité, les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile (**Damez**, 2006). Ce phénomène d'adsorption qui apparaît aux interfaces liquide – liquide, liquide – solide et liquide – gaz provoque une diminution de la tension interfaciale proportionnellement à la concentration en tensioactif jusqu'à ce que l'interface soit saturée (**Dauvergne**, 2010; **TeixeiradaSilva**, 2004) comme le montre la figure I.6.

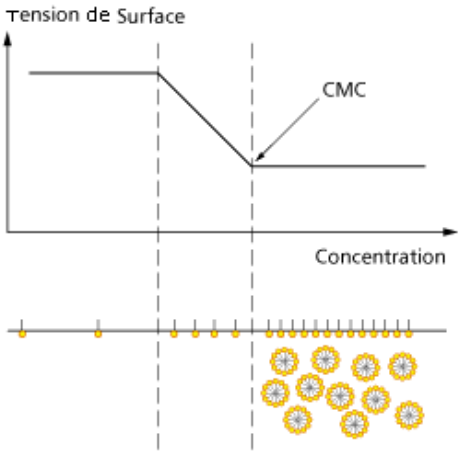


Figure I.6: Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif (**TeixeiradaSilva**, 2004).

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants:

- La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide – liquide (émulsions), aux dispersions solide – liquide (suspensions) ainsi qu'aux dispersions air – liquide (mousses);
- Le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide liquide. Ce concept s'applique surtout dans le cas du mouillage d'une surface hydrophile par une huile (**Onesippe**, 2005 et **Damez**, 2006).

I.5.3.2. Micellisation

En solution à faible concentration, un tensioactif est présent sous forme de monomères, dont une partie est située à l'interface solution-air. L'augmentation de la concentration en tensioactifs engendre une saturation progressive de l'interface. Au-delà de cette saturation, les molécules de monomères s'organisent pour former des agrégats moléculaires appelés micelles, mesurant entre 0,001 et 1 µm, afin de minimiser les contacts entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactifs et les molécules d'eau. La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former ces agrégats, comme le montre la figure I.7, est définie comme la concentration micellaire critique (CMC) (**Damez**, 2006 et **Manet**, 2007). Il s'agit du phénomène de micellisation ou d'auto agrégation qui détermine les domaines d'application des tensioactifs et gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-émulsification (**Onesippe**, 2005 et**NogueiraDuarte**, 2005).

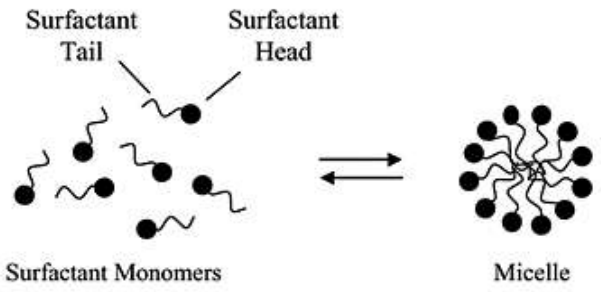


Figure I.7: Formation des micelles dans un milieu polaire (**Damez**, 2006).

A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité (Figure I.8). La CMC est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif (**NogueiraDuarte**, 2005).

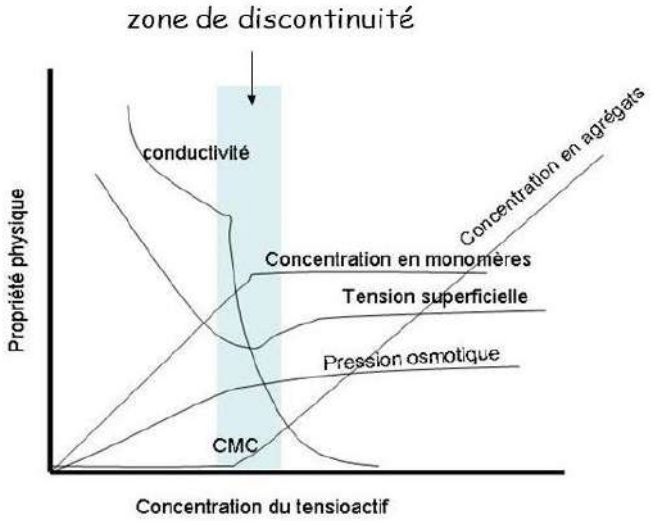


Figure I.8: Evolutions des propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC (**TeixeiradaSilva**, 2004).

I.5.3.3. Facteurs influençant la CMC

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif qui dépend, en plus de sa nature chimique, de plusieurs facteurs externes (**Onesippe**, 2005).

a. Effet de la structure du tensioactif

La valeur de la CMC dépend essentiellement de la nature des parties hydrophobe et hydrophile du tensioactif. En général, pour une chaîne hydrophobe identique, les tensioactifs contenant une tête ionique ont une CMC plus élevée que ceux portant des groupements neutres. Ceci est dû aux répulsions électroniques entre les têtes polaires voisines de monomères de tensioactifs à l'intérieur des micelles. La partie hydrophobe a un impact plus important sur la valeur de la CMC. De manière générale, l'augmentation de l'hydrophobie en allongeant la partie apolaire du tensioactif a pour conséquences d'augmenter la tendance du tensioactif à s'auto-associer en solution au-dessus de la CMC (**Dauvergne**, 2010).

b. Effet de l'ajout d'électrolyte

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système de tensioactifs ioniques. Selon **Mukerjee** (1967), le

changement de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets "salting out" ou "salting in" sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. En effet, les interactions entre l'eau et les ions peuvent avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente provoquant un effet "salting out". Dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet "salting in". **Chaghi** (2007) affirme que l'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires et favorise l'agrégation des tensioactifs conduisant à une diminution de la CMC. Ceci est confirmé par **Akhtar** et *al*. (2008) lors de l'étude de l'effet de l'ajout du NaCl sur la CMC de tensioactifs cationiques et anioniques.

c. Effet d'un additif organique

La solubilisation d'une substance organique dans des micelles de tensioactif a une influence remarquable sur la CMC. La substance solubilisée va être plus ou moins soluble dans l'eau et elle va modifier la structure quasi-cristalline de l'eau. Il peut y avoir deux effets:

- Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la CMC.
- Tandis qu'une molécule démolissant la structure de l'eau tendra à augmenter la CMC. Ainsi, plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs s'agrègent vite donc plus la CMC est faible (**Chaghi**, 2007).

d. Effet de la température

Chaghi (2007) note l'existence de deux effets contraires dans le cas des tensioactifs ioniques. Selon la relation entre l'énergie libre standard de Gibbs et le phénomène de micellisation, il existe une dépendance de la CMC à la température. A des températures plus élevées il peut y avoir une légère augmentation de la CMC car une élévation de la température augmente l'agitation thermique. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation, donc, une diminution de la CMC. Le bilan des deux effets mis en jeu déterminera l'effet de la température sur la micellisation. Selon **Akhtar** et *al*. (2008), la CMC du système antibiotique / tensioactif cationique diminue initialement avec l'augmentation de la température atteignant un minimum à une certaine température à partir de laquelle la CMC continue à augmenter alors que la CMC du

système antibiotique/tensioactif anionique diminue avec l'augmentation de la température.

I.5.3.4. Les modèles décrivant la micellisation

La formation de micelles peut être considérée comme intermédiaire entre une séparation de phase et une formation du complexe (**Manet,** 2007). Cette ambivalence est reflétée par les deux principaux modèles qui ont été introduits pour décrire la micellisation: le modèle de la *pseudophase* et le modèle de *la loi d'action de masse* (**Murphy** et **Taggart**, 2002).

a. Modèle de la pseudo phase

Dans ce modèle, la solution micellaire est assimilée à un système à deux phases: la phase micellaire et la phase aqueuse. Lorsque la concentration en amphiphile dépasse la concentration micellaire critique (*CMC*), une phase micellaire apparait dont les propriétés sont uniformes et sont typiques de la molécule. La *CMC* est alors vue comme une concentration de saturation au delà de laquelle chaque nouvelle molécule tensioactive introduite viendra grossir la pseudophase micellaire tandis que la concentration de l'amphiphile en solution reste approximativement constante. Ce processus coopératif est maintenu jusqu'à ce que le nombre d'agrégation atteigne son maximum (**Chaghi,** 2007*et* **Manet,** 2007).

D'après **Pal et Chaudharya** (2013),ce modèle définie l'énergie libre standard de micellisation, ΔG_{mic}, comme étant la différence entre les potentiels chimiques du monomère dans la micelle (μ_{mic}) et dans la solution aqueuse (μ_{mon})**:**

$$\Delta G^0_{mic} = \mu_{mic} - \mu_{mon} = R.T.\ln CMC \qquad \text{(I.20)}$$

L'enthalpie standard de micellisation (ΔH^0_{mic}) peut être déterminée par l'équation de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta H^0_{mic} = -R.T^2\left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}\right) \qquad \text{(I.21)}$$

Le terme $(\partial \ln CMC / \partial T)$ se calcule à partir de la pente de ln(*CMC*) en fonction de la température. L'entropie de micellisation peut alors être obtenue par la relation suivante:

$$\Delta S^0_{mic} = \frac{\Delta H^0_{mic} - \Delta G^0_{mic}}{T} \qquad \text{(I.22)}$$

b. Modèle de *la loi d'action de masse*.

Les micelles se forment en une seule étape, en agrégats mono-dispersés de même taille par association réversible de n-monomères de tensioactifs. La micellisation est donc traitée comme une réaction de type (**Nogueira,** 2005):

$$(n-p)C^{+} + NS \Leftrightarrow S_N^{p-} \tag{I.23}$$

Où

S^- et C^+ sont respectivement les monomères et les contres ions

-p est la charge nette.

Avec

$$\Delta G_{mic}^{0} = -\frac{RT}{N}\ln\left[S_N^{p-}\right] + RT\ln\left[S^-\right] + RT\left(1-\frac{p}{N}\right)\ln\left[C^+\right] \tag{I.24}$$

Si le nombre d'agrégation est de l'ordre de 50 à 100, le terme $\ln\left[S_N^{p-}\right]/N$ devient très petit et peut être négligeable. A la micellisation et en l'absence du sel, les deux termes [S^-] et [C^+] peuvent être remplacés par la CMC. La relation fait intervenir le taux d'ionisation $\alpha = p/n$ de la micelle (**Mukerjee,** 1967).

$$\Delta G_{mic}^{0} = (2-\alpha).R.T.\ln CMC \tag{I.25}$$

L'enthalpie de micellisation peut être déterminée par l'équation de Gibbs-Helmholtz **(Ali** et *al.,* 2014**)**:

$$\Delta H_{mic}^{0} = -R.T^{2}\left[(2-\alpha)(\partial \ln CMC/\partial T) - \ln(CMC)(\partial\alpha/\partial T)\right] \tag{I.26}$$

Le terme $(\partial \ln CMC/\partial T)$ se calcule à partir de la pente de $\ln(CMC)$ en fonction de la température, alors que le terme $(\partial\alpha/\partial T)$ se calcule à partir de la pente de α en fonction de la température.De l'entropie et de l'énergie de Gibbs, on déduit l'entropie (ΔS_{mic}^{0}) par la relation (I.22).

I.5.4. Procédés de séparation au moyen de tensioactifs

Les agents tensioactifs sont des produits d'utilisation de plus en plus croissante grâce aux nombreuses propriétés qu'ils possèdent. Durant les dernières années, des recherches approfondies ont été conduites sur les procédés de séparation basés sur l'utilisation de tensioactifs, tels que l'extraction par micelles inverses, l'extraction par

point de trouble, l'ultrafiltration micellaire renforcée ainsi que l'adsolubilisation (**TeixeiradaSilva**, 2004; **Nogueira Duarte**, 2005).

I.5.4.1. Phénoménologie de l'interaction tensioactif/soluté

A faibles concentrations, les tensioactifs existent en solution sous forme de monomères ayant un effet minimal sur la solubilité de la plupart des solutés. Lorsque la concentration en agent tensio-actif est élevée, les groupements hydrophobes des monomères tensio-actifs ont tendance à s'associer les uns aux autres pour former des micelles. Une amélioration linéaire de la solubilité des solutés est généralement observée au-dessus de la CMC, laquelle est attribuée à l'emprisonnement de l'espèce par la micelle du surfactant (**Karagunduz** et *al*., 2007), comme il est shématisé ci-dessous (figure I.9).

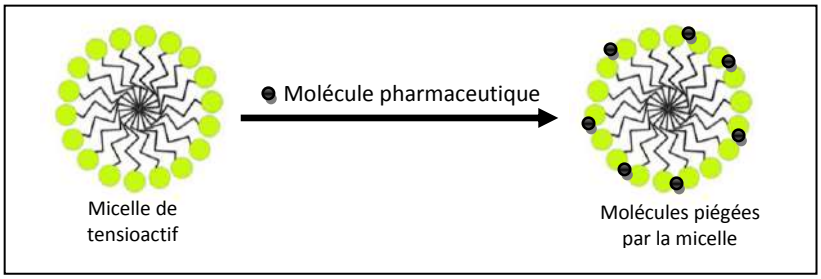


Figure I.9: Représentation schématique du phénomène d'adsorption d'un soluté par une micelle (**Bhatt** et *al*., 2015)

Le phénomène de micellisation est le résultat d'un équilibre délicat entre les forces répulsives et attractives présentes dans les solutions d'amphiphiles (**Chauhan** et *al*., 2010). Certains aperçus sur ces processus complexes peuvent être obtenus à partir des études de micellisation des agents de surface (**Zdziennicka** et *al*., 2012; **sabagh** et *al*., 2000; **Zhang Q** et *al*., 2012). Par ailleurs, un nombre très restreint d'études concernant les interactions entre les agents tensioactifs et les molécules pharmaceutiques est cité dans la littérature (**Chauhan** et *al*., 2010).

Une étude par spectroscopie de fluorescence réalisée par **Mote** et *al*., (2010) a montré que le processus de transfert entre l'anti-inflammatoire Carprofenet le tensioactif non-ionique Triton X-100 est plus efficace en milieu micellaire que dans celui pré-micellaire. En appliquant la même méthode spectroscopique sur deux antitoxoplasmes (pyrimethamine er sulfadiazine) et plusieurs tensioactifs de différentes natures, **Lazaro** et *al*., (2008) ont constaté que les interactions micelles-médicament

sont affectées par la charge du tensioactif et le pH du milieu. Par ailleurs, **Cudina** et al., (2005) explique l'adsorption d'un diurétique thiasidique sur le CTAB par les interactions électrostatiques cruciales entre les micelles et le médicament.

Enache et *al*., (2011) ont exploré l'interaction du médicament anticancéreux mitoxantrone avec le tensioactif cationique CTAB par spectroscopie d'absorption en fonction de la concentration en agent tensioactif allant de la région pré-micellaire à celle post-micellaire et du pH entre 7,4 et 10. Les données spectrales ont montré l'existence d'interactions entre le médicament et les micelles du CTAB. La constante de liaison et le coefficient de partage ont été estimés. Les résultats montrent que les interactions hydrophobes ont un grand effet sur la liaison de la mitoxantrone aux micelles. De plus, en comparant les coefficients de partage obtenus en utilisant le modèle de pseudo-phase, les interactions hydrophobes ont un rôle important dans la répartition du principe actif entre la phase micellaire et l'eau. Dans une étude plus récente semblable, **Roy** et al., (2015) ont trouvé les mêmes conclusions en étudiant l'interaction d'un analogue de l'anticancéreux anthracycline avec le CTAB.

Chauhan et *al*., (2010) et **Akhtar** et *al*., (2008) ont étudié le comportement micellaire de chacun des deux tensioactifs SDS et CTAB en milieu aqueux en présence de molécules pharmaceutiques. La première étude portant sur le principe actif Furosemide est basée sur le suivi de la conductivité, de la densité et de la viscosité tout en couvrant une large gamme de conditions expérimentales de température et de concentration en médicament et en tensioactifs. Les paramètres thermodynamiques de micellisation ont été discutés en termes des différentes interactions entre la molécule pharmaceutique et les tensioactifs. L'étude conduite par **Chauhan** et *al*., (2010) affirme que la présence du Furosemide affecte la micellisation des deux tensioactifs tout en favorisant celle du SDS et défavorisant celle du CTAB. **Akhtar** et *al*., (2008) ont examiné l'influence d'un antibiotique de la famille des céphalosporines, en l'occurrence le céfadroxyl monohydraté, par des mesures de conductivité en variant la température et la force ionique. Les résultats montrent que la micellisation du SDS est contrôlée par l'entropie. D'autre par, la micellisation du CTAB est contrôlée par l'entropie à des températures inférieures à 25°C puis devient contrôlée à la fois par l'entropie et l'enthalpie.

I.5.4.2. Adsolubilisation (Adsorption / Solubilisation)

I.5.4.2.1. Présentation de la méthode

Selon **Huang** et *al*. (2004), il a été démontré que les propriétés d'adsorption des matériaux poreux vis-à-vis des contaminants organiques peuvent être améliorées significativement suite à la modification de leurs surfaces au moyen d'agents tensioactifs. **Adak** et *al*., (2005, 2006) et **Nezamzadeh** et *al*.,(2014) rendent cette amélioration à une formation, à la surface des adsorbants solides, de structures micellaires ayant la capacité de solubiliser les molécules organiques. Ces micelles sont appelées hemimicelles ou admicelles et le phénomène est appelé adsolubilisation. Plusieurs études ont été menées dans ce contexte du fait de la meilleure efficacité d'adsorption et du moindre coût assuré par les adsorbants modifiés (**Huang** et *al.*, 2008; **Visa et Chelaru**, 2014).

I.5.4.2.4. Adsolubilisation des antibiotiques

Zha et al (2013) ont étudié l'efficacité de l'élimination de l'amoxicilline présente dans des eaux usées en utilisant différentes organobentonites (bentonite modifiée par différents tensio-actifs cationiques) comme adsorbant. Contrairement à la bentonite, l'organobentonite permet l'obtention de grands pourcentages d'élimination atteignant 87.5%. Ceci est dû à l'augmentation de l'organophilie de l'adsorbant suite à l'utilisation des tensio-actifs cationiques.

L'adsorption de l'ampicilline à partir d'une solution aqueuse sur la bentonite naturelle et l'organo-bentonite obtenue au moyen d'un agent tensio-actif cationique (CTAB) a fait l'objet d'une étude par **Rahardjo** et *al.*, (2011). Pour une eau synthétique, l'organo-bentonite permet l'élimination de la totalité de l'ampicilline tandis qu'une élimination de 89.9% est obtenue avec la bentonite brute. Pour une eau usée réelle, la concurrence de sorption entre l'ampicilline et les autres effluents a conduit à la diminution de la capacité de rétention de l'antibiotique. En effet, des taux d'élimination de 59,3% et 90,6% ont été obtenus respectivement avec la bentonite brute et celle modifiée.

L'élimination des antibiotiques de la famille des tétracyclines et celle des sulfamides par des micelles pré-adsorbées sur la montmorillonite a été étudiée par **Polubesova** et *al.*, (2006) en utilisant des micelles de benzyldiméthylhexadécylammonium. Les expériences en mode discontinu ont démontré que les complexes micelles-argile avec un

rapport massique de 1:100 permettent l'élimination de 96 à 99,9% des antibiotiques présents en solution aqueuse à des concentrations de 5 à 50 mg/L. Des colonnes à filtre constituées d'un mélange de sable de quartz et de complexe micelles- argile avec un rapport massique de 100:1 permet d'éliminer de 94 à 98% des antibiotiques à partir de solutions initiales contenant 10 mg/L. Notons que l'emploi du charbon actif à la place du complexe micelles-argile dans les mêmes conditions permet l'élimination de 45 à 89% d'antibiotiques.

Zhou et *al.*, (2014) ont prouvé l'efficacité du tensioactif anionique sodium dodecylbenzene sulfoate (SDBS) pour l'amélioration des propriétés de surface des nanotubes du TiO_2 utilisés pour l'adsorption de six sulfonamides présents dans des échantillons d'eaux réelles.

I.5.4.2.5. Adsolubilisation d'autres effluents pharmaceutiques

Deux zéolithes synthétisées à partir de cendres volantes de charbon ont été préparées par **Li** et *al.*, (2011) puis modifiées à l'aide d'hexadecyltriméthylammonium. Les zéolithes brutes et celles modifiées ont été testées pour leur capacité à adsorber les acides humiques. Les résultats indiquent que les zéolithes ont une faible affinité pour les acides humiques alors que les zéolithes modifiées par le tensioactif ont montré une amélioration importante de leur capacité d'adsorption.

Lin et *al.*, (2012) ont réalisé la modification d'un matériau composite chitosane / zéolite (CZ) par un tensioactif pour avoir un nouveau substrat (CZT). Le CZT a montré une meilleure capacité d'adsorption de l'acide humique par rapport au CZ (74,1 et 164 mg/g, respectivement).

Lin (2011) et *al.*, ont utilisé des zéolites modifiées avec diverses proportions du tensioactif (bromure de cétylpyridinium) comme adsorbants pour éliminer l'acide tannique à partir de solutions aqueuses. Les zéolites modifiées ont présenté une meilleure efficacité d'adsorption que les zéolites naturelles. De plus, l'affinité entre l'adsorbant modifié et l'adsorbat augmente avec la charge de tensioactifs portée par la zéolite.

L'élimination des polluants organiques hydrophobes présents dans l'eau par l'hydroxyde d'aluminium revêtu d'un agent tensioactif a été examinée par **Saitoh** et *al.*, (2011). Des tensioactifs anioniques tels que le sodium dodécyl sulfate, le sodium-bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate, et l'oléate de sodium ont été adsorbés sur l'hydroxyde

d'aluminium pour former des agrégats hydrophobes qui peuvent collecter les polluants organiques hydrophobes dans l'eau. Différents polluants organiques hydrophobes tels que les alkylphénols, les hydrocarbures aromatiques polycycliques les œstrogènes, les antifongiques et les pesticides chlorés ont été efficacement éliminés de l'eau avec des rendements variant entre 79 et 99,9% et ce suivant l'hydrophobie du polluant organique.

I.5.4.3. Extraction par micelles inverses

I.5.4.3.1. Présentation de la méthode

Les micelles inverses connues aussi comme des microémulsions eau-dans-huile sont des agrégats de taille nanométrique de molécules tensioactives dans des solvants organiques polaires entourant un noyau interne d'eau. Ces structures thermodynamiquement stables sont capables de solubiliser le composé bioactif tel que les acides aminés, les enzymes ou les molécules protéiques (**Alexandridis**, 1997). Les têtes polaires des molécules de tensioactifs sont dirigées vers l'intérieur d'une sphère contenant de l'eau, tandis que les queues aliphatiques sont orientées vers la phase organique non polaire comme le montre la figure I.10 (**Mohd-Setapar** et al, 2009).

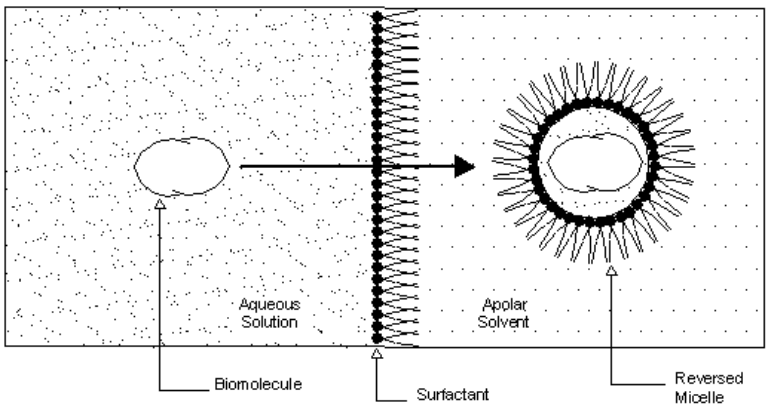


Figure I.10: Représentation schématique de l'extraction liquide-liquide d'une biomolécule entre une phase aqueuse et une phase apolaire contenant des micelles inverses (**Kilikian** et *al.*, 2000).

L'extraction micellaire inverse est basée sur les techniques conventionnelles de l'extraction liquide-liquide en utilisant les micelles inverses comme extractant. Elle constitue une éventuelle alternative pour les procédés conventionnels de séparation et de purification des bioproduits puisqu'elle offre une grande efficacité, une haute

sélectivité, un transfert de masse rapide et des coûts relativement bas (**Tonova** et *al.*, 2008; **Noh** et *al*, 2005; **Mohd-Setapar**, 2009).

La répartition du composé bioactif entre une phase micellaire inversée et une phase aqueuse dépend de plusieurs facteurs, le plus important étant les interactions électrostatiques entre l'interface des micelles inverses et la partie hydrophobe du composé bioactif (**Dovyap**, 2006).

I.5.4.3.2. Travaux antérieurs sur l'extraction par micelles inverses

Le système micellaire inverse d'un tensio-actif anionique (sodium di-2-ethylhexyl phosphate) a été utilisé pour l'extraction de deux antibiotiques: néomycine et gentamicine (**Hu** et **Gulari,** 1996). La possibilité d'extraction des antibiotiques dans la solution de micelles inverses a été approuvée et un simple mécanisme de transfert a été proposé. Il suggère que les molécules d'antibiotique sont extraites dans les cœurs internes des micelles inverses constituées d'eau par des interactions électrostatiques attirantes durant le transfert direct. Dans le transfert inverse, les antibiotiques chargés dans la phase micellaire sont libérés vers la phase aqueuse en rompant les micelles inverses.

Dans le but d'élaborer une méthode efficace permettant la séparation de la Penicilline G du bouillon de fermentation, **Mohd-Setapar** et *al*., (2012) ont étudié la cinétique de l'extraction micellaire inverse de cet antibiotique en utilisant comme tensioactif l'acide dioleyl phosphorique. L'étude consiste à développer un modèle de transfert de masse basé sur la théorie de double film qui représente correctement le transfert de la PG entre la phase aqueuse et la phase micellaire inverse. A partir du modèle proposé, le coefficient global de transfert de masse ainsi que celui de partage ont été calculés. La force motrice de ce processus est l'interaction électrostatique entre le l'antibiotique et les têtes chargées du tensioactif formant les micelles inverses.

Dans une étude pareille, **Mohd-Setapar** et *al*., (2009) ont utilisé des micelles inverses du tensioactif non-ionique AOT pour l'extraction de la pénicilline G à partir d'une phase aqueuse. Les résultats montrent l'existence d'interactions interfaciales entre l'antibiotique et le tensioactif.

Un nouveau procédé d'extraction de l'amoxicilline consistant à utiliser la solubilisation par micelles inverses mixtes AOT-TWEEN 85 a été proposé par **Chuo** et

al., (2014). Les auteurs ont pu atteindre une rétention de 90,79% de l'amoxicilline en travaillant dans des conditions optimales.

I.5.4.4. Extraction par point de trouble

I.5.4.4.1. Présentation de la méthode

On constate expérimentalement que les petites molécules polaires ou polarisables ont une solubilité substantielle dans les micelles préférentiellement à l'eau (**Abe**, 1999). On peut de cette façon extraire des solutés toxiques dissous dans l'eau en ajoutant un agent amphiphile. Les solutés se dissolvent alors dans les micelles préférentiellement à l'eau. En augmentant ensuite la température, les micelles se séparent de la phase aqueuse pour former une phase concentrée peu hydratée concentrée de solutés, qu'on appelle coacervat (**NogueiraDuarte**, 2005; **Ghouas**, 2012). Ceci est connu comme le principe de l'extraction par point de trouble (ou extraction par coacervat), qui est représenté sur la figure I.11.

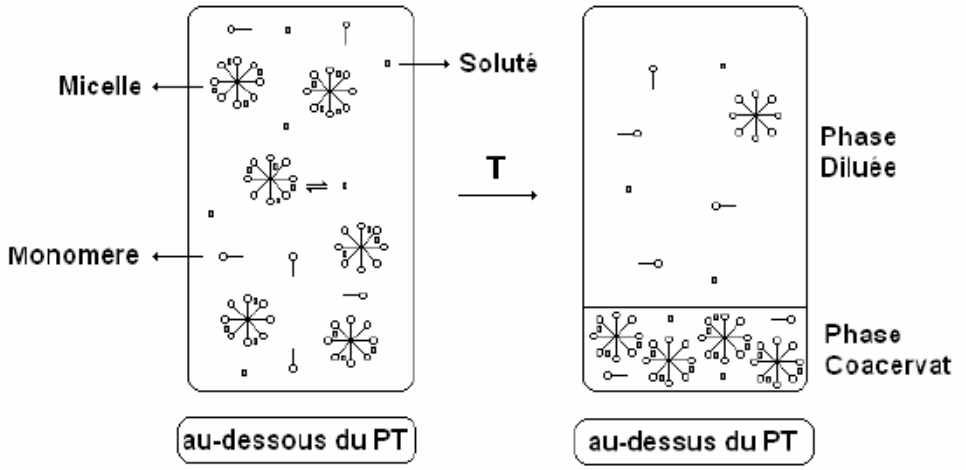


Figure I.11: Schéma du principe de l'extraction par point de trouble (**NogueiraDuarte**, 2005).

L'extraction à deux phases aqueuses se présente donc comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide (**Szymanowski** et **Apostoluk**, 2000; **Ferrera** et *al.*, 2004), car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques et permet de concevoir des procédés non polluants et peu coûteux en énergie sachant qu'à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité en vue de la protection de l'environnement (**NogueiraDuarte**, 2005; **TeixeiradaSilva**, 2004).

I.5.4.4.2. Travaux antérieurs sur l'extraction par point de trouble

Kukusamude et *al.*, (2010) ont développé un procédé d'extraction par point de trouble avec micelles mixtes pour l'extraction de quatre antibiotiques de la famille des pénicillines (ampicilline, pénicilline G, oxacilline et cloxacilline) en utilisant le Triton X-114 (TX-114) et le céthyltriméthylammonium (CTAB) comme agent d'extraction micellaire non-ionique et cationique, respectivement. Les quantités d'antibiotiques détectées dans l'extrait varient entre 4 et 30 $ng.mL^{-1}$.

Une tentative d'élimination de l'éosine ,un colorant toxique, présente dans les eaux usées a été faite par **Purkait** et *al.*, (2005) en appliquant une technique d'extraction par point de trouble en mode discontinu en utilisant un tensioactif non ionique, le Triton X-100. La plupart des molécules de colorant ont été solubilisées dans la phase coacervat en laissant une phase diluée en colorant. La procédure permet l'élimination de 87,5 à 100% de l'éosine présente à des concentrations allant jusqu'à 200 ppm.

Une des nouvelles solutions économique et écologique pour l'extraction de l'acide clavulanique a été proposée par **Haga** et *al*., (2013). Il s'agit d'entrainer le partage de cet antibiotique dans un système micellaire à deux phases aqueuses. L'étude a porté sur un système composé seulement par un agent tensio-actif non ionique (C10E4), ainsi que des systèmes mixtes avec l'ajout de tensioactif cationique (CTAB) ou anionique (AOT). D'après les résultats obtenus, le coefficient de partage des systèmes micellaires mixtes est plus important suite aux interactions électrostatiques qui favorisent le partitionnement de l'acide calvulanique, ce qui indique l'efficacité des systèmes micellaires mixtes pour l'élimination de cet antibiotique.

Une tentative a été faite par **Purkait** et *al.*, (2004-b) pour éliminer un colorant toxique (le cango rouge) présent dans des eaux usées par extraction de point de trouble en utilisant le Triton X-100 (TX-100) comme agent tensioactif non ionique. La plupart des molécules de colorant ont pu être solubilisées dans la phase coacervat en laissant une phase diluée libre de colorant. A partir des résultats expérimentaux, on observe que pour une concentration de congo rouge allant jusqu'à 35 ppm, le taux d'élimination atteint 100%. Pour une concentration de colorant supérieure à 555 ppm, l'élimination de 97,5% de colorant a été atteinte.

Une méthode basée sur l'extraction de point de trouble a été développée par**Wang** et *al*., (2006) pour déterminer quatre types d'œstrogènes: estriol (E3), estradiol (E2), l'estrone (E1), et de progestérone (P) dans l'eau. L'agent tensio-actif non ionique Triton

X-114 a été choisi comme solvant d'extraction. Dans les conditions optimales, des facteurs de pré concentration de 99 pour l'E3, 73 pour E2, 152 pour E1 et 86 pour P ont été obtenus. La méthode proposée a été appliquée avec succès pour l'extraction de traces d'oestrogènes présents dans des eaux usées avec de bons taux de récupération allant de 81,2 à 99,5%

El-Abbassi et *al.*, (2014) ont détecté la présence de résidus phénoliques dans les eaux usées en appliquant un procédé d'extraction par point de trouble. Le Triton X-100 a été utilisé comme agent tensio-actif à des concentrations allant de 1 à 10% (p / p). Les résultats obtenus montrent la possibilité d'extraire jusqu'à 66,5% de la teneur en composés phénoliques en un seul étage.

Un procédé d'extraction à deux phases aqueuses développé par **Yang X** et *al.*, (2014) a été appliqué pour l'extraction de trois antibiotiques (tétracycline, oxytétracycline et chloramphenicol) présents en solution aqueuse avec du Na_2EDTA. L'opération consiste à ajouter une quantité d'un liquide ionique en présence d'un tensioactif anionique (sodium dodécyl sulfate). Une fois le système à deux phases aqueuses formé, les antibiotiques sont extraits dans la phase supérieure. Les quantités de tetracycline, d'oxytetracycline et de chloramphenicol extraites par ce procédé étaient respectivement de 5,8; 8,2 et 4,2 µg/Kg**.**

I.5.4.5. Ultrafiltration micellaire renforcée

I.5.4.5.1. Présentation de la méthode

Selon **Exall**, (2013), les membranes de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration sont caractérisées par des pores plus larges que celles de nanofiltration et d'osmose inverse, ce qui empêche la rétention des petites molécules. Une des solutions à ce problème consiste à augmenter la taille effective de ces molécules en les liant à une entité plus grande. Cette approche constitue la base de l'ultrafiltration micellaire renforcée (Figure I.12). Cette technique emploie un agent tensioactif en solution à des concentrations supérieures à sa concentration micellaire critique (CMC), pour assurer la formation des micelles. Ainsi, les contaminants vont se lier aux micelles pour avoir une taille plus importante et seront donc rejetés par la membrane.

L'ultrafiltration micellaire constitue une technique d'épuration efficace et peu coûteuse en énergie pour les effluents aqueux. Le choix de la membrane et des conditions hydrodynamiques d'une part, la sélection de l'agent tensioactif ou du

mélange conduisant aux meilleures propriétés de solubilisation, donc à la rétention maximale des solutés d'autre part, représentent les paramètres critiques du procédé (**Nogueira Duarte**, 2005).

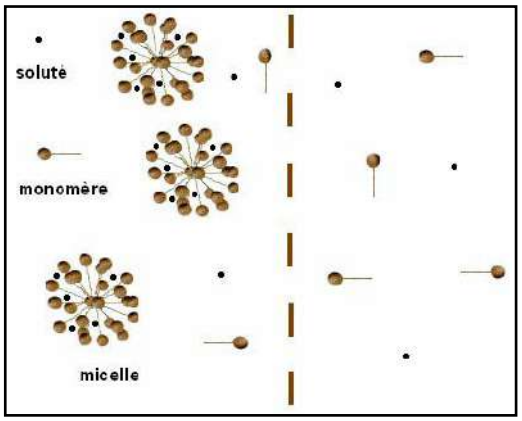


Figure I.12: Schéma du principe de l'ultrafiltration micellaire (**NogueiraDuarte**, 2005).

I.5.4.5.2. Travaux antérieurs sur l'extraction par ultrafiltration micellaire

Purkait et *al*., (2004-a) ont employé le procédé d'ultrafiltration micellaire renforcée en utilisant comme tensioactif, le chlorure de cetylpyridinium, pour éliminer l'éosine à partir d'une solution aqueuse. Le taux de rétention du colorant sans l'emploi du tensio-actif était de 10% seulement. Tandis que sous la même pression de fonctionnement, la rétention augmente jusqu'à 73,4% en utilisant des micelles d'agent tensio-actif.

Afin de développer des procédés améliorés pour l'élimination des traces d'antibiotiques de la famille des sulfamides lors du traitement des eaux usées, **Exall** et *al*., (2013) ont réalisé des expériences d'ultrafiltration micellaire améliorée sur des effluents d'eaux usées synthétiques. Le procédé qui consiste à ajouter l'agent tensioactif cationique (CTAB) à des concentrations micellaires a permit le retrait de 20 à 74% des antibiotiques contre 15 à 20% en employant l'ultrafiltration classique. Des tendances similaires ont été observées pour des échantillons d'effluents réels qui ont été enrichis avec les sulfamides, confirmant ainsi la pertinence des interactions observées entre les sulfamides et le tensioactif.

Plus récemment, **Deriszadeh** et *al*., (2014) ont signalé l'efficacité de l'ultrafiltration micellaire renforcée pour l'élimination des composés organiques solubles dans l'eau en appliquant cette technique pour le traitement d'un milieu aqueux contenant l'agent antiseptique, chlorure de cétylpyridinium en utilisant l'agent tensioactif anionique, acide naphténique.

I.5.5. Influence des paramètres opératoires sur les procédés d'extraction au moyen de tensioactifs

I.5.5.1. Effet de la température

D'après les résultats obtenus par **Huang** et *al*., (2008), la meilleure efficacité d'adsorption du phénol par des réctorites modifiées au moyen de tensioactifs était obtenue à température ambiante. **Jin** et *al.*, (2008), lors de l'étude de l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et orange II) sur des zéolithes modifiées par des tensioactifs, ont déterminé les conditions optimales du procédé qui correspondent à une température de 25°C pour le bleu de méthylène et 35°C pour l'orange II.

Dans leurs étudesvisant à éliminer le bleu de méthylène au moyen du monolithe de charbon modifié par un tensioactif non-ionique et d'un carbone mésoporeux modifié par un tensioactif anionique, **Malekbala** et *al.*, (2014) et **Moradi** et *al.*, (2014) ont montré que l'adsorption était favorablement influencée par l'augmentation de la température. Une augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température a également été observée par **Sureshkumar** et **Namasivayam** (2008), durant l'adsorption de deux colorants (le rouge direct 12B et la rhodamine B) sur la surface de la moelle de coco modifiée par un tensioactif cationique. Il en est de même pour **Lin** et *al*., (2012) qui ont préparé un nouveau adsorbant en modifiant un matériau composite chitosane / zéolite par un agent tensioactif.

Contrairement aux études décrites ci-dessus, d'autres auteurs ont signalé que la température n'a aucun effet sur le procédé d'adsolubilisation. Ceci a été observé durant l'élimination du phénol et du cristal violet par l'alumine modifiée au moyen de l'agent tensioactif anionique SDS (**Adak** et *al.*, 2005; **Adak** et *al.*, 2006).

Purkait et *al.*, (2005) ont rapporté une température optimale de 80°C durant l'élimination de l'éosine par extraction de point de trouble en utilisant un tensioactif non ionique. Selon **Kukusamude** et *al.*, (2010), la température optimale pour l'extraction de quatre pénicillines par point de trouble avec micelles mixtes (cationiques et non-ioniques) est de 40 °C. Dans leur tentative d'élimination du cango rouge présent dans des eaux usées en appliquant une technique d'extraction par point de trouble avec un tensioactif non ionique, **Purkait** et *al.*, (2004-b) ont constaté que la température optimale du procédé passe de 70°C à 85°C lorsque la concentration de l'effluent varie de 35 ppm à 555 ppm.

Après avoir testé plusieurs températures au-dessus de la température de point de trouble de l'agent tensio-actif Triton X-100, **El-Abbassi** et *al.*, (2014) ont constaté que la température optimale pour l'élimination des résidus phénoliques dans les eaux usées par extraction par point de trouble est de 90°C.

I.5.5.2. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'élimination du bleu de méthylène par adsolubilisation au moyen du monolithe de charbon modifié par un tensioactif non-ionique a montré que l'adsorption était favorablement influencée par l'augmentation du pH(**Malekbala** et *al.*, 2014). Pareillement à cette étude, **Moradi** et *al.*, (2014) remarquent aussi que l'efficacité d'adsorption du bleu de méthylène au moyen de la combinaison carbone mésoporeux/SDS augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH de 8 puis diminue sensiblement. Par contre, dans une autre étude surl'adsorption du même effluent sur des zéolithes modifiées par des tensioactifs, **Jin** et *al.*, (2008) ont obtenu un pH optimal de 6,85.

Huang et *al.*, (2008) ont rapporté que la meilleure efficacité d'adsorption du phénol par des rectorites modifiées au moyen de tensioactifs correspond à un pH de 6, alors que **Adak** et *al.*, (2006) ont noté qu'un pH inférieur à 7 favorise l'élimination du même effluent en utilisant l'alumine modifiée par du SDS.

Lin (2011) et *al.*, ont observé, durant l'élimination de l'acide tannique par la combinaison zéolite/tensioactif, que l'augmentation du pH entre 4 et 7 conduit à une augmentation du pourcentage d'élimination jusqu'à pH 7. Dans l'intervalle du pH allant de 7 à 8,5, une diminution du pourcentage est observée.

Sureshkumar et Namasivayam (2008), qui ont testé la capacité d'adsorption de deux colorants par la moelle de coco modifiée par un tensioactif cationique, ont pu atteindre un maximum d'adsorption dans la gamme de pH de 5 à 8 pour le rouge direct et un pH de 7 à 10 pour la rhodamine B. De même, **Adak** et *al.*, (2005) ont rapporté que le maximum d'élimination du cristal violet par adsorption sur l'alumine modifiée par un tensioactif anionique est obtenu dans la gamme du pH allant de 7 à 8.5.

Certains auteurs ont signalé que le maximum d'élimination de certains effluents en utilisant des zéolithes modifiées par des tensioactifs correspond à des pH acides. C'est le cas des acides humiques (**Li** et *al.*, 2011) et du colorant orange II **(Jin** et *al.*, 2008). Selon **Lin** et *al.*, (2012), une variation du pH entre 4 et 12 a abouti à une diminution du

pourcentage d'élimination de l'acide humique par un matériau composite chitosane / zéolite / tensioactif.

En variant le pH du milieu aqueux entre 1 et 6, **Chuo** et *al.*, (2014) ont noté que l'efficacité maximale d'extraction de l'amoxicilline par des micelles inverses mixtes AOT-TWEEN 85 correspondait à un pH de 1,9. **Kukusamude** et *al.*, (2010) ont testé l'effet de la variation du pH dans la gamme 5-10 sur l'extraction de quatre pénicillines par point de trouble avec micelles mixtes. Les résultats indiquent une amélioration significative de l'efficacité du procédé suite à l'augmentation du pH.

L'extraction de la pénicilline G à partir d'une phase aqueuse dans une phase organique contenant des micelles inverses de AOT a été étudiée par **Mohd-Setapar** et *al.*, (2009). En examinant l'effet du pH, les auteurs ont observé une élimination maximale de l'antibiotique à faible pH (pH≈1–2) pour toutes les concentrations de tensioactif testées.

I.5.5.3. Effet du temps de contact

Moradi et *al.*, (2014) ont réalisé des expériences d'adsorption en mode discontinu afin d'éliminer le bleu de méthylène par du carbone mésoporeux modifié avec le tensioactif anionique SDS. Ils ont obtenu un temps de contact optimal de 5h. **Jin** et *al.*, (2008) ont pu éliminer ce même effluent dans un temps de contact plus court (1h) en testant différentes combinaisons zéolithe/tensioactif.

L'étude de la cinétique d'adsorption du cristal violet par la combinaison alumine/SDS réalisée par **Adak** et *al.*, (2005) a montré qu'une heure (1h) de temps d'agitation était suffisante pour atteindre l'équilibre. **Huang** et *al.*, (2008) ont observé que le temps de contact optimal pour l'élimination du phénol au moyen de la rectorite modifiée par trois différents tensioactifs variait entre 100, 60 et 40 min et ce suivant le tensioactif utilisé.

Dans leur étude consacrée à l'extraction de quatre antibiotiques de la famille des pénicillines (ampicilline, pénicilline G, oxacilline et cloxacillin) par point de trouble, **Kukusamude** et *al.*, (2010) ont observé un maximum d'élimination des quatre antibiotiques au bout d'un temps de contact de 5 min. Au-delà de ce temps, la concentration de l'ampicilline et de la pénicilline G dans la phase aqueuse demeure constante alors que celle de l'oxacilline et de cloxacilline continuait à diminuer.

Wang et *al*., (2006) ont adopté un temps de contact de 60 min pour extraire quatre types d'œstrogènes par point de trouble après une étude cinétique qui a donné une augmentation de l'efficacité du procédé durant les premières 20 min suivie d'une légère diminution jusqu'au temps de contact de 30 min puis d'une augmentation vers une valeur maximale au bout de 60 min.

I.5.5.4. Effet de la force ionique

L'effet de l'ajout de sel sur l'adsorption du bleu de méthylène au moyen de monolithe de charbon modifiée par un tensioactif non-ionique a été investigué par **Malekbala** et *al.*, (2014). Les auteurs ont observé que l'adsorption était favorablement influencée par l'ajout de sel. Cette observation a également été notée par **Li** et *al.*, (2011) lors de l'élimination des acides humiques par adsorption sur deux zéolithes modifiées par un tensioactif cationique.

Par contre, **Lin**et *al.,* (2011) ont investigué l'élimination de l'acide tannique en utilisant différentes combinaisons zéolite/tensioactif cationique. Ils constatèrent une légère diminution de la capacité d'adsorption suite à l'augmentation de la force ionique. **Purkait** et *al.*, (2005), qui ont étudié l'élimination de l'éosine par point de trouble en utilisant un tensioactif non ionique, ont rapporté une légère augmentation de l'efficacité d'extraction en ajoutant du NaCl à des concentrations allant de 0,05 à 0,5M.

Lors de l'extraction micellaire inverse de la pénicilline G, **Mohd-Setapar** et *al.*, (2009) ont étudié l'effet de la nature du sel sur l'efficacité du procédé. En testant deux sels différents, les auteurs ont constaté que le $CaCl_2$ contrairement à KCl permet un meilleur passage de l'antibiotique de la phase aqueuse vers la phase micellaire.

L'influence de la concentration en électrolyte durant l'élimination de différents types d'œstrogènes par extraction de point de trouble a été étudiée par **Wang** et *al*., (2006) en ajoutant du Na_2SO_4 dans la gamme de 0 à 0,7 M. Les résultats obtenus montrent l'existence d'un optimum à 0,4 M. De même, **Chuo** et *al.*, (2014) ont utilisé du KCl à des concentrations de 0 à 0,21 M. Ces auteurs ont noté que le maximum d'élimination de l'amoxicilline par micelles inverses correspond à 0,11M de KCl.

I.5.5.5. Effet de la charge en adsorbant

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'élimination des effluents pharmaceutiques liquides par adsolubilisation est favorisée par l'augmentation de la concentration de

l'adsorbant (**Lin** et *al.*, 2012; **Sureshkumar et Namasivayam** 2008). Cependant, **Huang** et *al.*, (2008) ont constaté une augmentation du pourcentage d'élimination par augmentation de la dose d'adsorbant et une diminution de la quantité adsorbée lors du traitement des eaux contaminées par du phénol par de la rectorite organique modifiée par différents tensioactifs.

I.5.5.6. Effet de présence d'espèces ioniques

Adak et *al.*, (2005; 2006) ont testé l'effet de la présence d'autres espèces ioniques sur les performances de l'alumine modifiée par l'agent tensioactif anionique, dodécylsulfate de sodium, pour l'élimination du cristal violet et du phénol. Ils ont constaté que l'efficacité d'élimination croit en présence d'anions et décroit en présence de cations.

I.5.5.7. Effet du tensioactif

Selon **Li** et *al.*, (2011), l'élimination des acides humiques par adsolubilisation sur des zéolites synthétiques modifiées par du hexadecyltriméthylammonium est améliorée en augmentant la quantité du tensioactif incorporée dans le substrat initial. D'autre part, **Zheng** et *al.*, (2013) ont testé l'efficacité de Ca-montmorillonite modifiée par deux tensioactifs pour éliminer le bisphénol A. La comparaison des résultats obtenus pour les deux tensio-actifs montre que les argiles intercalées avec des molécules tensioactives de plus longue chaîne possèdent une plus grande capacité d'adsorption.

En faisant fluctuer la concentration de l'agent tensio-actif Triton X-100 entre 1 à 10% (p / p), **El-Abbassi** et *al.*, (2014) ont constaté que la quantité maximale de résidus phénoliques éliminés en appliquant un procédé d'extraction par point de trouble survient à 10% de Triton X-100. Dans une étude similaire, **Wang** et *al.*, (2006), ont testé des concentrations de Triton X-114 allant de 0,2 à 2% pour extraire quatre types d'œstrogènes par point de trouble. Ces auteurs ont obtenu une concentration optimale en tensioactif de 0,25%.

En utilisant une phase organique contenant des micelles inverses de AOT pour l'extraction de la pénicilline G à partir d'une phase aqueuse, **Mohd-Setapar** et al., (2009) ont observé l'existence d'une limite de concentration en agent tensio-actif au-delà de laquelle la concentration de la pénicilline G transférée dans les micelles inverses est

constante. De ce fait, le transfert de la pénicilline dans les micelles inverses est favorisé à des concentrations modérées d'AOT.

Certains auteurs ont rapporté l'influence de la concentration en agent tensioactif employé durant l'extraction par point de trouble. **Purkait** et *al.*, (2004-b) ont constaté que le rendement d'extraction du cango rouge augmente avec la concentration du tensioactif utilisé (TX-100). Ainsi la concentration en TX-100 permettant l'élimination totale de l'effluent passe de 0,1 à 0,2M lorsque sa concentration passe de 35 ppm à 555 ppm. De même, **Purkait** et *al.*, (2005) ont mentionné que la concentration optimale de Triton X-100 correspondant à une meilleure efficacité d'élimination de l'éosine est de 0,1 M.

Kukusamude et *al.*, (2010) ont procédé au traitement d'un milieu aqueux contaminé par quatre antibiotiques de la famille des pénicillines par un procédé d'extraction par point de trouble avec micelles mixtes en utilisant un tensioactif non-ionique (Triton X-114) et un tensioactif cationique (CTAB). Ils ont constaté que la meilleure extraction survient à une teneur de CTAB et de TX- 114 de 13,5%, et 7% en poids/volume, respectivement.

Dans leur tentative d'extraire l'amoxicilline par des micelles inverses mixtes AOT-TWEEN 85, **Chuo** et *al.*, (2014) ont remarqué que la nature et la concentration du tensioactif affectent significativement le passage de l'antibiotique de la phase aqueuse vers les micelles. Ainsi, les auteurs ont constaté qu'un rapport molaire AOT/TWEEN 85 de 5,5:1 et une concentration totale en tensioactifs de 102,57 g/l permettent une meilleure efficacité durant l'extraction directe de l'antibiotique.

En testant trois différents tensioactifs anioniques (le sodium dodécyl sulfate, le sodium-bis(2-éthylhexyle)sulfosuccinate , et l'oléate de sodium), **Saitoh** et *al.*, (2011) ont confirmé l'influence du type de tensio-actif utilisé lors de traitement des polluants organiques par adsolubilisation. Les résultats obtenus montrent que le SDS est celui qui correspond le mieux au système d'élimination le plus approprié.

I.5.5.8. Effet de la concentration de l'effluent

En étudiant l'extraction micellaire inverse de la pénicilline G présente à des concentrations de 0,5; 5 et 25mM, **Mohd-Setapar** et *al.*, (2012) ont constaté que la quantité maximale d'antibiotique transférée vers la phase micellaire correspond à 25mM.

Purkait et *al.*, (2005), qui ont investigué l'élimination de l'éosine par une technique d'extraction par point de trouble, ont constaté que l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant de 1 à 200 ppm. Par contre, **Lin** et *al.*, (2012), ont observé que l'augmentation de la concentration initiale de l'acide humique augmente considérablement l'efficacité de son élimination par adsolubilisation en utilisant la combinaison chitosane / zéolite / tensioactif.

En utilisant une monolithe de charbon modifiée par un tensioactif non-ionique afin d'éliminer par adsolubilisation le bleu de méthylène, **Malekbala** et *al.*, (2014), ont observé que la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre passe de 95 à 381 mg/g lorsque sa concentration initiale passe de 50 à 400 mg/L. Cependant, cette augmentation de concentration retarde son élimination en augmentant le temps d'équilibre de 660 à 4180 min.

Dans une étude pareille consistant en l'élimination de deux colorants (le rouge direct et la rhodamine) sur la surface de la moelle de coco modifiée par un tensioactif cationique, **Sureshkumar et Namasivayam** (2008) ont noté qu'en variant la concentration des colorants de 20 mg/Là 100 mg/L, la quantité adsorbée augmente de 18,7 mg/g à 66 mg/g pour le rouge direct et de 4,6 mg/g à 13,3 mg/g pour la rhodamine. Le temps d'équilibre quant à lui, augmente de 25 à 100 min et de 40 à 90 min pour le rouge direct et la rhodamine, respectivement.

I.5.6. Modélisation de transfert de masse

Le modèle du double film décrit par le schéma ci-dessous (Figure I.13) constitue le modèle de transfert de masse le plus utilisé dans le cas des systèmes micellaires (**Dovyap** et *al.*, 2006; **Dong** et *al.*, 2009; **Sun** et *al.*, 1999; **Mohd-Setapar** et *al.*, 2012).

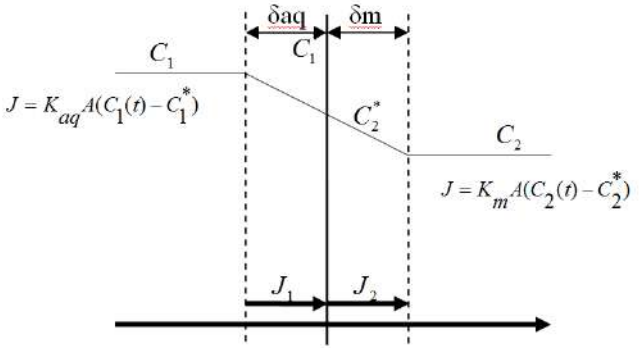


Figure I.13: Profiles de concentration autour de l'interface selon la théorie du double film (**Mohd-Setapar** et *al.*, 2012).

Selon **Dovyap** et *al*. (2006) et **Mohd-Setapar** et *al*., (2012), la séparation d'un soluté présent en milieux aqueux au moyen d'un tensioactif est gouvernée par le transfert des molécules de la phase aqueuse vers la phase micellaire. En effet, les deux phases impliquées dans ce cas sont:

- La phase aqueuse désigné par phase 1, de volume V_1 et de concentration en soluté $C_1(t)$ à un instant donné t;
- La phase micellaire désigné par phase 2, de volume V_2 et de concentration en soluté $C_2(t)$ à un instant donné t;

Au début des expériences d'extraction, tout l'effluent réside dans la phase aqueuse, ainsi, sa concentration dans les deux phases et donnée par $C_1(t) = C_1(0)$ et $C_2(t) = 0$. Le bilan de masse de l'antibiotique dans le système à n'importe quel moment est donné par:

$$V_1 C_1(0) = V_1 C_1(t) + V_2 C_2(t) \tag{I.27}$$

A l'équilibre, les concentrations relatives de l'antibiotique sont données par:

$$C_1^* = mC_2^*$$

Où

m représente le coefficient de partage à l'équilibre supposé d'être constant sous des conditions données.

C_1^* et C_2^* sont les concentrations à l'équilibre dans la phase 1 et 2, respectivement.

Par conséquent, la valeur du coefficient de partage peut être obtenue par:

$$m = \frac{C_1(\infty)}{C_2(\infty)} \tag{I.28}$$

Comme le modèle de double film est utilisé pour décrire le transfert du soluté, la vitesse de transfert de masse s'écrit:

$$J = KA(C_1(t) - C_1^*) \tag{I.29}$$

Où

*K:*le coefficient global de transfert de masse

*A:*l'aire interfaciale totale entre les deux phases

En remplaçant la concentration de la phase 1 à l'interface par: $C_1^* = mC_2(t)$, l'équation (I.29) devient:

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = -KA(C_1(t) - mC_2(t)) \quad \text{(I.30)}$$

Dans cette étude, l'aire interfaciale entre les deux phases est inconnue. Par conséquent, on utilise le coefficient de transfert de masse combiné, *KA*, ayant pour unité m^3/s. Le réarrangement de l'équation (I.27) en termes de $C_2(t)$ donne:

$$C_2(t) = \frac{1}{V_2}\left(V_1 C_1(0) - V_1 C_1(t)\right) \quad \text{(I.31)}$$

Ainsi, la substitution de $C_2(t)$ dans l'équation (I.30) donne, après réarrangement:

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{KA}{V_1}(1 + mV_r)\left[C_1(t) - \left(\frac{mV_r}{1 + mV_r}\right)C_1(0)\right] \quad \text{(I.32)}$$

Où

V_r: rapport des volumes des phases donné par $V_r = V_1/V_2$.

L'intégration de l'équation (I.32) entre l'instant t=0 et l'instant donné t conduit à:

$$C_1(t) = C_0\left((1-\beta)\exp(-\alpha t) + \beta\right) \quad \text{(I.33)}$$

Où

$$\alpha = \frac{KA}{V_1}(1 + mV_r) \quad \text{(I.34)}$$

et

$$\beta = \frac{mV_r}{1 + mV_r} \quad \text{(I.35)}$$

La résistance globale au transfert de masse, représentée par *KA*, peut être décrite par la somme des résistances des deux couches limites, aqueuse et micellaire. Ainsi, le coefficient de transfert de masse globale peut être représenté par:

$$\frac{1}{KA} = \frac{1}{K_{aq}A} + \frac{m}{K_m A} \quad \text{(I.36)}$$

Où

$K_{aq}A$: Coefficient individuel de transfert de masse dans la phase aqueuse.

K_mA:Coefficient individuel de transfert de masse dans la phase micellaire.

Il sera donc possible d'estimer les coefficients de transferts de masse individuels ($k_{aq}A$ et k_mA) en revenant au tracé de $1/KA$ en fonction de m qui doit correspondre à une ligne droite de pente $1/k_mA$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_{aq}A$.

I.6. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

L'histoire des réseaux de neurones artificiels appliqués aux sciences de l'ingénieur est récente (**Chamekh**, 2008). Cette idée est inspirée de l'organisation du cerveau humain et sa capacité de traiter les différents types de problèmes. Le cerveau humain est capable de s'adapter, d'apprendre et de décider même dans les cas imprécis et incertains. Pour ces raisons, beaucoup de chercheurs dans différentes disciplines se sont intéressés à comprendre son principe de fonctionnement pour pouvoir l'appliquer afin de résoudre une variété de problèmes (**Zerrouki**, 2015). Le domaine du génie des procédés n'échappe pas à cette règle (**Ammar**, 2007).

I.6.1. Du neurone biologique au neurone artificiel

Un réseau de neurone artificiel est un modèle de calcul dont l'inspiration originelle était un modèle biologique. Le cerveau humain est composé d'un grand nombre de cellules nerveuses. La cellule nerveuse humaine contient des neurones (Figure I.14).

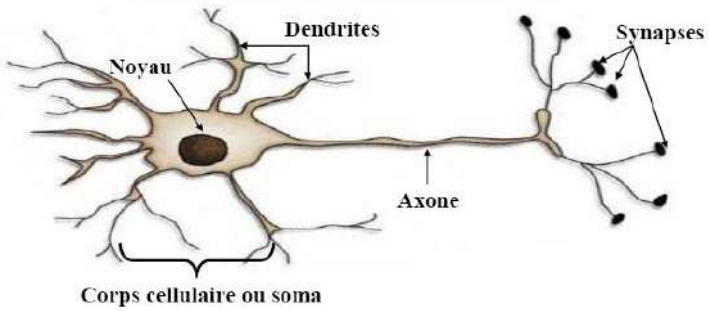


Figure I.14: Schéma d'un neurone biologique (**Gausselin**, 1996).

D'une manière très réductrice, un neurone biologique est une cellule qui se caractérise par:

- ***Le corps cellulaire***, qui contient le noyau de la cellule nerveuse; c'est en cet endroit que prend naissance l'influx nerveux, qui représente l'état d'activité du neurone;
- ***Les dendrites***, ramifications tubulaires courtes formant une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire; ce sont les entrées principales du neurone, qui captent l'information venant d'autres neurones;
- ***L'axone***, longue fibre nerveuse qui se ramifie à son extrémité; c'est la sortie du neurone et le support de l'information vers les autres neurones;
- ***Les synapse***, points de connexions avec les autres neurones, leur rôle est de communiquer l'information, en la pondérant par un *poids synaptique*, à un autre neurone (**Gosselin,** 1996).

Par analogie, le neurone formel est l'unité de traitement de base d'un réseau de neurones. Il doit être capable de:

- Recevoir en entrée différentes informations provenant des neurones environnants;
- Analyser ces informations de manière à envoyer en sortie une réponse;
- Ajuster cette réponse avant de l'envoyer aux neurones suivants (**Djeddou**, 2014)

I.6.2. Modèle mathématique

La figure I.14 montre la structure d'un neurone artificiel. Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées ***'x'*** en provenance de neurones amont. A chacune de ces entrées est associé un poids ***'w'*** représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones avals. A chaque connexion est associé un poids.

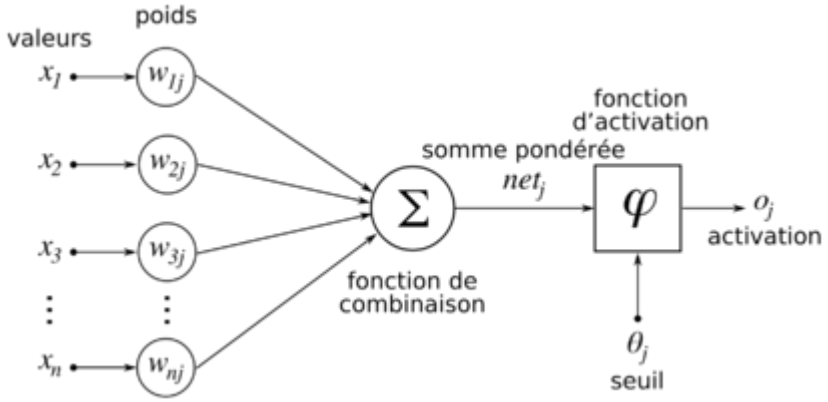


Figure I.14: structure d'un neurone artificiel (**Gosselin,** 1996)

Ce neurone formel est un processeur élémentaire qui réalise une somme pondérée des signaux qui lui parviennent. La valeur de cette sommation est comparée à un seuil ***'θ'*** et la sortie du neurone est une fonction non linéaire du résultat (**Gosselin,** 1996).

$$u = \sum_{j=1}^{n} w_j x_j - \theta \quad \text{(I.37)}$$

$$y = \varphi(u) \quad \text{(I.38)}$$

I.6.3. Architecture des réseaux de neurones

Le réseau de neurones est composé de plusieurs couches dans son architecture comme le montre la figure I.15.

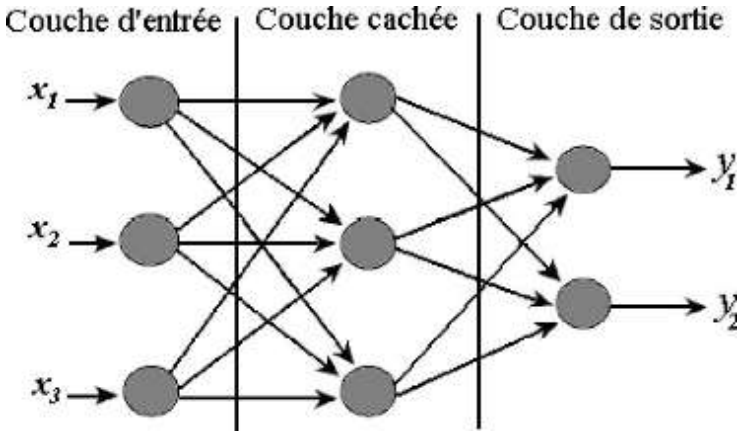


Figure I.15: Architecture d'un réseau de neurones (**Djeddou**, 2015).

La première couche est appelée couche d'entrée, son rôle est limité uniquement de rentrer les données dans le réseau. A cause de ce faible rôle beaucoup d'auteurs ne la comptent pas parmi les couches du réseau. La dernière couche est appelée couche de sortie, elle constitue l'interface entre le réseau et le monde extérieur, elle fournit les résultats du traitement effectués par les autres couches. Entre ces deux couches sont déposées des couches intermédiaires, qu'on appelle couches cachées, elles sont responsables de la transformation du signal. La connexion entre ces couches se fait entre les neurones. Les couches cachées peuvent être présentées par un nombre variable mais le plus souvent par une seule couche comme le montre la figure I.15 (**Zerrouki**, 2015).

La détermination d'une configuration optimale du réseau est l'un des problèmes les plus importants dans la conception d'un RNA. Les paramètres qui doivent être sélectionnés sont:

- Le nombre de couches cachées;
- Le nombre de neurones dans chaque couche cachée;
- Le type de fonction d'activation, qui peut varier dans la même couche (**Djeddou**, 2015).

Dans ce contexte, le logiciel *STATISTICA Réseaux de Neurones Automatisés* utilisé dans notre étude de modélisation neuronale propose les fonctions d'activation de neurones suivantes pour les neurones cachés et les neurones de sortie (Tableau I.9).

Tableau I.9: Fonctions d'activation proposées par le logiciel STATISTICA (**Cao** et *al*., 2016)

Fonction	Définition	Description	Intervalle de définition
Identité	a	L'activation du neurone est transmise directement en sortie	[-∞,+∞]
Sigmoïdale logistique	$\frac{1}{1+e^{-a}}$	Une courbe en "S"	[0,1]
Tangente hyperbolique	$\frac{e^{a}-e^{-a}}{e^{a}+e^{-a}}$	Une courbe sigmoïdale similaire à la fonction logistique. Produit généralement de meilleurs résultats que la fonction logistique en raison de sa symétrie. Idéale pour les perceptrons multicouches, en particulier, pour les couches cachées	[-1,+1]
Exponentielle	e^{-a}	La fonction exponentielle négative	[0,+∞]
Sinus	$\sin(a)$	S'utilise éventuellement si les données sont distribuées radialement. N'est pas utilisé par défaut	[0,1]
Softmax	$\frac{\exp(a_i)}{\sum \exp(a_i)}$	Essentiellement utilisé (mais pas uniquement) pour des tâches de classification. Permet de construire des réseaux de neurones avec plusieurs sorties normalisées ce qui le rend particulièrement adapté à la création de classifications par les réseaux de neurones avec des sorties probabilistes.	[0,1]
Gaussienne	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$	Ce type de fonction d'activation isotropique Gaussienne n'est utilisé que par les unités cachées d'un réseau de neurones RBF également connu sous le nom de fonctions à base radiale. Les paramètres de position (également connus sous le nom de vecteurs de prototypes) et de dispersion sont équivalents aux poids de la couche entrée-cachée d'un réseau de neurones PMC	

I.6.4. Conception d'un réseau de neurones

Les réseaux de neurones réalisent des fonctions non linéaires paramétrées. Leurs mises en oeuvre nécessitent:

A. La détermination des entrées et des sorties pertinentes, c'est à dire les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.

B. La collecte des données nécessaires à l'apprentissage et à la validation du modèle neuronal.

C. La détermination de la structure du réseau:dans le cas du perceptron multicouche il faudra aussi bien choisir le nombre de couches cachées ainsi que le nombre de neurones dans cette couche pour obtenir une approximation satisfaisante.

D. La réalisation de l'apprentissagequi constitue une phase de développement d'un réseau de neurones durant laquelle une modification du comportement du réseau se fait jusqu'à l'obtention d'un comportement désiré. Durant cette phase les poids synaptiques seront optimisés en se basant sur un algorithme et suivant une méthode précise dans le but d'atteindre un résultat satisfaisant par rapport aux exemples présentés en entrée.Plusieurs algorithmes itératifs peuvent être mis en oeuvre, parmi lesquels on note ceux les plus importants:l'algorithme de rétropropagation, la méthode Quasi-Newton et l'algorithme de BFGS.

E. L'évaluation des performances du réseau de neurones: une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal. Cette dernière étape doit permettre d'estimer la qualité du réseau obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra modifier l'architecture du réseau (**Ammar**, 2007; **Zerrouki**, 2015).

I.6.5. Travaux antérieurs

Dans ces dernières années, les réseaux de neurones sont utilisés avec succès dans la plupart des procédés chimiques pour l'estimation de différents paramètres. Cependant, à notre connaissance, peu d'études se sont intéressées à l'utilisation des RNA pour la modélisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques.

Dans une étude récente, **Ghaedi** et *al*., (2016) ont utilisé les réseaux de neurones artificiels pour prédire l'efficacité d'élimination du diurétique *triamtérène* par adsorption sur des nanotubes de carbone mono-paroi (*SWCNT*) et multi-paroi (*MWCNT*) en prenant en considération l'effet de plusieurs variables y compris la température, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale en médicament et le temps de contact. Les résultats ont montré l'applicabilité du modèle de réseaux de neurones artificiels proposé avec un coefficient de détermination de 0,98 et une erreur moyenne quadratique de 0,002 dans le cas des *SWCNT*, et de 0,986 et $5{,}4\times10^{-4}$ pour les *MWCNT.*

Un réseau de neurones à trois couches a été construit par **Kumara** et **Porkodib**, (2009) et testé pour l'analyse de la cinétique d'adsorption de l'agent antiseptique et fongicide*auramine O* sur charbon actif en choisissant comme variables d'entrée: le temps de contact, la concentration initiale en adsorbat, la vitesse d'agitation, la masse du charbon actif, la température et le pH. Les cinétiques prédites par le RNA reproduit fidèlement les résultats des essais expérimentaux avec une erreur moyenne quadratique inférieure à 2%.

Dans un travail réalisé par **Padilha** et *al*., (2015), les courbes de percée de l'adsorption d'un Rhamnolipide sur charbon actif et Amberlite ont été modélisé par RNA. La phase d'apprentissage a été effectuée en variant la vitesse d'écoulement, la hauteur du lit et la concentration de l'antibiotique. Le pourcentage de l'écart absolu moyen était de 10.10% pour les données du charbon actif et de 11,34% pour celles de l'Amberlite.

Oladipo et *al*., (2015) ont modélisé par RNA le pourcentage d'élimination des tétracyclines par adsorption sur des déchets de café revêtues de nanoparticules de Fe_3O_4. La validité du modèle neuronale a été approuvée avec un coefficient de corrélation de 0,991.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les antibiotiques ainsi que leur présence dans les milieux aqueux et leur impact environnemental sont présentées. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité du traitement des eaux usées contenant ces polluants. Aussi, les méthodes de traitement des effluents pharmaceutiques liquides et les travaux publiés dans ce contexte mettant l'accent sur l'adsorption ont été étudiés. Une description générale des tensioactifs et les différentes techniques d'extraction liquide-liquide utilisant des composés tensioactifs ont été

développées tout en donnant une attention particulière aux travaux antérieurs réalisés par différents auteurs dans le domaine du traitement des effluents pharmaceutiques. Enfin, un aperçu sur la technique de modélisation par RNA a été exposé en mettant l'accent sur leur application dans le contexte de ce travail. Cette étude se veut comme une étape préliminaire à la mise au point d'un procédé d'élimination d'une part et qui permettra de justifier le choix des tensioactifs en tant qu'adsorbant comme moyen de traitement des effluents pharmaceutiques liquides d'autre part.

Chapitre II

Procédure expérimentale

II.1. Objectifs

Le présent travail a pour objet d'apporter une contribution à la purification des milieux aqueux contaminés par des antibiotiques au moyen de tensioactifs. A cet effet, nous avons étudié l'efficacité d'un tensioactif commercial (SDS) et d'un biosurfactant (bioammonium)synthétisé localement à base de produits naturels, pour l'élimination des antibiotiques amoxicilline et ampicilline présents à part en milieu aqueux. Pour s'approcher aux milieux aquatiques réelles, l'étude été accomplis par des études sur un milieu complexe contenant les deux antibiotiques amoxicilline et ampicilline simultanément. Les principaux paramètres influençant le rendement du traitement des différents milieux au moyen des deux tensioactifs ont été étudiés, à savoir le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'antibiotique, la concentration du tensioactif, la température, le pH et la présence des sels. Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, on a procédé à une étude de la micellisation des deux tensioactifs ainsi qu'à des études concernant la cinétique, la thermodynamique et l'isotherme d'adsorption en milieu simple et en milieu complexe en utilisant le tensioactif classique et celui biologique. Enfin, et pour mieux prédire le rendement du procédé envisagé, nous avons appliqué un modèle de réseaux de neurones artificiels qui permet d'estimer l'évolution de la capacité d'élimination des effluents en fonction des conditions opératoires mises en jeu.

Dans ce deuxième chapitre, nous listerons l'ensemble des produits chimiques et du matériel employé dans le cadre du travail expérimental réalisé. Nous décrirons ensuite les procédures expérimentales servant à la caractérisation des tensioactifs utilisés ainsi que le protocole de préparation du biosurfactant. Dans une deuxième étape, nous présenterons le procédé proposé pour l'élimination des effluents pharmaceutiques liquides au moyen de tensioactifs, ainsi que les différentes techniques expérimentales adoptées pour l'analyse des antibiotiques et les méthodes de calcul permettant de suivre le procédé de traitement envisagé et d'évaluer son efficacité. Dans une dernière partie, on illustre les étapes concernant l'élaboration d'un modèle neuronal qui était proposé sur la base des résultats expérimentaux obtenus.

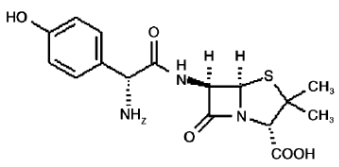
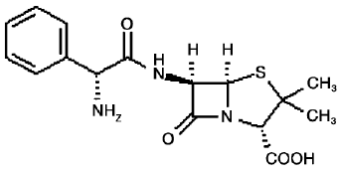
II.2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude ont été stockés à température ambiante et à l'abri de la lumière et utilisés sans purification préalable.

II.2.1. Antibiotiques

Deux antibiotiques, en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline, ont été choisis comme modèle d'effluents pharmaceutiques. Le choix de ces molécules appartenant à la famille des pénicillines et produites au niveau du complexe SAIDAL Antibiotical de Médéa résulte de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale, leur impact environnemental et leur fréquence dans les effluents des industries pharmaceutiques à des concentrations qui peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre. Le tableau II.1 présente les antibiotiques provenant du complexe SAIDAL sous forme de poudres blanches très solubles dans l'eau.

Tableau II.1: Présentation des antibiotiques étudiés

Antibiotique	***Amoxicilline***	***Ampicilline***
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3NaO_5S$	$C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$
Structure		
Masse moléculaire	387,4 g/mole	371.4 g/mole
Solubilité dans l'eau à 20°C	3,5 g/L	10,1 g/L

II.2.2. Tensioactifs

Les tensioactifs commerciaux employés durant notre étude étaient fournis par Sigma Aldrich. Leurs propriétés principales sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Présentation des tensioactifs classiques utilisés

Tensioactif	***Formule chimique***	***Masse moléculaire***	***Nature***
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	288,38 g/mol	Anionique
Cétyltriméthylammonium bromide(CTAB)	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	203,76 g/mol	Cationique
Polysorbate 80 (TWEEN 80)	$C_{32}H_{60}O_{10}$	1310 g/mol	Neutre
Sodium Laureth Sulfate (SLES)	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	262.48 g/mol	Anionique

II.2.3. Solvants et réactifs

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'emploi des produits chimiques listés ci-dessous (tableau II.3).

Tableau II.3: Présentation des solvants et réactifs utilisés

Produit	*Formule chimique*	*Description*	*Fournisseur*
Acétonitrile	CH_3CN	liquide à 99.9% de pureté Grade UV-IR-HPLC-ISOCRATIC	*Panreac*
Acide acétique	CH_3COOH	liquide pur, Grade HPLC	*Fluka*
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	liquide ayant un degré de pureté de 99-100%,	*Riedel-deHaën*
Bromure de potassium	KBr	Poudre blanche à 99 % de pureté	
Hydroxyde de potassium	KOH	cristaux solubles dans l'eau à 98 % de pureté	*Fluka*
Tétraborate de sodium	$Na_2B_4O_7.10\ H_2O$	poudre très solubles dans l'eau à 90 % de pureté	*SharLab*
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	cristaux très solubles dans l'eau à 99.5 % de pureté	*Riedel de Haen*
Chlorure de sodium	NaCl	poudre très solubles dans l'eau à 99 % de pureté	*Sigma Aldrich*
Chlorure d'hydrogène	HCl	Solution standard (0.1 M)	*SharLab*
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solution standard (0.1 M)	*Riedel de Haen*

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée ayant un pH de 6.76 et une conductivité de 8.33µs obtenue à partir d'un distillateur de type NS108.

II.2.4. Standards d'antibiotiques

Les analyses HPLC réalisées nécessitent l'emploi des standards d'antibiotiques présentés dans le tableau II.4. Ces produits sont fournis par SAIDAL Antibiotical de MEDEA sous forme de poudres blanches, peu solubles dans l'eau.

Tableau II.4: Présentation des standards d'antibiotiques utilisés

Standard d'antibiotique	*Formule chimique*	*Masse moléculaire*	*Degré de pureté*	*Référence*
Amoxicilline trihydraté	$C_{16}H_{19}N_3O_5S.3H_2O$	419,4g/mol	85,17 %	12AP197
Ampicilline trihydraté	$C_{16}H_{19}N_3O_4S,3H_2O$	403,5 g/mol	83,21 %	13AP137

II.3. Matériel

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'emploi des appareils suivants:

- Un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU "*UV mini 1240"*. L'analyse a été faite dans des cuves en quartz de largeur 1 cm.
- La mesure et l'ajustement du pH est effectué avec un pH-mètre de type *METROHM* (*827 pH lab*). Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons.
- L'agitation a été assurée par un agitateur magnétique de type *OVAN* model *MCG15*.
- Les masses utilisées ont été pesées à l'aide d'une balance analytique de type *KERN ALS 220-4N* ayant une précision de 0,0001g.
- Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre *HANNA (EC 214-02)* qui affiche directement la conductivité de la solution.
- Un bain ultrason de type *Fisher Scientific (FB 15052)* a été utilisé pour assurer la dissolution des poudres et des cristaux lors de la préparation des différentes solutions, ainsi que pour l'opération de dégazage durant les analyses par HPLC.
- Un büchner est employé pour réaliser la filtration sous vide de la phase mobile. Les filtres utilisés sont de type *SUPELCO* (0,45µm x 4,7mm).
- Les analyses HPLC ont été assuré au moyen d'un chromatographe en phase liquide de type *Shimadzu LC-10A*, composé de:
  - **un détecteur:** modèle *SPD-10AVvp* muni d'une lampe Deutérium ayant un spectre d'absorption allant de 190 à 350 nm.
  - **une pompe:** C'est l'unité dissolvante de la livraison de la HPLC, elle est de type *LC-10 ADVP*, Ce type de pompe maintient et protège facilement les échantillons à analyser contre l'interaction et la contamination.
  - **un dégazeur**: de modèle *DGU-12A*, c'est un dégazeur en ligne qui utilise une membrane de fluoro-éthylène.
  - **une colonne:** de type *VP-ODS* (125 x 4,6 mm), elle comporte la phase stationnaire qui s'agit de la phase inverse C_{18} constituée de molécules hydrophobes greffées sur du gel de silice.
  - **le four de la colonne:** de type *CTO-10 Avp*.

- **une boucle d'injection**: le volume maximum qu'on peut injecter dans cette vanne est de 20 µl, ce qui a nécessité l'usage d'une seringue bien adaptée.
- **des flacons**: Ce sont deux flacons en verre, le premier contient le solvant dans lequel plonge deux filtres reliés aux pompes par des tuyaux et le deuxième sert à recueillir le solvant après purgation.
- **un intégrateur:**c'est le contrôleur du système utilisé désigné sous le nom de *SCL-10Vvp*, il commande directement tous les composants de série VP, son menu d'affichage est simplifié et facile à utiliser. Une interface facultative permet au système HPLC d'être relié à un ordinateur muni d'un logiciel puissant de chromatographie.
- **un logiciel**: Le logiciel *CLASS-VP* est conçu pour piloter les systèmes HPLC Shimadzu de type (*LC-10A*). Il est connecté au contrôleur qui contrôle tous les modules de l'appareil et transmet le chromatogramme au logiciel permettant une meilleure manipulation et analyse du graphe.

II.4. Caractérisation des tensioactifs

II.4.1. Détermination de la CMC des tensioactifs classiques

La majeure partie des applications des tensioactifs repose sur leur capacité à former des micelles. Cette propriété est liée à la concentration micellaire critique (**Chaghi**, 2007). Les CMC du tensioactif anionique (SDS) ainsi que celui cationique (CTAB) ont été déterminées par conductimétrie. Cette méthode, rapide et précise, ne s'applique qu'aux agents de surface ioniques dont les courbes de variation de la conductivité en fonction de la concentration de tensioactif se présentent toutes sous forme de deux droites se coupant à la CMC.

II.4.1.1. CMC des tensioactifs individuels

La méthode consiste à mesurer la conductivité à différentes concentrations de tensioactif en réalisant des dilutions successives de la solution mère de tensioactif. Pour ce faire, on prépare pour chaque tensioactif à part une solution mère de concentration de 0,02M pour le dodécylsulfate de sodium (SDS), et de 0,002M pour le Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Après solubilisation, on prépare, par dilution, quinze solutions filles dans des fioles de 50 ml qu'on va mesurer leurs conductivités.

II.4.1.2. CMC du mélange des tensioactifs

Afin d'étudier l'efficacité du mélange TA anionique/TA cationique, la CMC du tensioactif anionique (SDS) en présence du tensioactif cationique (CTAB) a été déterminée en suivant la variation de la conductivité du mélange en fonction de la concentration en SDS et ceci en présence du CTAB à deux fractions molaires (SDS: CTAB) de (**0,9:0,1)** et (**0,6:0,4**).

II.4.2. Préparation du biosurfactant

La synthèse du biosurfactant a été effectuée sur un milieu fermentatif basé sur la formulation de **Zajic** et *al.,* (1977). Le milieu de culture pour la production des glycolipides comporte les éléments suivants en proportion strictement dépendante de la capacité du bioréacteur batch (g/l): NaCl 2; $MgSO_4.xH_2O$ 0,8; $CaCl_2.2H_2O$ 0,15; $FeCl_3.0,7H_2O$ 0,08; extraits de levure 12 g/L d'eau distillée, du tampon phosphate KH_2P0_4 monobasique comme stimulant de la croissance et stabilisant du pH. Il faut noter que ces produits ont été pesés avec un maximum de précision sous forme anhydre. Ainsi, les éléments traces sont ajoutés en raison de 2,5 ml/L de culture: $ZnSO_4$ 35 mg; $MnSO_4$ 60 mg; $FeSO_4.5H_2O$ 25 mg; $CuSO_4$ 25 mg; $CoCl_2.6H_2O$ 70 mg; H_3BO_3 32 mg; KI 10 mg; et de l'EDTA 180 mg par litre d'eau distillée avec de l'extrait de levure qui contient 10% d'azote. Tous les éléments ont été dissous dans l'eau distillée puis agités pendant au moins 5 min pour bien homogénéiser. Le batch est constitué d'une Erlenmeyer de 250 ml placé dans l'incubateur agitateur pendant 72 h à 37°C et 250 tr/min.

Le milieu ainsi homogénéisé, le pH a été ajusté au moyen d'un pH mètre à 6,0 ± 0,01 avec de la soude 1N ou de l'acide chlorhydrique 1N. Le milieu a été stérilisé pendant 15 minutes à 121ºC à l'autoclave. Après la stérilisation, le milieu est refroidit à l'eau du robinet et le pH mesuré puis ajuster à 7,0 ± 0,01 avant tout ensemencement.

II.4.3. Caractérisation du biosurfactant

II.4.3.1. Détermination de la CMC

La tension superficielle est une grandeur physique qui rend compte de la force qu'exercent les molécules qui se trouvent à la surface séparant deux milieux. En présence d'autres molécules à la surface cette force diminue. La CMC du biosurfactant a été déterminée par méthode tensiométrique, pour cela on a préparé une solution mère de concentration de 300 mg/l, ensuite, on a préparé, par dilution, des solutions filles qu'on a mesuré pour chacune la tension superficielle.

II.4.3.2. Caractérisation du biosurfactant par IR

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques.Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence on observe des variations. Chaque pic est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Le biosurfactant brut obtenu a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à transformer de Fourier de type FTIR 8400 Shimadzu afin d'identifier les différents groupements caractéristiques de la biomolécule. L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes: 300 mg de KBr et 3 mg de biosurfactant finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm-1 à l'aide d'un instrument de type Perkin Elmer lambda 25.

II.5. Etude de l'élimination des antibiotiques

II.5.1. Cas de milieu simple

II.5.1.1. Protocole expérimental

Dans un premier temps, on a procédé à l'étude de la capacité du SDS à éliminer chaque antibiotique à part.

Préalablement à l'application du traitement, une solution synthétique de l'antibiotique en question est préparée, et ce en dissolvant une masse adéquate d'amoxicilline ou d'ampicilline dans un volume d'eau distillée. Ainsi, pour chaque antibiotique une solution de 40 mg/L est préparée.

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée de tensioactif SDS est mise en contact avec 50 ml de solution synthétique d'amoxicilline ou d'ampicilline dans un bécher de 100 ml. La solution est ensuite mise sous agitation à 350 tr/min à 25°C. A des intervalles de temps de 5 min, des échantillons de la solution résiduelle sont pris au moyen d'une seringue pour être ensuite analysés. Cette suivie cinétique est arrêtée après un certain temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

II.5.1.2. Méthode d'analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

La méthode d'analyse retenue pour la quantification de la concentration de l'antibiotique dans la solution est la spectrophotométrie UV-Visible.

II.5.1.2.1. Principe de la méthode

La spectroscopie UV-Visible est basée sur la mesure de l'intensité d'absorption ou d'émission d'un rayonnement électromagnétique par les espèces à doser mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm-1400 nm).

Le principe est qu'un échantillon de la solution d'antibiotique à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé, Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime:

$$A = log\ (I_0/I\ ) = \varepsilon C l \qquad \text{(II.1)}$$

Avec:

A: absorbance,

I: intensité du faisceau émergent,

I_0: intensité du faisceau incident

ε: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

C: concentration massique du composé dosé (g/l)

l: épaisseur de la cuve (cm).

II.5.1.2.2. Elaboration des spectres électroniques

L'amoxicilline sodique et l'ampicilline sodique sont deux antibiotiques facilement solubles dans l'eau. Pour chacun d'eux, une solution de 200 mg/l a été préparée en dissolvant 20 mg de poudre d'antibiotique dans 100 ml d'eau distillée.

Les solutions préparées étant incolores, leurs absorbances ont été déterminées dans un intervalle de longueur d'onde allant de 190 à 300 nm.

II.5.1.2.3. Elaboration des courbes d'étalonnage

La détermination de la concentration des deux antibiotiques en fonction du temps, nécessite l'élaboration d'une courbe d'étalonnage [DO = f(C)].

Dix dilutions ont été préparées à partir de la solution mère de 200mg/l pour obtenir des solutions qui ont des concentrations connues, l'absorbancecorrespondante à chaque

concentration a été mesurée pour chacune d'eux par le spectrophotomètre UV-visible, en fixant la longueur d'onde au maximum d'absorption déjà obtenu.

II.5.2. Cas de milieu complexe

Cette partie consacrée au traitement de milieu complexe contenant les deux effluents simultanément a été réalisée au niveau du laboratoire de contrôle de qualité du complexe SAIDAL Antibiotical Médéa.

II.5.2.1. Protocole expérimental

La méthode retenue pour l'étude de l'élimination des deux antibiotiques, présents simultanément en milieu aqueux, au moyen du tensioactif comporte les étapes suivantes:

- Une solution d'antibiotiques de concentration bien connue **(C_0)** est préparée par dissolution d'une quantité de poudre d'antibiotiques dans de l'eau distillée. Un échantillon désigné par *standard* **(STD)** est soumis à une analyse par HPLC.
- Un volume de 10 ml de la solution d'antibiotiques à traiter est mis en contact avec une quantité de tensioactif correspondant à une concentration bien déterminée (C_{SDS}) dans un bécher de 100 ml.
- Le mélange est mis dans un bain ultrason pour assurer une meilleure dissolution.
- Le milieu est soumis à agitation sur un agitateur magnétique à une vitesse connue pour un temps de contact donné au bout duquel il y aura formation de deux phases: une phase constituée par la mousse formée par le SDS et chargée par les antibiotiques et une phase résiduelle contenant la quantité restante des antibiotiques qui n'a pas été captée par le tensioactif.
- un échantillon de la solution résiduelle est pris au moyen d'une seringue, filtré sur un filtre à seringue puis faite passer au chromatographe HPLC pour être analysé.

Les étapes du protocole expérimental ci-dessus sont appliquées en remplaçant le SDS par le biosurfactant Bioammonium.

II.5.2.2. Méthode d'analyse par chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide à haute performance était la technique d'analyse utilisée pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration des effluents lors du

procédé d'adsorption envisagé. En effet, des échantillons de solution résiduelle sont prélevés et analysés par HPLC, ce qui permet la mesure de la concentration de l'amoxicilline et l'ampicilline sur la base de l'aire du pic chromatographique correspondant à chaque antibiotique.

II.5.2.2.1. Principe de la méthode

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène et une méthode d'analyse très performante. Cette technique présente un champ d'application vaste où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser de façon précise une grande variété de composés présents dans une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace à travers la phase stationnaire. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ils seront plus ou moins retenus par la phase stationnaire et sortirons plus ou moins vite et l'un après les autres de la colonne (**Dirany**, 2010).

II.5.2.2.2. Préparation des standards

La quantification du titre des deux antibiotiques en solution se fait par rapport au standard correspondant à chacun d'eux. Ainsi, on prépare, pour chaque antibiotique, une solution de standard (ampicilline trihydratée et amoxicilline trihydratée) en dissolvant une quantité précise de standard dans de l'eau distillée de telle manière à obtenir une solution ayant le même titre que la solution d'antibiotique traitée ($\mathbf{C_0}$).

II.5.2.2.3. Détermination des conditions d'analyses optimales

Une bonne séparation en chromatographie liquide implique que:

- les divers constituants du mélange soient retenus dans la colonne, donc présentent une affinité suffisante pour la phase stationnaire;
- les différents pics soient bien séparés, ce qui dépend de deux facteurs: la distance séparant les sommets des deux pics et leur largeur;
- l'analyse soit aussi rapide que possible.

A cet égard, avant d'entamer les essais de traitement de notre milieu complexe constitué par les deux antibiotiques, il était nécessaire d'optimiser certains conditions d'analyse HPLC afin d'améliorer la qualité de séparation en assurant une meilleure résolution dans le temps le plus court. Les paramètres étudiés sont:

- La composition de la phase mobile.
- Le débit de la phase mobile.
- Le pH de la phase mobile.

A. Optimisation de la composition de la phase mobile

Pour l'optimisation de ce paramètre, cinq essais ont été effectués. Pour ce faire, nous avons opté pour une chromatographie à polarité de phase inverses, deux types de phases mobiles ont été testés: un mélange "Acétonitrile (ACN) / Eau" ou un mélange "Acétonitrile (ACN) / Eau / Acide acétique".

Le reste des paramètres d'analyse HPLC ont été fixés comme suit:

- Longueur d'onde: 230 nm
- Débit: 1.5 ml /mn
- Volume injecté: 20 µl
- Température de travail: 25°C

B. Choix du débit de la phase mobile

Afin d'évaluer l'influence du débit de la phase mobile sur les temps de rétention des deux antibiotiques, les trois débits de 0,5; 1 et 1,5 ml/min ont été testés.

C. Choix du pH de la phase mobile

Le pH de la phase mobile est un paramètre important dans l'analyse chromatographique. Sa valeur doit être entre 2 et 7,5 afin de ne pas altérer le greffage de la colonne. Pour ce faire, on a testé trois valeurs de pH comprises entre 3 et 5,3.

II.5.2.2.4. Préparation de la phase mobile

Après avoir déterminé la composition et le pH de la phase mobile permettant une meilleure séparation, on a procédé à la préparation de la phase mobile. Ainsi, 10 ml d'acétonitrile est ajouté à 90 ml de la solution tampon préparée par la dissolution de 13.6 g de KH_2PO_4 dans 1000 ml d'eau distillée, ce tampon est une solution aqueuse de

dihydrogénophosphate de potassium 0,1 M, dont le rôle est d'éviter que les pics présentent des trainées importantes. L'ajustement du pH a été effectué au moyen d'un pH mètre, en utilisant une solution aqueuse de KOH (45%) sous agitation jusqu'à avoir un pH égal à 5. Il est impératif de passer la phase mobile dans le dispositif de filtration en utilisant des filtres de 0,45 µm puis dans le bain à ultrason afin d'éviter la présence du gaz dans la phase mobile.

II.5.2.2.5. Calcul du titre en HPLC

L'exploitation des chromatogrammes de l'échantillon initial de concentration connue **(C_0)** et celui résiduel de concentration à déterminer **(C_e)** permet de quantifier le pourcentage des antibiotiques capté par le tensioactif **(R)** et par la suite la concentration résiduelle à l'équilibre **(C_e).**

L'évaluation de ces paramètres se fait en déterminant le titre de la solution initiale et celle à l'équilibre par rapport à une référence désignée par *standard.* Il s'agit de l'amoxicilline trihydratée pour la quantification de l'amoxicilline et de l'ampicilline trihydratée pour la quantification de l'ampicilline.

La procédure de calcul utilisée est la suivante:

- Détermination du titre de la solution initiale (T_0):

$$T_0 = \frac{A_0}{A_{std}} \times \frac{C_{std}}{C_0} \times p \quad \text{(II.2)}$$

- Détermination du titre de la solution à l'équilibre (T_e):

$$T_e = \frac{A_e}{A_{std}} \times \frac{C_{std}}{C_0} \times p \quad \text{(II.3)}$$

- Détermination du pourcentage d'antibiotique éliminé:

$$R = T_0 - T_e \quad \text{(II.4)}$$

- Détermination de la concentration résiduelle (C_e):

$$C_e = C_0 - \frac{C_0 R}{100} \quad \text{(II.5)}$$

Où

T_0: Titre de la solution initiale en %.

T_e: Titre de la solution à l'équilibre en %.

C_{std}: concentration du standard en mg/ml.

C_0: concentration de la solution initiale en mg/ml.

A_0: l'aire du pic correspondant à la solution initiale.

A_e: l'aire du pic correspondant à la solution à l'équilibre.

A_{std}: l'air du pic correspondant au standard.

p: pureté du standard en %.

Les aires des deux standards (Amoxicilline trihydratée et Amplicilline trihydratée) désignées par A_{std} ont été déterminées en injectant une solution de chacun d'eux à une concentration bien déterminée C_{std}.

II.6. Etude cinétique

Pour bien expliquer la performance du tensioactif lors du procédé envisagé, on fait appel à son pouvoir d'élimination face aux antibiotiques. L'efficacité se mesure par le pourcentage de soluté initialement dissous retenu par le tensioactif.

Le pourcentage d'élimination de l'antibiotique (R) et la quantité d'antibiotique retenue à l'équilibre par gramme de tensioactif (Q_e) ont été calculés par différence en utilisant les équations suivantes:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad \text{(II.6)}$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{TA}} \times V \qquad \text{(II.7)}$$

Où

C_0 et C_e sont les concentrations initiales et à l'équilibre de l'antibiotique en solution (mg/L)

V est le volume de la solution (L)

m_{TA} est la masse du tensioactif (g)

Pour les études cinétiques, la quantité d'antibiotique adsorbée à un temps t est déterminée par la formule suivante:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \qquad \text{(II.8)}$$

OùC_t est la concentration au temps t de l'antibiotique en solution (mg/L).

II.7. Etude des isothermes d'adsorption

La courbe des isothermes d'adsorption est:

$$(\boldsymbol{Qe}\ (\boldsymbol{mg/g}) = \ \boldsymbol{f}(\boldsymbol{Ce}\ (\mathbf{g/l}))$$

L'organigramme ci-dessous (Figure II.1) montre les différentes étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

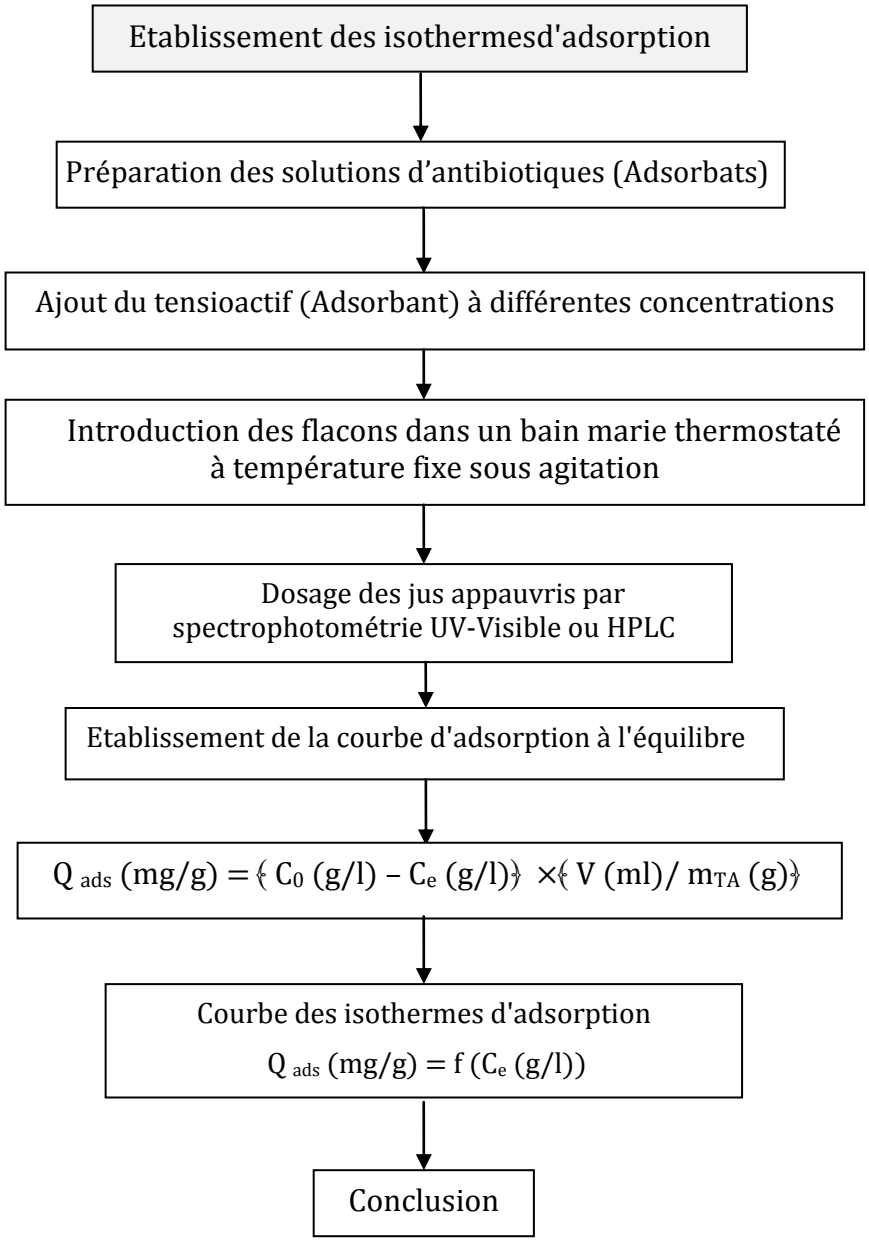


Figure II.1: Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption

II.8. Étude del'influence des paramètres pertinents sur l'élimination des antibiotiques

Le procédé proposé pour l'élimination des antibiotiques au moyen de tensioactifs, fait intervenir un certain nombre de paramètres physico-chimiques dont l'optimisation

régit l'efficacité de l'élimination. Parmi ces paramètres, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration en effluent, la concentration en tensioactif, la température, le pH, et l'effet de sels.

L'étude paramétrique a été réalisée lors du traitement des milieux simples et complexe au moyen des différents tensioactifs étudiés en faisant varier un seul paramètre à chaque fois tout en maintenant les autres constants. Lorsque l'équilibre est atteint, on effectue des prélèvements qui seront analysés par UV-Visible en cas du milieu simple et par HPLC en cas du milieu complexe. Les concentrations résiduelles ont été déterminées puis exploitées pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de chaque paramètre.

II.8.1. Détermination du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique entre adsorbant-adsorbat soit atteint, on mesure la quantité d'antibiotique adsorbée en fonction du temps. Une solution d'antibiotique à une concentration initiale de 0,04 mg/L est mise en contact avec une quantité de tensioactif correspondant à deux fois sa CMC, à savoir 5 g/L en cas du SDS et 0,05 g/L en cas du biosurfactant, sous une agitation de 350 tours/min et une température de 20°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de 5 min, puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans le cas des milieux simples et par HPLC en cas du milieu complexe.

II.8.2. Influence de la vitesse d'agitation

L'optimisation de la vitesse d'agitation lors de l'élimination des antibiotiques contenus dans une solution aqueuse, consiste à déterminer expérimentalement celle qui après l'équilibre, permet l'adsorption d'une plus grande quantité d'effluent. Les vitesses d'agitation utilisées dans ce travail sont: 150; 250; 350; 450 et 550 tr/min. Les valeurs des autres paramètres influençant l'adsorption sont les mêmes que celles utilisées lors de la mesure du temps d'équilibre.

II.8.3. Influence de la température

Pour mieux comprendre le comportement des antibiotiques en contact avec les tensioactifs à différentes températures, nous avons effectué la même expérience de la détermination du temps de contact pour les températures suivantes: 15, 20, 25, 30, 35,

et 40°C. Le traitement a été appliqué à des solutions d'antibiotiques placées dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante.

II.8.4. Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur le procédé proposé pour le traitement des eaux contaminées par des antibiotiques, nous avons procédé à la détermination de la capacité d'adsorption de chacun des tensioactif étudiés à différentes valeurs de pH. Pour ce faire, nous avons ajusté le pH des solutions d'antibiotiques de concentration initiale de l'ordre de 0,04 g/L en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Ainsi, l'effet de pH sur la cinétique de la rétention a été étudié pour les valeurs de pH variant entre 2et9. La vitesse d'agitation est maintenue à 350 trs/min, la température à 20°C, et le tensioactif est ajouté à des quantités qui correspondent à une concentration de 5g/L en cas du SDS et de 0,05g/L pour le biosurfactant.

II.8.5. Influence de la concentration initiale en effluent

Dans le but d'examiner l'influence de la concentration initiale en effluent sur son élimination, le comportement des différents tensioactifs vis-à-vis de l'amoxicilline et de l'ampicilline lorsque leurs concentrations initiales prennent des valeurs de 1 à 100 mg/l, a été examiné. En gardant les valeurs des autres paramètres cités auparavant.

II.8.6. Influence de la concentration du tensioactif

Afin d'optimiser la quantité de tensioactif nécessaire pour l'élimination des antibiotiques, l'étude a été effectuée, pour chacun des tensioactifs étudiés, en utilisant des masses croissantes de tensioactif de telle sorte à avoir des concentrations allant de 1 à 10g/L pour le SDS et de 0,01 à 0,05 à pour le biosurfactant. Le mélange est à chaque fois agité à 350 trs/min sous température ambiante et pH neutre.

II.8.7. Influence de la présence de sels

L'effet de l'ajout de sels au milieu contenant les effluents à éliminer a été étudié en utilisant différents sels. Les expériences ont été menées à température ambiante, au pH de la solution, à 350 trs/min, une concentration initiale d'antibiotique de 40 mg/L en ajoutant le tensioactif à 5g/L ou le biosurfactant à 0,05g/L. Les sels testés sont: NaCl, Na_2CO_3 et $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

II.9. Modélisation des résultats expérimentaux

II.9.1. Modélisation physique

Afin de caractériser le phénomène d'adsorption du système antibiotique/tensioactif, une étude de modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été effectuée sur la base des modèles physiques présentés dans le chapitre I. L'application des différents modèles sur les résultats expérimentaux permet de tirer le modèle le plus adapté pour chacun des milieux, simples et complexes, et des tensioactifs étudiés. Du même, une tentative de modélisation de transfert de masse a été réalisée en appliquant la théorie de double film. La détermination des modèles représentatifs ainsi que leurs paramètres permet une meilleure interprétation du phénomène mis en jeu.

II.9.2. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

Dans cette partie, un réseau de neurones artificiel est synthétisé pour prédire la capacité d'adsorption des antibiotiques au moyen des tensioactifs en utilisant comme outil de conception le logiciel STATISTICA v. 8.0 (StatSoft, Inc.).

II.9.2.1. Sélection des entrées/sorties du système

L'ensemble des résultats issus de l'étude paramétrique réalisée auparavant sur les différents systèmes étudiés a été exploité pour la création d'une base de données qui servira à la réalisation de la modélisation neuronale.

Le système possède une seule variable de sortie qui est la capacité d'adsorption (Q) et fait appel à huit variables d'entrée qui sont:

- le temps de contact;
- la vitesse d'agitation;
- la concentration en antibiotique;
- la concentration du tensioactif;
- la température;
- le pH;
- le nom de l'antibiotique (Amoxicilline ou Ampicilline);
- la nature du tensioactif (SDS ou Biosurfactant);

II.9.2.2. Partage de la base de données

Avant de commencer la construction du modèle, l'ensemble de données a été divisé en trois sous-ensembles permettant de réaliser les trois phases: apprentissage, test, et validation. Étant donné que certains auteurs suggèrent que les données d'apprentissage

devrait être <75-85% de l'ensemble total de données (**Toropova** et *al*., 2011), la répartition suivante a été choisie: 80% des données sont utilisées pour l'apprentissage; 10% pour tester le réseau de neurones et 10% pour le valider comme le montre le tableau II.5.

Tableau II.5: Partage de la base de données

	Apprentissage	***Test***	***Validation***	***Total***
Nombre de données	692	86	86	864

II.9.2.3. Calcul des erreurs

La qualité du modèle est évaluée en examinant les paramètres statistiques suivants (**Hong** et *al*., 2007; **Khaouane** et *al*, 2013): le coefficient de corrélation (R), l'erreur quadratique moyenne (REQM), l'erreur standard de prédiction (ESP). Ces paramètres statistiques sont calculés en utilisant les formules suivantes:

$$R = \frac{\sum_{k=1}^{N}(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp})(y_{pred} - \bar{y}_{pred})}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N}(y_{\exp} - \bar{y}_{\exp})^2 \sum_{k=1}^{N}(y_{pred} - \bar{y}_{pred})^2}} \quad \text{(II.9)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N}\left(\sum_{k=1}^{n}(y_{\exp} - y_{pred})^2\right)} \quad \text{(II.10)}$$

$$ESP(\%) = \frac{REQM}{\bar{y}_{\exp}} \times 100 \quad \text{(II.11)}$$

Où

N est le nombre des expériences

$y_{exp}\ et\ y_{pred}$ représentent la capacité d'adsorption mesurée et prédite, respectivement.

$\bar{y}_{exp}\ et\ \bar{y}_{pred}$ représentent les valeurs moyennes des capacités d'adsorptions mesurées et prédites, respectivement.

En plus de ces paramètres classiques utilisés habituellement pour juger la qualité d'ajustement, des études récentes (**Hamadache** et *al*., 2016) ont indiqué que la validation interne est considérée comme nécessaire pour qualifier le modèle. Pour cela, nous avons calculé le coefficient de la leave-one-out cross-validation (Q^2_{LOO}) pour

évaluer la capacité prédictive interne du modèle développé. Ce paramètre peut être calculé en revenant à l'équation suivante:

$$Q_{LOO}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{apprentissage} \left(y_{\exp} - y_{pred}\right)^2}{\sum_{i=1}^{apprentissage} \left(y_{\exp} - \bar{y}\right)^2} \quad \text{(II.12)}$$

Où

y_{exp} , y_{pred} et $\bar{y}$représentent la capacité d'adsorption mesurée, prédite et moyenne des échantillons utilisés durant la phase d'apprentissage.

Une valeur de $Q_{LOO}^2 > 0{,}5$ est considérée comme satisfaisante, alors qu'une valeur $Q_{LOO}^2 < 0.9$ est jugée excellente (39).

En outre, la validation externe est une méthode de validation importante et nécessaire utilisé pour déterminer à la fois la généralisation et la véritable capacité prédictive du modèle ANN, en divisant l'ensemble de données disponibles en un ensemble d'apprentissage un deux autres ensembles externes de prédiction et de validation. La capacité prédictive externe du modèle développé a été évaluée au moyen des paramètres suivants:

$$Q_{ext-test}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{test} \left(y_{\exp} - y_{pred}\right)^2}{\sum_{i=1}^{test} \left(y_{\exp} - \bar{y}_{app}\right)^2} \quad \text{(II.13)}$$

$$Q_{ext-val}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{val} \left(y_{\exp} - y_{pred}\right)^2}{\sum_{i=1}^{val} \left(y_{\exp} - \bar{y}_{app}\right)^2} \quad \text{(II.14)}$$

II.10. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de souligner les principaux objectifs du travail qui sera réalisé, d'exposer les différents produits et matériels utilisés, ainsi que de détailler les techniques incluses dans la démarche expérimentale et celle de la modélisation tout en présentant les formules mathématiques permettant le calcul des paramètres évalués dans l'étude présentée dans les deux chapitres suivants.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus lors des essais d'élimination des effluents pharmaceutiques liquides au moyen de tensioactifs. Notre choix s'est porté sur deux antibiotiques, en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline qui constituent un modèle des principaux rejets polluants du complexe SAIDAL Antibiotical de Médéa. En plus des agents tensioactifs classiques utilisés durant cette étudeet principalement le tensioactif anionique sodium dodécyl sulfate, l'étude a été accomplie par la préparation d'un biosurfactant afin de l'utiliser comme moyen de traitement.

Avant d'entamer l'étude proprement dite de l'élimination des polluants pharmaceutiques, on commence par l'étude des propriétés de micellisation des tensioactifs. Suite à cela, on procèdera à l'étude de l'efficacité des tensioactifs choisis pour le traitement des effluents simples constitués par chacun des antibiotiques à part ainsi que ceux complexes comprenant les deux antibiotiques simultanément et ce tout en examinant à chaque fois l'influence des différents paramètres affectant le procédé envisagé.

III.2. Caractérisation des tensioactifs

III.2.1. Détermination des concentrations micellaires critiques

III.2.1.1. CMC du SDS

La variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif anionique SDS en solution est donnée sur la figure III.1 ci-dessous.

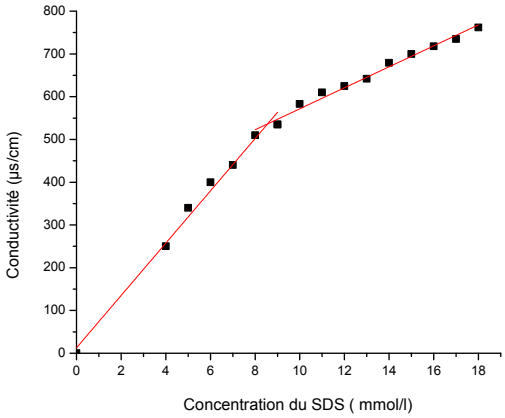


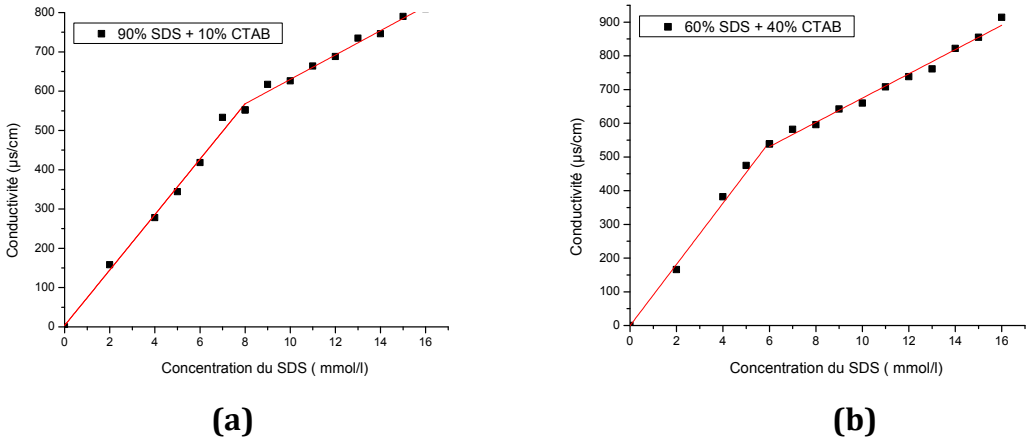
Figure III.1: Variation de la conductivité du SDSen fonction de sa concentration à 25 °C.

Ainsi, on observe que la conductivité des solutions du SDS augmente avec sa concentration. Cependant, on observe deux phases de variations linéaires avec changement de pente. Cela est dû au fait que les premiers agrégats micellaires commencent à se former spontanément à partir d'une certaine concentration: la concentration micellaire critique (CMC). En effet, lorsque l'on se trouve en dessous de la valeur de la CMC, les molécules monomériques du tensioactif influencent directement la conductivité alors que cette dernière augmente d'une manière moins importante au dela de la CMC du fait que les micelles sont des transporteurs de charge moins efficaces que le même nombre de monomères totalement dissociés, ce qui explique la diminution de la pente.

Le graphisme de la figure III.1 permet de déterminer la concentration micellaire critique propre au tensioactif étudié grâce au point de rupture des deux droites. Ainsi, on estime la CMC du SDS à 8,7 mmol/l. Cette valeur est incluse dans le domaine ~~de~~ [8,14 - 9,26mM] qui regroupe les CMC obtenues par différents auteurs utilisant la méthode conductimétrique et cité par **Zdziennicka** et *al* (2012).

III.2.1.2. CMC du SDS en présence d'untensioactif cationique

La CMC du tensioactif anionique (SDS) en présence du tensioactif cationique (CTAB) a été déterminée par variation de la conductivité du mélange en fonction de la concentration en SDS en présence du CTAB à deux fractions molaires (SDS: CTAB) de (**0,9:0,1)** et (**0,6:0,4**). Les résultats sont présentés sur la figure **III.2**.



(a) **(b)**

Figure III.2: Variation de la conductivité en fonction de la concentration en SDS en présence du CTAB à différentes fractions molaires (SDS: CTAB): 0,9/0,1 **(a)** et 0,6/0,4 **(b)**

La méthode graphique a permis la détermination de la CMC du SDS en présence du CTAB, qui est de **8,1 mmol/l** pour un rapport molaire (SDS: CTAB) de (0,9: 0,1) et de **6mmol/l** lorsque le tensioactif cationique est ajouté à un rapport de (0,6: 0,4). On constate que le tensioactif cationique conduit à la diminution de la CMC du tensioactif anionique pure en facilitant sa micellisation.

III.2.1.3. CMC du biosurfactant

La CMC du biosurfactant utilisé au cours de cette étude a été déterminée par tensiométrie. Ainsi, la figure III.3 illustre la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant en solution.

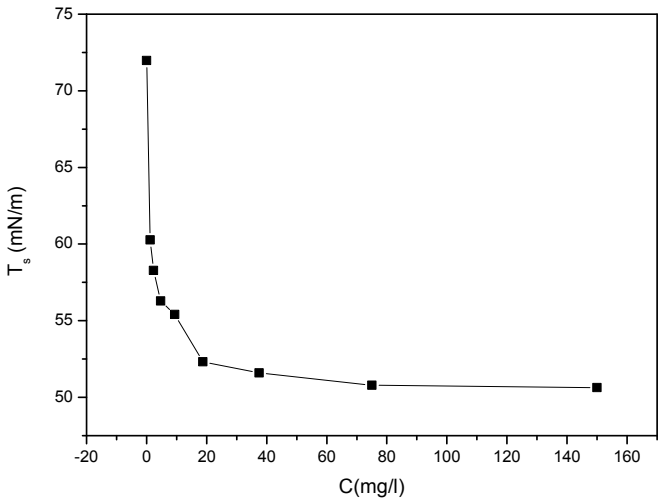


Figure III.3: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant.

D'après la figure III.3, on constate que la tension de surface décroit avec la concentration en biosurfactant. Cette diminution devient de moins enmoins importante jusqu'à avoir un certain palier. En effet, comme tout tensioactif, quand on ajoute du biosurfactant à une solution aqueuse, il va se déposer à la surface avec ses têtes hydrophiles en contact avec l'eau et les queues hydrophobes apolaires à l'air libre pour minimiser les interactions défavorables entre ces dernières et la phase aqueuse polaire. Une fois que toute la surface est recouverte detensioactif, les molécules de tensioactif ne peuvent plus s'y mettre et la seule façon d'empêcher les queues apolaires d'entrer en contact avec la phase aqueuse est que ces dernières s'agglutinent pour former des micelles, ce qui correspond à une CMC de 24 mg/l.

III.2.2. Caractérisation structurale du biosurfactant par infrarouge

L'analyse infrarouge réalisée nous a permis dedéterminer la présence de groupements fonctionnelsreprésentés ci-dessous (Figure III.4).

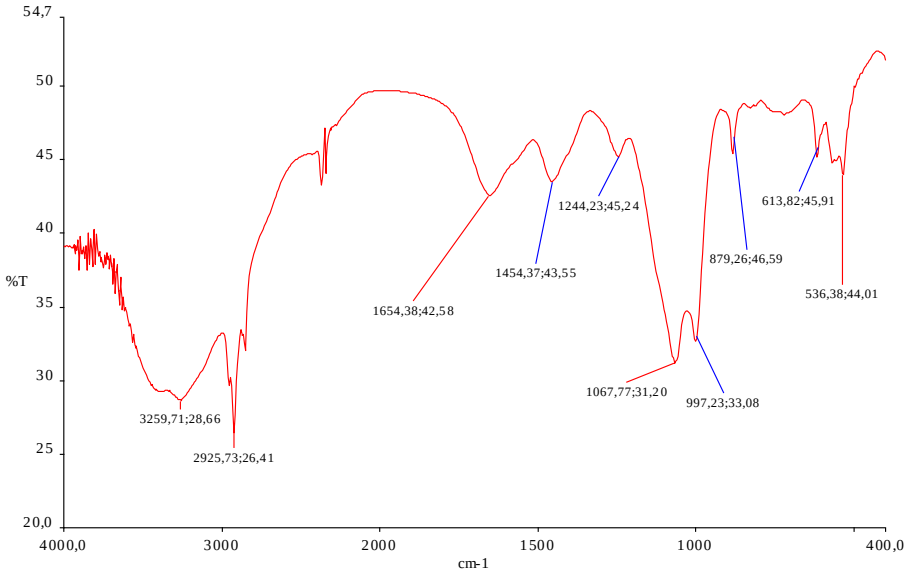


Figure III.4: Spectre infra-rouge du biosurfactant

Le spectre obtenu se caractérise par deux régions avec deux pics d'absorbance maximale caractéristiques des groupements fonctionnels. La première région comporte un pic d'une forte intensité qui porte deux amplitudes à la fois. La première vers 3420 cm^{-1} (bande – OH alcool, caractéristique typique des polysaccharides) et la seconde vers 3277,17 cm^{-1} (bande – OH caractéristique des acides carboxyliques). Cette bande constitue une vibration d'élongation du groupe O – H des dimères d'acides carboxyliques avec une absorption large de la liaison O – H compris entre 3300 et 2500 cm^{-1}. La deuxième région, quant à elle, présente un pic étroit de forte intensité qui absorbe vers 1105 cm^{-1}. De plus, la bande caractéristique des acides carboxyliques se distingue aisément de celle de l'alcool par une absorbance moindre et d'aspect élargi couvrant les bandes C – H au contraire de celle de l'alcool, qui est symétrique à 3420 cm^{-1} et 1105 cm^{-1}. Outre ces bandes, le spectre présente deux autres bandes avec un nombre d'onde de 2862,46 cm^{-1} et 2926,11cm^{-1} (bandes caractéristiques de CH de type CH_2 – CH_3 des chaines hydrocarbonées). Par ailleurs, d'autres bandes à 1647,26 cm^{-1} (caractéristiques des groupements C = O des esters) età 1454,38 cm^{-1} (caractéristiques des groupes C – H asymétriques des CH_3) sont relevées. Les bandes étendues C–O absorbants vers 1105,25 et jusqu'à 1384,94 cm^{-1} caractérisent la présence des liaisons entre les atomes de carbone et les groupes hydroxydes de la structure chimique du

Rhamnose. Le maximum d'absorption est observé à 3466,24 cm^{-1} et 3424,60 cm^{-1} respectivement pour les groupements – OH, alors que les bandes à881,50 cm^{-1} et 698,25 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements CH_2 du cycle *Rhamnose.* Ainsi, lesbandes obtenues pour ce spectre sont conformes aux caractéristiques d'un *rhamnolipide*.

III.3. Etablissement des courbes d'étalonnage des antibiotiques

Le maximum d'absorption est obtenu pour une valeur de longueur d'onde λ_{max} = 264 nm pour l'ampicilline et une valeur de λ_{max} = 272 nm pour l'amoxicilline. Les courbes d'étalonnage obtenues sont présentées ci-dessous (figure III.5).

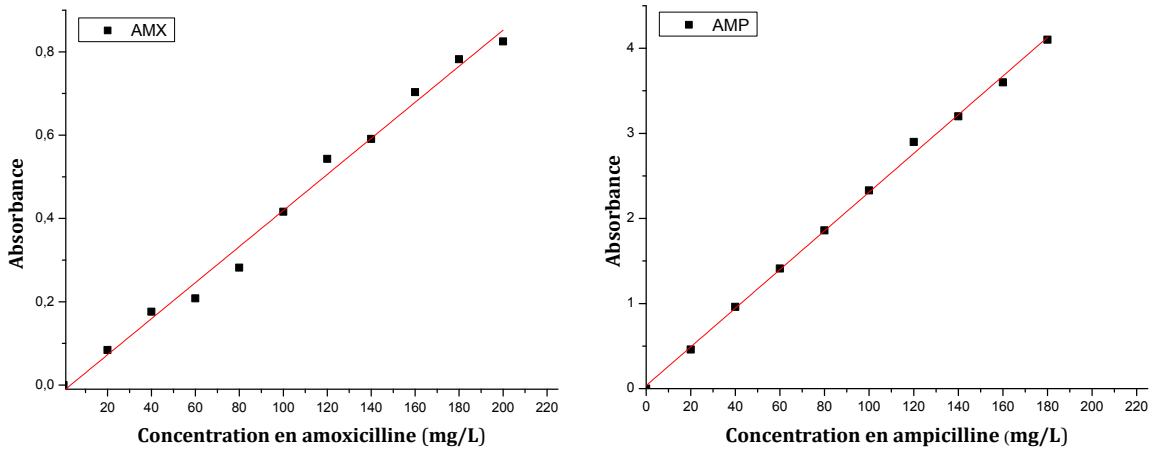


Figure III.5: Courbes d'étalonnage de l'amoxicillineet de l'ampicilline.

On remarque que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les deux courbes d'étalonnage obtenues. Ainsi, la régression linéaire de ces résultatsest une droite d'équation:

$$DO = \varepsilon.l.C \qquad \text{(III.1)}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1: Résultats de la régression linéaire des courbes d'étalonnage

Antibiotique	*Coefficient d'absorption (ε)*	*Coefficient de corrélation (R^2)*
Amoxicilline	0,0043	0,995
Ampicilline	0,0023	0,999

Les résultats obtenus ci-dessous permettent la détermination de la concentration des deux polluants étudiés. Ainsi, en fixant la longueur d'onde au maximum d'adsorption de chacun des antibiotiques, on procède à la mesure de son absorbance qui permet ainsi la détermination de sa concentration en se servant des courbes d'étalonnage préalablement établies.

III.4. Choix du tensioactif

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulant dans un réacteur parfaitement agité, où l'effluent liquide est mis en contact avec le tensioactif. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents tensioactifs.

III.4.1. Effet de la nature du tensioactif

Afin de choisir un tensioactif adéquat qui puisse être utilisé comme moyen de traitement des effluents pharmaceutiques liquides, des essais préliminaires ont été conduits dans le but de tester l'effet de la nature du tensioactif: anionique, cationique ou neutre. Les tensioactifs testés ont été choisis suivant leur disponibilité.

III.4.1.1. Tensioactif anionique (SDS)

Les résultats du suivi du taux d'élimination de chacun des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique très largement utilisé SDS sont présentés ci-dessous (figure III.6)

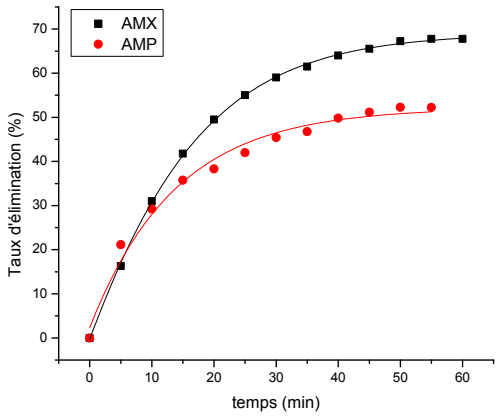


Figure III.6: Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique SDS.

III.4.1.2. Tensioactif cationique (CTAB)

La figure III.7 donne les taux d'élimination en fonction du temps de contact de chacun des deux antibiotiques avec le tensioactif cationique CTAB.

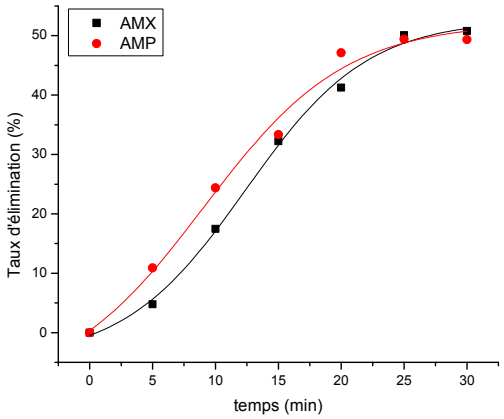


Figure III.7: Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif cationique CTAB.

III.4.1.3. Tensioactif neutre (Tween 80)

Le traitement des milieux simples, contenant chacun des antibiotiques étudiés, au moyen du tensioactif neutre *Tween 80* a donné les cinétiques suivantes (figure III.8).

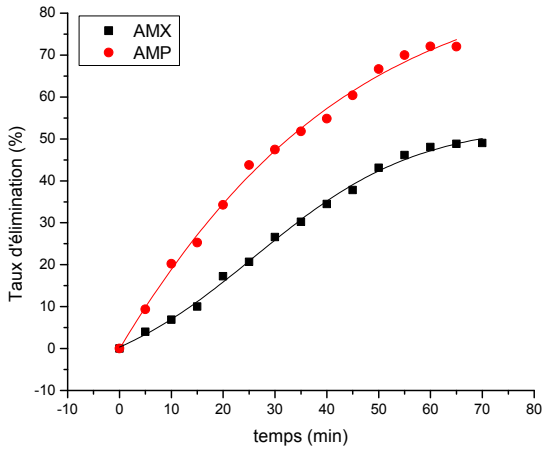


Figure III.8: Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif neutre Tween 80.

Par ailleurs, sur Le tableau III.2sont récapitulés les résultats obtenus concernant le traitement des effluents simples par utilisation de trois tensioactifs de différentes natures.

Tableau III.2: Influence de la nature du tensioactif

Tensioactif	*Nature*	*Taux d'élimination maximum*		*Temps de contact optimal*	
		AMX	**AMP**	**AMX**	**AMP**
SDS	***Anionique***	67,75 %	52,27 %	50 min	50 min
CTAB	***Cationique***	50,79 %	49,53 %	25 min	25 min
Tween 80	***Neutre***	49,02 %	72,09 %	70 min	65 min

Les taux d'élimination les plus faibles correspondent au tensioactif cationique CTAB bien que les systèmes ATB/CTAB atteignent l'équilibre plus rapidement que les autres. Il est à noter aussi que ce tensioactif est à éviter à cause de la toxicité que présentent les tensioactifs cationiques.

Le Tween 80 présente une meilleur affinité vis-à-vis de l'ampicilline (R=72,09 %) alors que sa capacité à éliminer l'amoxicilline est plus faible que celle du SDS. Les temps de contact observés lors du traitement au moyen du SD sont plus courts que ceux montrés par le Tween 80. Ce tensioactif non ionique est aussi à éliminer vue sa grande CMC, qui égale environ 6 fois celle du SDS, ce qui se traduit par l'utilisation de grandes quantités lors des opérations traitement.

A cet égard, la catégorie de tensioactifs anioniques semble être la plus adéquate à notre objectif. De plus, une deuxième série de tests a été conduites sur des tensioactifs anioniques ayant différentes chaines hydrocarbonées afin de choisir le plus optimal d'entre eux pour notre étude.

III.4.2. Effet de la chaine hydrocarbonée

Après avoir vérifié l'efficacité des tensioactifs anioniques sur l'adsorption des antibiotiques, l'effet de la chaine hydrocarbonnée a été étudié en conmparant la capacité des deux tensioactifs anioniques SDS et SLES. Les résultats sont donnés ci-dessous (figure III.9).

A l'instar des capacités d'adsorption maximales obtenus avec les deux tensioactifs de même nature (anionique) avec différentes chaines hydrocarbonées (Tableau III.3), on constate que le tensioactif de plus longue chaine (SDS) permet une meilleure élimination des antibiotiques bien qu'il necessite un temps de contact plus important que celui constaté avec la chaine plus courte. Ceci est dû au fait que le SDS forme en milieu aqueux des micelles de taille plus importante que celles formés par le SLES.

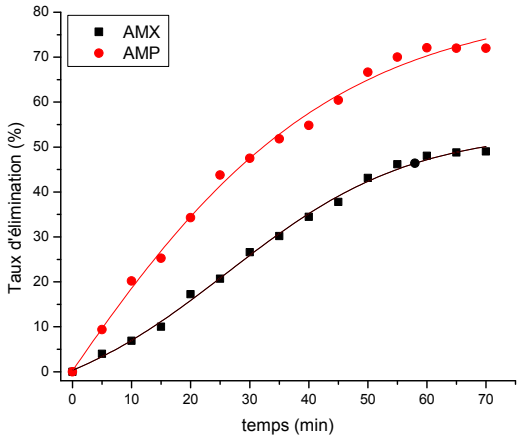


Figure III.9: Taux d'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique SLES.

Tableau III.3:Résultats de l'influence de la longueur de la chaine hydrocarbonée

Tensioactif	*Longueur de la chaine*	*Capacité d'adsorption maximale*		*Temps de contact optimal*	
		AMX	**AMP**	**AMX**	**AMP**
SDS	C-12	67,75 %	52,27 %	50 min	50 min
SLES	C-10	54,32 %	49, 11%	40 min	40 min

III.5. Traitement des milieux simples

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulant dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis contact avec l'adsorbant. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimiques sur ce phénomène d'adsorption.

Dans cette partie, nous étudions dans un premier temps, l'élimination par le SDS d'un seul antibiotique: amoxicilline ou ampicilline, présent en solution aqueuse. Après avoir déterminé le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre pour chaque effluent étudié, nous optimiserons les paramètres influençant sa rétention, à savoir la température, l'agitation, le pH, la concentration initiale de l'antibiotique ainsi que celle du tensioactif.

III.5.1. Détermination du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre qui servira à la planification temporaire des expériences. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de chacun des deux antibiotiques présentsindividuellement en solution aqueuse. La quantité d'effluent capté par le tensioactif (Q) en fonction du temps est représentée sur la figure III.10.

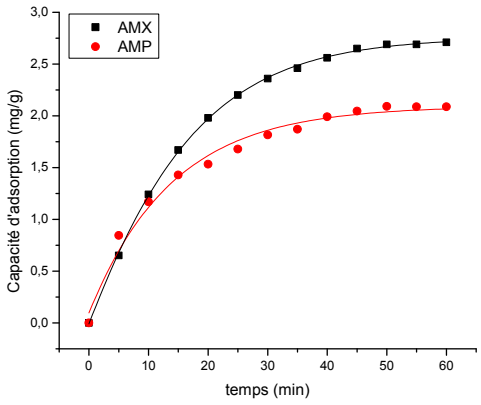


Figure III.10: Effet du temps de contact sur la rétention des antibiotiques par le SDS en milieu simple

La figure III.10 représente la variation de la capacité d'adsorption (Q) de chacun des antibiotiques par le SDS en fonction du temps de contact. On observe que l'adsorption de l'amoxicilline est plus rapide durant les vingt premières minutes puis progresse assez lentement jusqu'à atteindre un palier d'équilibre. Le suivi de l'élimination de l'ampicilline par le SDS au cours du temps montre un comportement semblable à celui de l'AMX avec une première étape rapide durant les quinze premières minutes.Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux molécules d'antibiotiques d'où un taux plus élevé d'adsorption.Ceci est dû aussi au gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-micelles qui est assez élevé au début de la mise en contact des antibiotiques avec le tensioactif.

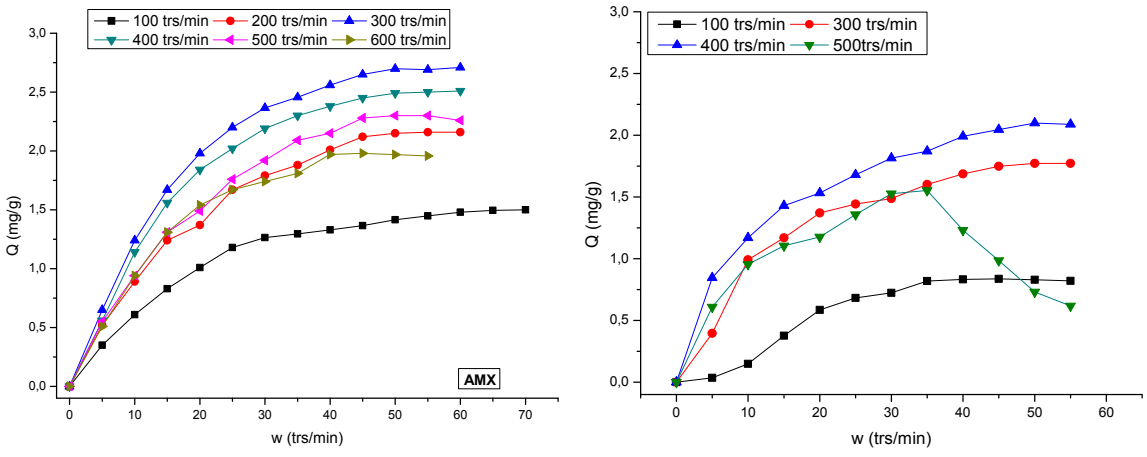
Cependant, on constate que le tensioactif anionique utilisé présente une capacité d'adsorption plus importante vis-à-vis de l'amoxicilline qu'avec l'ampicilline. En effet, la concentration en amoxicilline a diminué de 40mg/L jusqu'à 12,90 mg/L, alors que celle de l'ampicilline est passée de 40 mg/L à 22,96 mg/L, ce qui correspond à des capacités d'adsorption de 2,71 mg/g et 2,08 mg/g au bout d'un temps de contact optimal de 45 et 50 min, respectivement.

Par ailleurs, la littérature rapporte que le temps de pseudo équilibre mesuré lors de l'élimination de l'amoxicilline, présente à une concentration de 80 mg/L, par des nanotubes de carbone multiparois est de 40 minutes (**Fazelirad** *et al.,* 2015). D'autre part, Moussavi et ses collaborateurs (**Moussavi** et *al*., 2013) rapportent que le temps de contact optimal pour l'élimination de l'amoxicilline à une concentration de 50 mg/L dépasse 100 min en utilisant du charbon actif standard alors qu'il est réduit à 20 min en employant du charbon de bois traité par du NH_4Cl. Des expériences préliminaires conduites par Putra et ces collaborateurs (**Putra** et *al*., 2009) indiquent que l'équilibre d'adsorption de l'amoxicilline à 300 mg/L est de 35 min pour le charbon actif et de 8 h pour la bentonite.

D'autre part, **Rahardjo** et *al* (2011) ont rapporté un temps de contact de 35 min lors de l'adsorption de l'ampicilline sur deux sortes de bentonite: naturelle et modifiée par ajout de CTAB. Alors qu'une durée beaucoup plus large ateignant 14 h a été rapportée par **Peterson** et *al* (2010) lors de l'élimination de ce même antibiotique en utilisant des nanoparticules de Al_2O_3.

III.5.2. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption qui met en jeu un transfert de matière, car elle permet d'homogénéiser la solution et favorise la fixation de l'adsorbat. Les résultats du suivi cinétique ainsi que la capacité de rétention de chaque antibiotique par le SDS pour les différentes vitesses d'agitation testées sont illustrées ci-dessous (Figures III.11 à III.12).



(a) **(b)**

Figure III.11: Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de rétentionde l'amoxicilline**(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le SDSen milieu simple

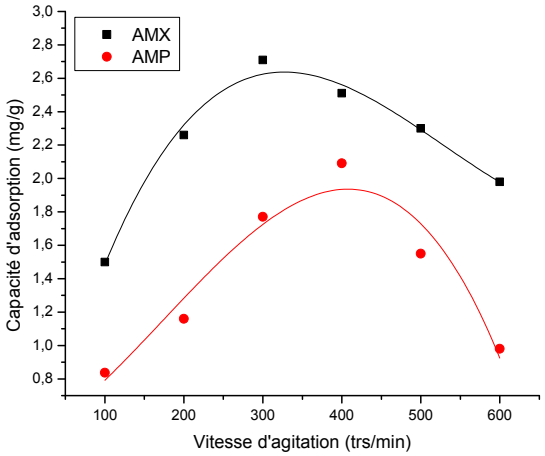


Figure III.12: Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS en milieu simple

En observant la figure III.12, il est clair que la capacité de rétention de l'amoxicilline par le SDS croit par augmentation du nombre de tours d'agitation jusqu'à 300 trs/mn puis diminue. Un comportement semblable est observé dans le cas de l'ampicilline mais avec une agitation optimale plus importante de 400 trs/mn.

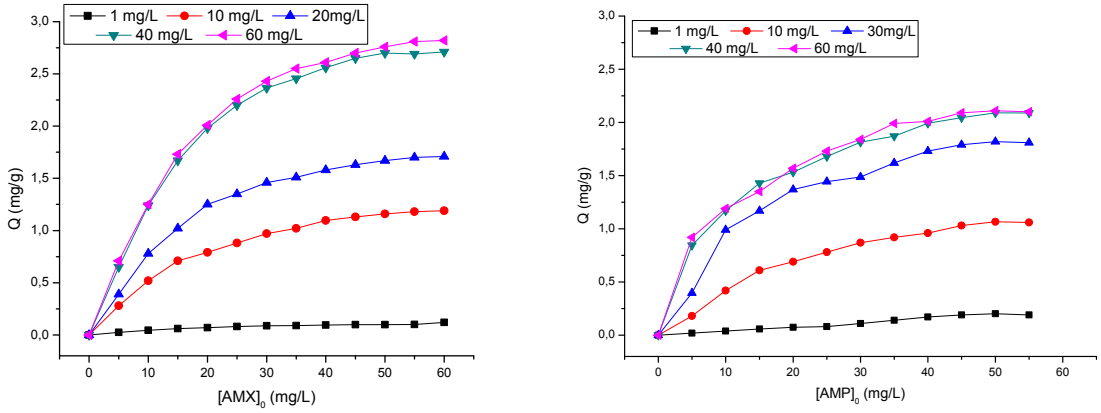
L'agitation diminue généralement l'épaisseur de la couche limite autour des micelles du tensioactif qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Quand le mélange est agité, les particules d'antibiotique se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration de l'effluent au voisinage de la surface des micelles. Cependant, une vitesse d'agitation très élevée fournie une énergie additionnelle probablement suffisante pour briser les liaisons tensioactif-antibiotique éventuellement formées.

Il est à noter, à l'instar de la figure III.11 (a) que les vitesses de 500 et 600 trs/min permettent d'atteindre l'équilibre plus rapidement au bout d'un temps de contact de 40mn. Cette observation s'applique aussi dans le cas de l'ampicilline où l'on a obtenu un temps de 35 mn en agitant le milieu à 500 trs/mn (Figure III.11 (b)).

En conclusion, l'élimination, au moyens du SDS, des effluents étudiés est plus favorisée à une agitation modérée de 300 trs/mn pour l'AMX et 400 trs/mn pour l'AMP.

III.5.3. Effet de la concentration initiale en antibiotique

Pour chacun des effluents présents individuellement en milieu aqueux, on a procédé à une variation de la concentration initiale.Les concentrations résiduelles ont été déterminées puis exploitées pour avoir les courbes ci-dessous (Fiures III.13 et III.14)



(a) **(b)**

Figure III.13: Effet de la concentration initiale de chaque antibiotique sur la cinétiquede sa rétention par le SDS

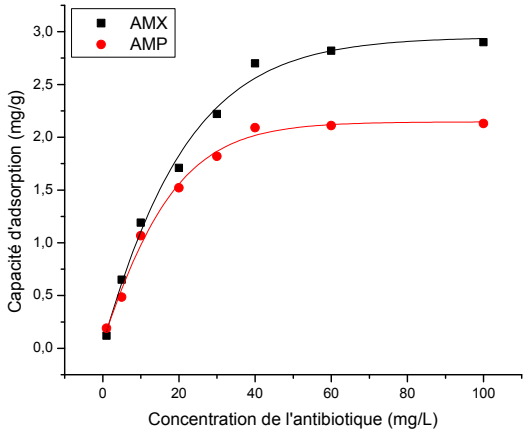


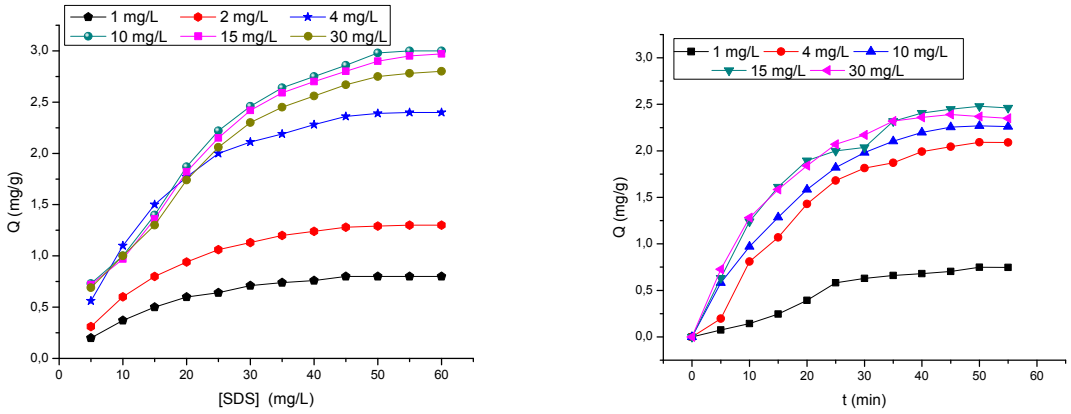
Figure III.14: Effet de la concentration initiale de chaque antibiotique sur la capacité de sa rétention par le SDS en milieu simple

En observant la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps, on note que plus la concentration initiale est élevée plus la quantité adsorbée l'est également (Figure III.13). D'où l'importance de comparer des expériences réalisées toujours avec la même concentration d'effluent. Ceci se traduit par ailleurs par la présence d'un phénomène de partage entre la solution aqueuse chargée en antibiotique et la phase micellaire. Plus la concentration initiale d'effluent est importante, plus la capacité maximale de sa rétention est élevée.

Au-delà d'une concentration d'environ 40mg/L, on observe un palier dû à la saturation des micelles du SDS en présence d'une teneur élevée en effluent (Figure III.14). Le tensioactif n'aura plus la capacité d'adsorber plus de molécules d'effluent à cette concentration.

III.5.4. Effet de la concentration du tensioactif

Cette partie concernant l'étude de l'influence de la concentration du tensioactif servira à la détermination de la quantité du SDS optimale pour le traitement de chacun des milieux simples considérés. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.15 et III.16.



(a) **(b)**

Figure III.15: Effet de la concentration du SDS sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** en milieu simple

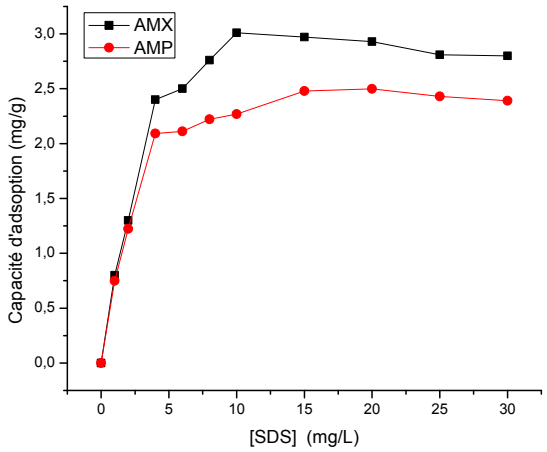


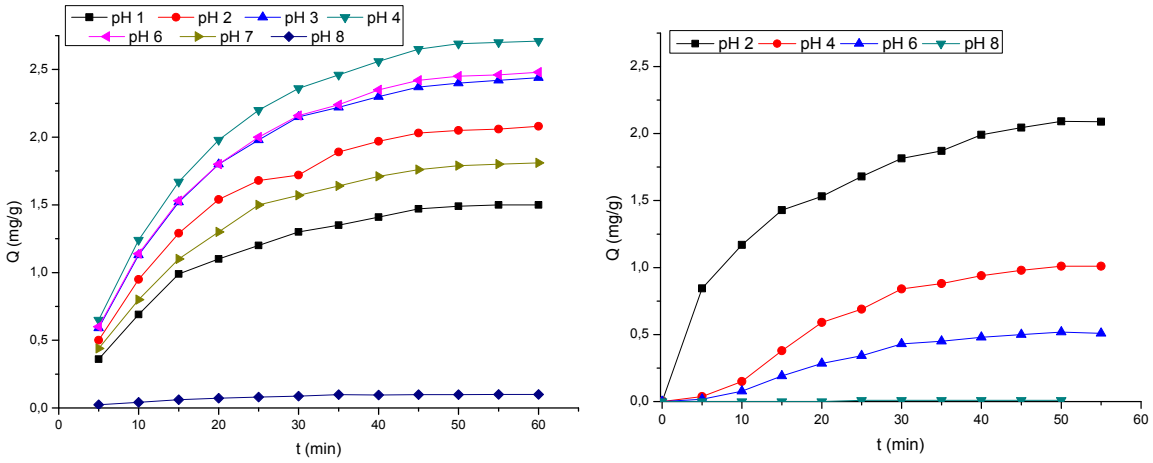
Figure III.16: Effet de la concentration du SDS sur la capacité de rétention des antibiotiques en milieu simple

Comme nous pouvons le constater pour les deux effluents, la capacité de rétention de l'antibiotique par le tensioactif commercial augmente avec l'augmentation de la concentration du SDS utilisée (Figure III.16). Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la dose du tensioactif fait croitre le nombre des micelles et donc de sites disponibles pour la fixation des antibiotiques.

De plus, la variation de *Q* devient moins prononcée et tend vers un palier d'équilibre à partir d'une concentration de SDS de 10 mg/L pour l'amoxicilline et de 15 mg/L dans le cas de l'ampicilline qui constituent les valeurs optimales à utiliser lors des prochains traitements. Ce phénomène est dû probablement à la saturation des sites de fixation et en plus à la saturation du milieu par le biosurfactant dans le cas de sa présence à haute concentration, ce qui défavorise le transfert de masse de l'adsorbat vers l'adsorbant.

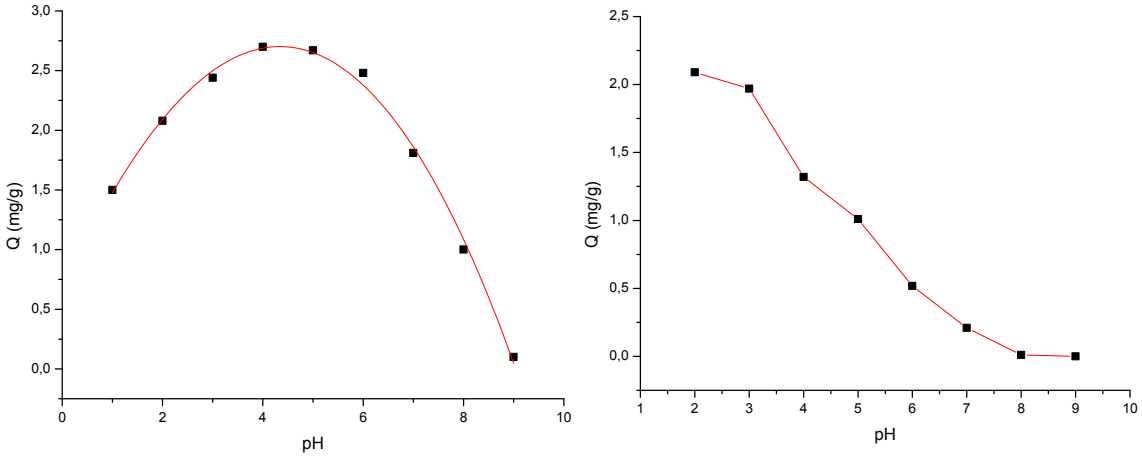
III.5.5. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois les structuresde l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption (**Aarfane** et *al.*, 2014). Les résultats de l'étude, conduite dans le but d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de chacun des effluents par le SDS, sont reportés ci-dessous (Figures III.17 et III.18).



(a) **(b)**

Figure III.17: Effet du pH sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le SDS en milieu simple



(a) **(b)**

Figure III.18: Effet du pH sur la capacité de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)**par le SDS en milieu simple

Les résultats obtenus et illustrés ci-dessus montrent que l'élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique est considérablement influencée par la variation du pH.Cette constatation peut être expliquée par le caractère amphotère des deux antibiotiques qui les rend très sensibles aux variations du pH.

- ***Cas de l'amoxicilline***

L'étude expérimentale montre que la capacité d'adsorption de l'amoxicilline par le SDS augmente jusqu'à une valeur de pH comprise dans la gamme 4 à 5 puis décroit. Étant donné que pour l'amoxicilline, les valeurs de pKa de ces groupes donneurs de protons respectivement (–COOH et –OH) et celui de son groupe receveur de protons (–NH_2) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6 ce qui correspond à un point isoélectrique 6. La charge superficielle de cette molécule peut être changée en fonction du pH du milieu. L'amoxicilline est présente sous forme zwitterionique à pH moyen, cationique à des pH inférieurs au point isoélectrique et anionique à des pH supérieurs (**Putra** et *al.*, 2009).

Les attractions électrostatiques en solution aqueuse entre l'amoxicilline et le tensioactif SDS chargé négativement sont les plus importantes lorsque le groupement cationique (NH_3^+) est présent à la surface de la molécule d'antibiotique. Cependant, la diminution de la capacité d'adsorption aux pH alcalins peut être justifiée par la formation des formes anioniques COO^- et OH^- qui vont générer des forces de répulsion entre l'effluent et le tensioactif.

➢ ***Cas de l'ampicilline***

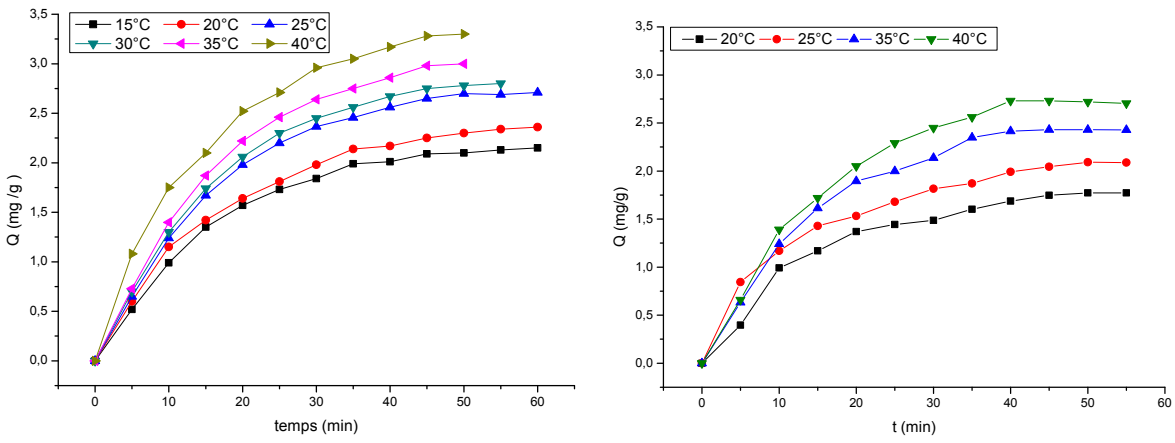
L'ampicilline possède un groupement carboxyle donneur de protons ($-COOH$) et un groupement amine receveur de protons ($-NH_2$) dont les valeurs de pKa sont de 2.5 et 7,3, respectivement. A l'instar de la figure (III.18 (b)), on constate que la capacité d'adsorption de cet effluent est défavorisée par l'augmentation du pH dans la gamme d'étude (pH2 à pH9). Le résultat obtenu peut être expliqué par le fait que l'augmentation du pH au-delà du pK_{a1}=2,5 entraine la diminution de la fraction d'antibiotique possédant un groupement cationique ($-NH_3^+$) qui semble responsable de l'interaction de la molécule d'antibiotique avec le groupement anionique ($-OSO_3^-$) du tensioactif.

Ces résultats nous amène à expliquer le phénomène mis en jeu auterme d'un mécanisme important qui est l'échange cationique entre le tensioactif anionique et les effluents amphotères.

III.5.6. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température sur la rétention des antibiotiques permet de déterminer la température à laquelle le processus est favorable.

Au vu des figures III.19 et III.20 ci dessous, on constate que l'augmentation de la température favorise la rétention de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le tensioactif anionique utilisé. Les résultats issus des essais expérimentaux conduits montrent que l'élimination de chaque effluent atteint son maximum à la plus grande température testée qui est de 40°C. Ce qui traduit un processus endothermique.



(a) **(b)**

Figure III.19: Effet de la température sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le SDS en milieu simple

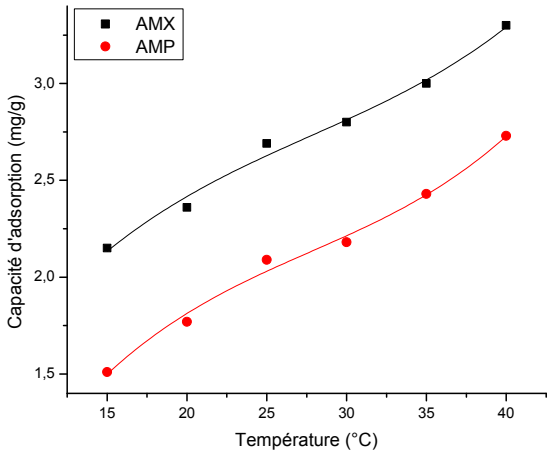
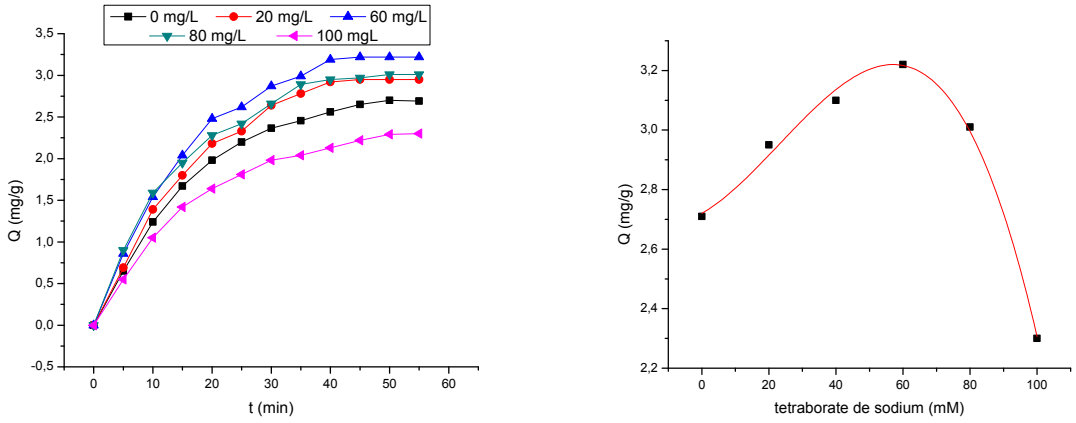


Figure III.20: Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu simple

III.5.7. Effet de la présence de sels

Il est connu que les eaux résiduaires contiennent, à des concentrations variables, des cations et des anions. Ainsi, des expériences ont été conduites en utilisant différents sels dans le but de mieux comprendre l'influence de ces ions sur le processus de rétention des antibiotiques par les tensioactifs. Les résultats sont présentés ci-dessous.

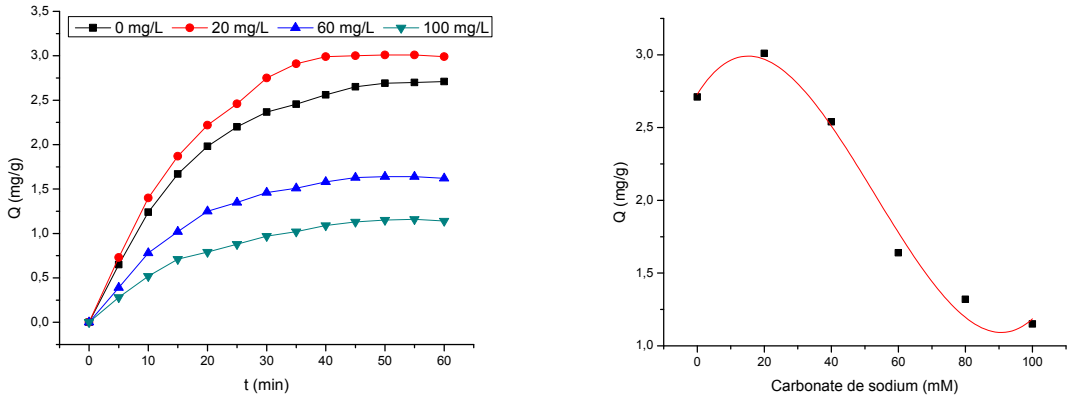
A. Tetraborate de sodium



(a) **(b)**

Figure III.21: Effet de la présence du tétraborate de sodium sur la cinétique **(a)** et la capacité **(b)** de rétention de l'amoxicilline par le SDS

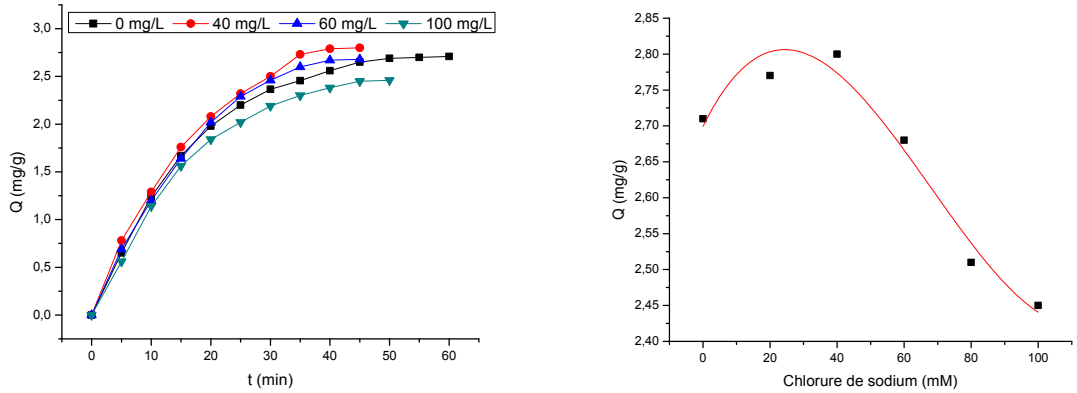
B. Carbonate de sodium



(a) **(b)**

Figure III.22: Effet de la présence du carbonate de sodium sur la cinétique **(a)** et la capacité **(b)** de rétention de l'amoxicilline par le SDS

C. Chlorure de sodium



(a) **(b)**

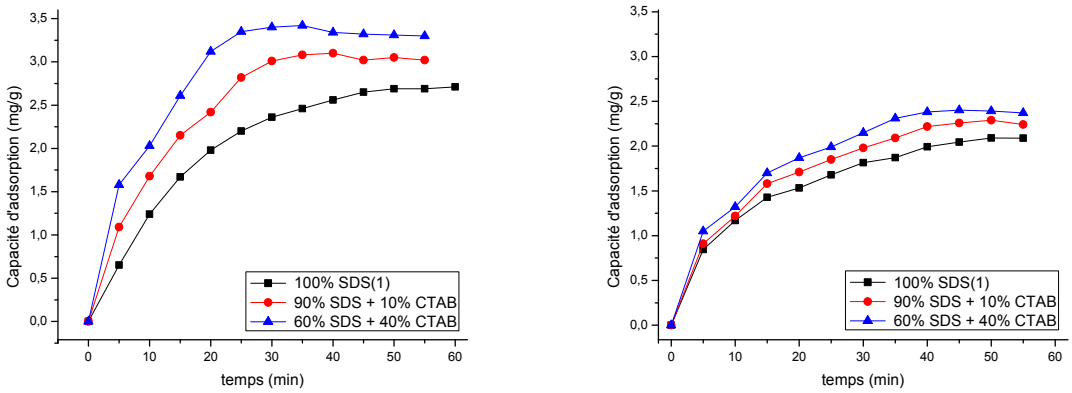
Figure III.23: Effet de la présence du chlorure de sodium sur la cinétique **(a)** et la capacité **(b)** de rétention de l'amoxicilline par le SDS

A partir des troisfiguresci-dessus, on remarque que les trois sels,à faibles concentrations contribuent positivement au processus d'élimination des antibiotiques. En effet, l'utilisation de concentrations importantes diminue la capacité du SDS à retenir l'effluent.En fait, des études antérieures ont prouvé que la présence de sel dans une solution micellaire diminue les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif et déshydrate la chaîne alkyle. Ces deux effets favorisent davantage l'agrégation du tensioactif donc la diminution de la CMC et l'augmentation du nombre

des micelles. Cependant, la présence de sel à forte concentration empêche la pénétration de l'effluent au sein des micelles (**Chaghi**, 2007).

III.5.8. Effet de la présence d'un tensioactif cationique (CTAB)

Les expériences menées dans le but d'étudier l'influence de la présence du tensioactif cationique CTAB lors du traitement au moyen du SDS ont donnéles résultats suivants (Figure III.24).



(a) **(b)**

Figure III.24: Effet de la présence du CTAB sur l'élimination de l'amoxicilline **(a)** et l'ampicilline **(b)** au moyen du SDS

Il est utile de noterque la présence du CTAB améliore l'élimination des antibiotiques. Une meilleure capacité d'adsorption a été obtenue en utilisant ce tensioactif cationique à un rapport (SDS: CTAB) de (6: 4). Ceci revient principalement à la diminution de la CMC du SDS en présence du CTAB comme nous l'avons déjà vérifié expérimentalement dans le paragraphe (§ III.2.1.2).De plus, des travaux antérieurs suggérent la formation de micelles mixtes SDS-CTAB de taille plus importante que les micelles du SDS.

III.6. Traitement du milieu complexe

III.6.1. Etablissement des conditions d'analyse par HPLC

Avant d'entamer les essais de traitement de notre milieu complexe constitué par les deux antibiotiques, il était nécessaire d'optimiser certains paramètres d'analyse HPLC, à savoir: - La composition et le débit de la phase mobile.

- La longueur d'onde d'analyse.

III.6.1.1. Composition de la phase mobile

Pour l'optimisation de ce paramètre, cinq essais ont été effectués dans le cadre d'une chromatographie à polarité de phase inverse. Deux types de phases mobiles ont été testées: un mélange "Acétonitrile (ACN) / Eau"et un mélange "Acétonitrile (ACN) / Eau / Acide acétique".

Nous avons utilisé les paramètres d'analyse suivants:

- Colonne: C_{18}
- Débit: 1,5 ml /mn
- Volume injecté: 20 µl
- Température de travail: 25°C
- Longueur d'onde de détection: 230 nm

Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau III.4 ci dessous.

Tableau III.4: Effet de la composition de la phase mobile sur les temps de rétention et les surfaces des pics.

Phase mobile	Temps de rétention (mn)		Surface du pic	
	AMX	AMP	AMX	AMP
100% tampon aqueux	3,708	28,600	122888	365053
	4,250	28,700	102756	349576
	3,710	29,021	120896	347965
50% ACN 50% Tampon aqueux	3,775	16,558	1159831	367190
	3,650	17,213	1154124	368925
	4,095	16,824	1181360	359978
75% ACN 25% Tampon aqueux	2,592	12,533	1085572	306573
	2,651	12,601	1092410	321287
	2,701	12,702	1084921	331452
80% ACN 19% Tampon aqueux 1% Acide acétique	3,575	16,558	805983	367190
	3,650	17,213	825412	368925
	3,595	16,824	813697	359978
10% ACN 90%Tampon aqueux	1,408	3,917	1123380	386528
	1,425	3,853	1103659	371289
	1,491	3,912	1094387	379871

Au vu des résultats trouvés, on remarque qu'au fur et à mesure que la teneur en tampon augmente, les temps de rétention diminuent de plus en plus jusqu'à atteindre un

temps minimum et ce pour une composition de 10/90. De plus, une bonne reproduction en temps et en surface a été observée pour une composition de 10/90, contrairement aux autres mélanges. Aussi, nous avons choisi le temps de rétention le plus réduit qui est celui de la composition 10/90 à cause des conditions de travail qui nous ont été imposées durant la réalisation des analyses par HPLC.

III.6.1.2 Choix du débit de la phase mobile

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'influence du débit de la phase mobile sur les temps de rétention des deux antibiotiques. Pour cela, nous avons testédes débits entre 0,5 et 1,5ml/min. Les résultats trouvés sont reproduits sur le tableau III.5.

Tableau III.5: Effet du débit de la phase mobile sur le temps de rétention des antibiotiques

Débit de la phase mobile (ml/mn)	0,5	1	1,5
Temps de rétention de l'amoxicilline (mn)	4,108 3,980 4,210	2,167 2,059 2,126	1,40 1,39 1,42
Temps de rétention de l'ampicilline (mn)	13,058 12,894 13,102	6,683 6,700 6,667	2,91 2,81 2,85

Au vu des résultats obtenus, on s'aperçoit que le temps de rétention diminue quand le débit de la phase mobile augmente. Notre choix s'est porté sur le débit de 1,5ml/mn qui donne un meilleur chromatogramme présentant des pics finset symétriquescontrairement à ceuxobtenus avec les autres débits testés tout en donnant des temps de rétentions satisfaisants et moyens.

III.6.1.3. Choix de la phase stationnaire

Une seule phase stationnaire a été utilisée, il s'agit de la phase inverse C_{18}, qui est constituéede molécules hydrophobes (apolaires) greffées sur de la silice. La colonne utilisée est de type VP-ODS 125 x 4,6 mm. Ce type de colonne a été développé pour répondre aux exigences des laboratoirespharmaceutiques et de contrôle de qualité.

III.6.1.4.Choix du pH de la phase mobile

Le pH de la phase mobile est un paramètre important dans l'analyse chromatographique. Sa valeur doit être entre 2 et 7,5 afin de ne pas altérer le greffage. Pour choisir le pH optimal pour nos analyses, trois valeurs de pH comprises entre 3 et 5,3 ont été testées. Les autres paramètres chromatographiques choisis auparavant ont été considérés dans cette partie de notre étude.Les résultats de cette étude sont reportés sur le tableau III.6ci-après.

TableauIII.6: Effet du pH de la phase mobile sur le temps de rétention et les surfaces des pics

pH de la phase mobile	Temps de rétention (mn)		Surface du pic	
	AMX	AMP	AMX	AMP
3	13,008	17,450	196351	4355
	14,250	17,554	215123	4623
	14,905	18,208	201340	4378
4,5	2,592	12,533	1085572	206573
	3,203	14,240	1102135	252314
	3,305	14,253	1105781	217895
5,3	1,408	2,917	1123380	386528
	1,415	3,853	1103659	371289
	1,401	3,912	1004387	379871
6,8	1,525	4,667	1105996	368999
	1,667	4,694	1127548	388425
	1,584	4,673	1127845	375121

On remarque qu'au fur et à mesure que le pH augmente, les temps de rétention des antibiotiques diminuent dans l'ensemble. De plus, pour la valeur de pH = 5,3, nous avons noté une bonne reproductibilité des résultats, que ce soit pour le temps de rétention ou pour la surface des pics.

III.6.1.5. Longueur d'onde de détection

Un balayage du spectre a été effectué pour déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale du mélange d'antibiotiques amoxicilline et ampicilline. L'absorbance à été déterminée dans un intervalle de longueur d'onde allant de 190 à 330 nm et les autres paramètres determinés ont été fixés. Le maximum d'absorption est obtenu pour une valeur de longueur d'onde λ_{max} = 230 nm.

D'après les essais effectués pour optimiser la longueur d'onde, nous avons constaté que les antibiotiques absorbent mieux à 230 nm où les surfaces des pics sont plus grandes.C'est la raison pour laquelle nous avons gardé cette valeur pour la suite de nos analyses.

III.6.2. Traitement au moyen du SDS

III.6.2.1. Temps de contact

La figure III.25 illustre la variation de la capacité d'adsorption des antibiotiques par le SDS en fonction de la durée de traitement

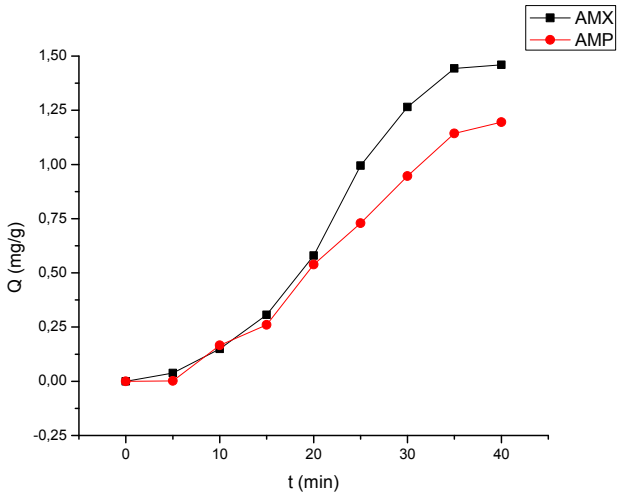


Figure III.25: Effet du temps de contact sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe

Dans un premier temps, il est important de déterminer le temps de contact permettant d'atteindre l'équilibre d'adsorption des antibiotiques par le tensioactif. Pour ce faire, une série de flacons contenant chacun 0,04g/L d'amoxicilline et 0,04g/L d'ampicilline avec une même quantité de sodium dodécyl sulfate sont agités à 100 trs/min à température ambiante et à pH= 7. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de 5 mn, puis analysés par HPLC.

En analysant les variations de la concentration résiduelle de chaque antibiotique en fonction du temps (III.25), on observe une diminution de la concentration de chaque antibiotique, notamment dans le cas de l'amoxicilline, jusqu'à l'établissement d'un plateau stationnaire qui signifie que l'équilibre de l'adsorption des antibiotiques par le tensioactif est atteint au bout d'un temps de contact de 40 minutes qui sera considéré comme temps de contact optimal pour le reste de cette étude.On constate que la

concentration en amoxicilline a diminué de 20 mg/L jusqu'à 8,05 mg/L, alors que celle de l'ampicilline est passée de 20 mg/L à 5,45 mg/L au bout du temps d'équilibre. Ceci revient à l'adsorption des antibiotiques par le tensioactif. A l'instar de ces résultats, on constate que le SDS présente une capacité d'adsorption plus importante vis-à-vis de l'ampicilline que l'amoxicilline. En effet, le traitement a permis une élimination de 72,73% d'AMP tandis que celle de l'AMX est de 59,76%.

III.6.2.2. *Vitesse d'agitation*

L'influence de l'agitation sur l'efficacité de rétention a été étudiée afin de déterminer la vitesse optimale. Les résultats expérimentaux représentés ci-dessous (Figure III.26) confirment que la quantité d'antibiotiques captée par le tensioactif dépend de la vitesse d'agitation du milieu complexe traité.

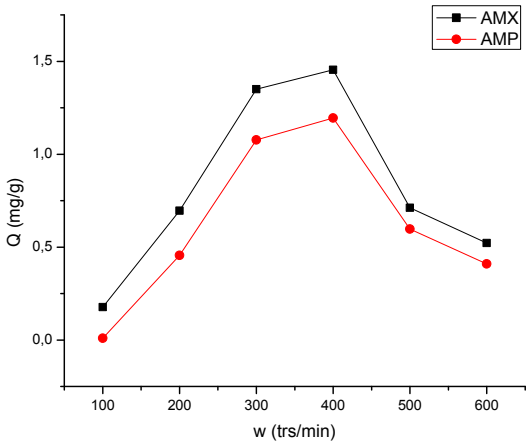


Figure III.26: Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe

Il est évident, au regard de la figure III.26, que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 400trs/min accroit la capacité d'adsorption des deux effluents pour atteindre des taux de rétention de 59,76% pour l'ampicilline et 72,73% pour l'amoxicilline. Au delà de cette valeur, la capacité de rétention diminue. On constate l'existence d'une vitesse d'agitation optimale suffisante pour favoriser le contact entre les molécules antibiotiques et les micelles de l'agent tensioactif. Cette vitesse optimale relativement faible a pour conséquence de ne pas briser les forces d'adsorption, contrairement aux vitesses relativement élevées (500 et 600 trs/min) qui favorisent la désorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline déjà captées par le SDS. Ce qui se traduit

par la diminution du rendement du traitement qui se chiffre 20,55% et 26,11% pour l'ampicilline et l'amoxicilline, respectivement.

III.6.2.3. Concentration d'antibiotique

Les données concernant l'influence de la concentration en effluents sur la capacité de leur élimination par le SDS sont représentées ci-dessous (Figure III.27).

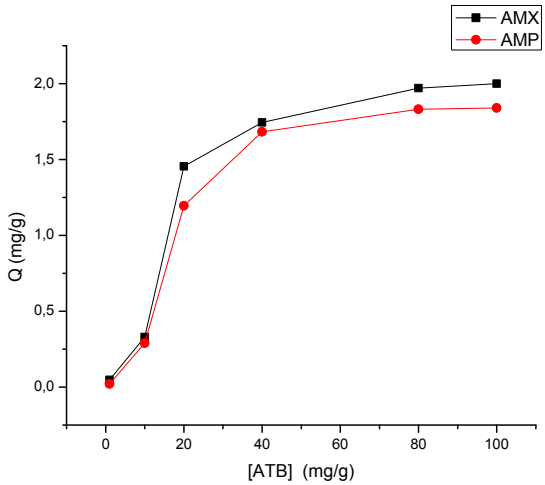


Figure III.27: Effet de la concentration des effluents sur la capacité de leur rétention par le SDS en milieu complexe

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en effluents, cette augmentation s'achève quand le SDS atteint sa capacité maximale d'adsorption et devient saturé par les antibiotiques. En effet, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité d'antibiotique retenue par unité de masse d'adsorbant est plus importante, ce qui provoque une saturation des micelles du tensioactif et donc une quantité d'effluents ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

III.6.2.4. Concentration du SDS

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du mélange d'antibiotiques est fonction de la dose du SDS en fixant le reste des conditions opératoires, comme indiqué sur la Figure III.28.

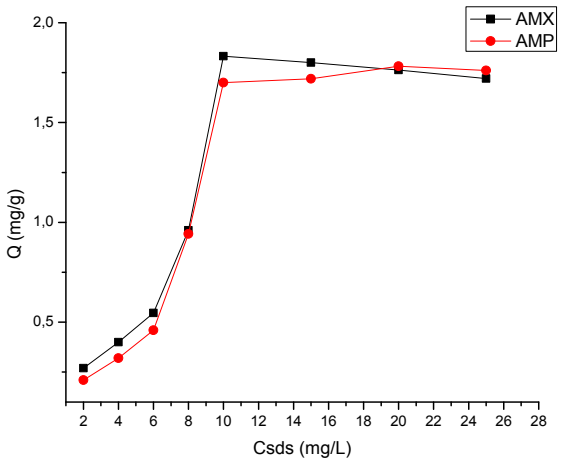


Figure III.28: Effet de la concentration du SDS sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe

D'après la figure III.28, on constate que la capacité d'adsorption des antibiotiques augmente avec la quantité du tensioactif mise en solution. En effet, lorsque la concentration du SDS passe de 2 à 10mg/l, la quantité d'amoxicilline captée par un gramme de tensioactif augmente de 0,27 à 1,83 alors que la capacité de rétention de l'ampicilline augmente de 0,21 à 1,78 lorsque la concentration du tensioactif utilisée passe de 2 à 20 mg/l. Ceci est probablement dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles suite à l'augmentation du nombre de micelles de tensioactif, ce qui entraîne une capacité d'adsorption plus élevée. Cependant, lorsque la dose du SDS devient plus importante, lacapacité d'adsorption des antibiotiques cesse d'augmenter et tend à se stabiliser. Par conséquent, on constate qu'une concentration de 10 mg/l du tensioactif commercial est suffisante pour le traitement du milieu complexe considéré puisque l'utilisation de plus grandes quantités n'aura pas d'influence positive sur le procédé.

III.6.2.5. Effet de la température

Il est clair, au vu de la figure III.29 que la température du milieu affecte cosidérablement la fixation des effluents pharmaceutiques sur le tensioactif synthétique.

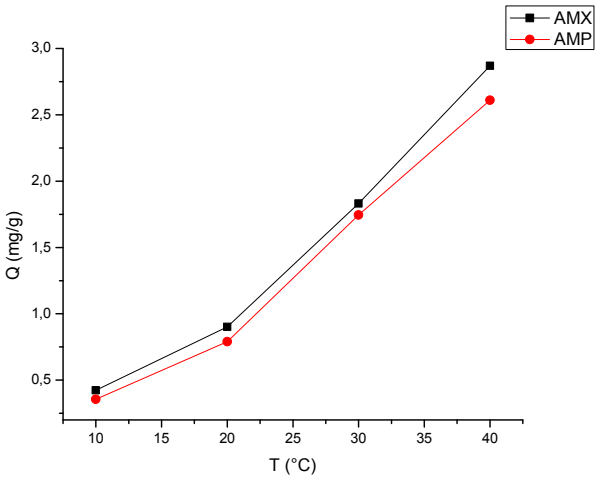


Figure III.29: Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe

La quantité d'antibiotiques adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. Cette augmentation est plus prononcée à partir de 20°C. Ce résultat suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption endothermique.

III.6.2.6. Effet du pH

La varation du pH affecte considérablement le traitement du milieu complexe au moyen du SDS (Figure III.30)

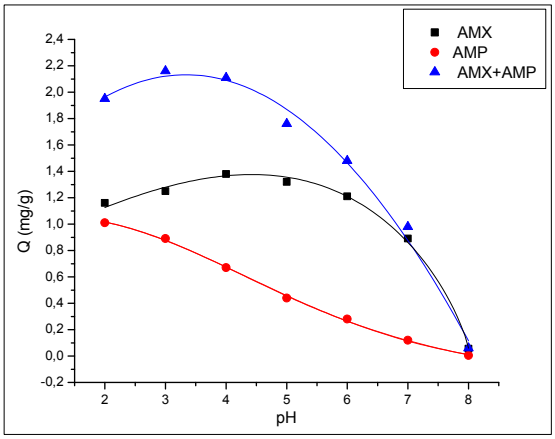


Figure III.30: Effet du pH sur la capacité de rétention des antibiotiques par le SDS en milieu complexe

Al'instar de la figure ci-dessus, on constate qu'en variant le pH, les antibiotiques présentent le méme comportement en milieu complexe qu'en milieu simple. D'autre part, en observant la capacité d'adsorption globale, on peut conclure qu'un pH dans la

gamme 3 à 4 semble approprié pour une meilleure élimination des antibiotiques au moyen du tensioactif anionique SDS.

III.6.3. Elimination des antibiotiques au moyen du biosurfactant

Cette partie présente l'étude de la capacité du biosurfactant à éliminer chacun des antibiotiques amoxicilline et ampicilline présents à part en milieux aqueux. Une étude paramétrique incluant l'effet du temps de contact, la vitesse d'agitation, la température, le pH, la force ionique, la concentration initiale de l'antibiotique ainsi que celle du biosurfactant a été menée.

III.6.3.1. Détermination du temps de contact

Les résultats du suivi cinétique sont représentés sur la figure III.31 qui montre l'évolution au cours du temps de la capacité d'adsorption de l'AMX et de l'AMP par le biosurfactant.

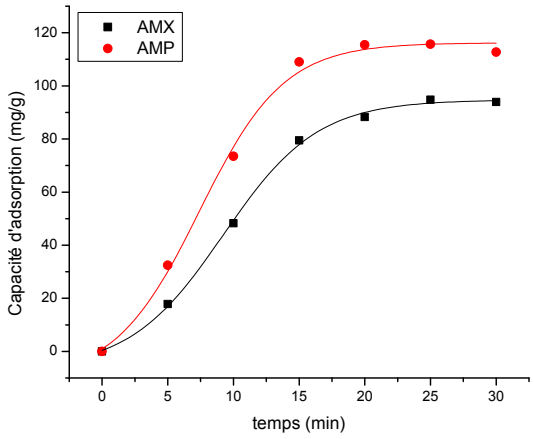


Figure III.31: Effet du temps de contact sur la cinétique de rétention des antibiotiques en milieu complexe par le biosurfactant

L'analyse des courbes ci-dessus montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 25 min pour les deux polluants pharmaceutiques étudiés où l'on observe une vitesse d'élimination importante pendant les quinzes premières minutes avant de diminuer tendant vers un équilibre thermodynamique après 25 min d'agitation, temps pour lequel la capacité d'adsorption reste stable. Ainsi, le biosurfactant présente une capacité d'adsorption très importante qui atteint 93,92 et 112,71 mg/g pour l'AMX et l'AMP, respectivement.

Il est à noter, que la concentration résiduelle en effluents dans le milieu augmente à nouveau après la phase d'équilibre, ce qui peut être attribuée à un phénomène de désorption des molécules d'antibiotiques préalablement captées par le biosurfactant.

Par comparaison avec les résultats obtenus avec le SDS, on constate que le biosurfactant permet une élimination plus rapide et plus efficace des antibiotiques étudiés par rapport au tensioactif commercial. De plus, et contrairement à ce dernier, le tensioactif biologique utilisé présente une meilleure affinité pour l'AMP que pour l'AMX.

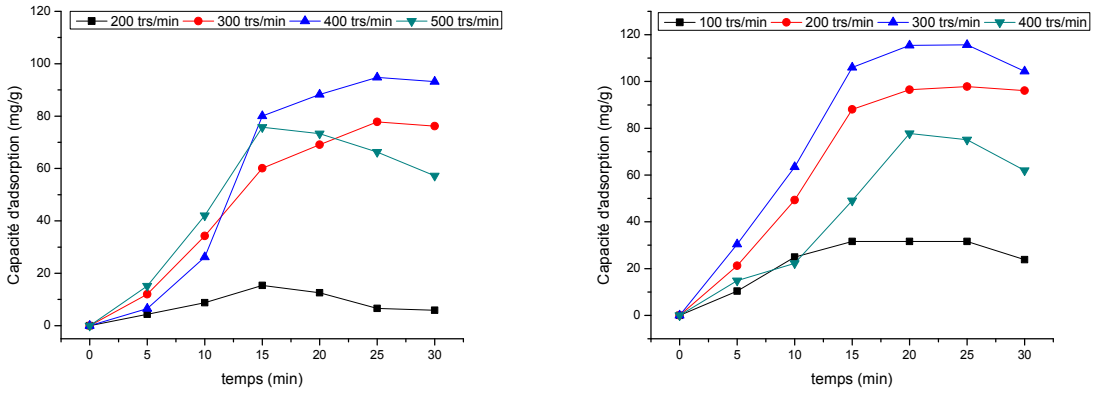
Afin de confirmer l'efficacité du traitement proposé dans cette étude, une comparaison des capacités d'adsorption des antibiotiques étudiés en utilisant les deux tensioactifs considérés avec celles obtenues par d'autres adsorbants cités dans la littérature est donnée ci-dessous (Tableau III.7).

Tableau III.7 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline sur différents adsorbants

ATB	*Adsorbant*	*T (°C)*	*pH*	C_{ATB} *(mg/l)*	C_{Ads} *(g/l)*	Q_{max} *(mg/g)*	*Référence*
AMX	***Sodium dodécyl sulfate (SDS)***	25	7	40	5	**2,7**	Présente étude
	Chitosane	25	7	200-3000	250	**8,7**	**Adriano**et *al*., (2005)
	Bentonite modifiée par du HTAB	30	7	10-500	4	**27,9**	**Zha**et *al*., (2013)
	Grains de blé	25	7	240	4	**28,16**	**Boukhelkhal** et *al*., (2016)
	Clinoptilolite (Zéolite naturelle)	25	9,5	18-730	10	**69,4**	**Hosseinpour** (2013)
	Biosurfactant Bioammonium	25	7	40	0,05	**93,92**	Présente etude
	Charbon actif à base du bois de vigne	25	2	2-200	0,4	**269**	**Pouretedal** et *al*., (2014)
	Charbon actif commercial	50	7	50-450	0,5	**250,7**	**Chayid**et *al*., (2015)
	Charbon actif à base de Roseau géant	50	7	50-450	0,5	**345,4**	**Chayid**et *al*., (2015)
AMP	***Sodium dodécyl sulfate (SDS)***	25	7	40	5	**2,08**	Présente étude
	Bentonite naturelle	30	7,8	300	45	**56,83**	**Rahardjo** et *al*., (2011)
	Bentonite modifiée par du CTAB	30	7,8	300	45	**97,69**	**Rahardjo** et *al*., (2011)
	Nanoparticules de Al_2O_3	23	7	1-1100	35	**17,74**	**Peterson** et *al*., (2010)
	Biosurfactant Bioammonium	25	7	40	0,05	**112,71**	Présente étude

III.6.3.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est considérée comme un facteur important dans le procédé envisagé. Les résultats de l'étude effectuée avec différentes vitesses d'agitation sont illustrés sur les figures (III.32 et III.33).



(a) **(b)**

Figure III.32: Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le biosurfactant en milieu complexe

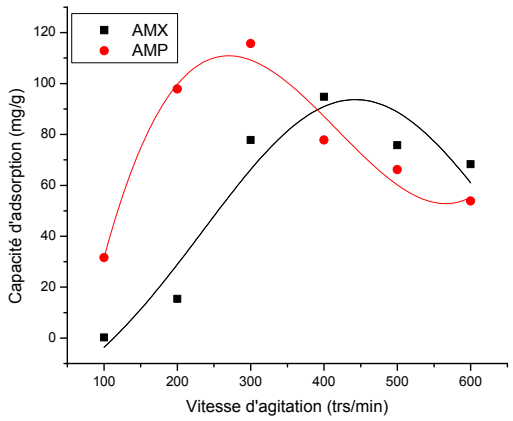


Figure III.33: Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe

Les résultats montrent que la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant dépend de la vitesse d'agitation de la solution.

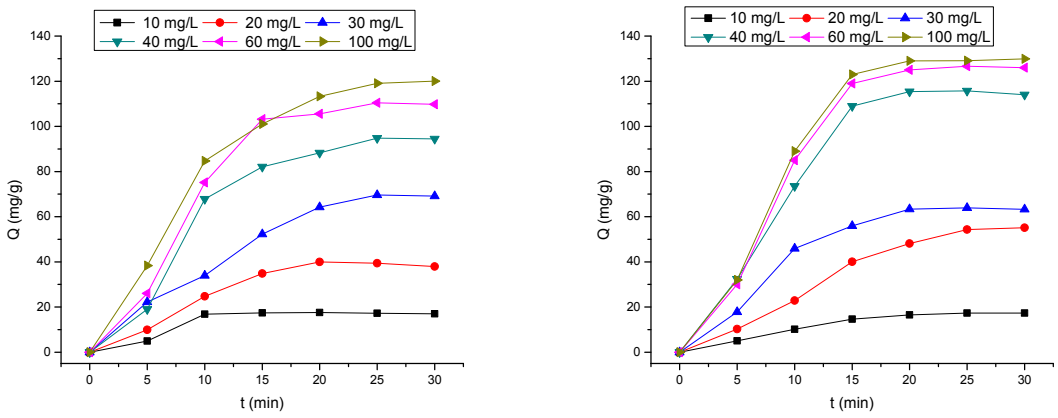
Pour le premier effluent (AMX), les résultats montrent que l'élimination n'est pas significative aux faibles vitesses puis augmente pour avoir une meilleure élimination de à 400 trs/min et qui décline légèrement par la suite (Figure III.32 (b)).D'une manière semblable, lorsque le milieu contenant le deuxième effluent (AMP) en présence du tensioactif biologique est agité à des vitesses de 300 à 400trs/min, les particules d'antibiotique se déplacent rapidement dans la solution, augmentant ainsi leur concentration au voisinage des micelles du biosurfactant en facilitant leur adsorption. On note ainsi que la rétention de l'ampicilline augmente de 31,62 à 115,71mg/g lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation de 100 à 300 trs/min (Voir Figure III.33).

Cependant, une vitesse d'agitation très élevée fournie une énergie additionnelle suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les molécules d'antibiotiques et l'adsorbant. Ceci conduit probablement à un phénomène de désorption des molécules d'effluent capté par le biosurfactant

On constate que la rétention est mieux favorisée à la vitesse d'agitation modérée de 400 tr/min pour les deux antibiotiques.

III.6.3.3. Effet de la concentration en antibiotique

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'influence de la concentration initiale en antibiotique sur son adsorption par le biosurfactant sont illustrés par les figures III.34 et III.35 pour l'amoxicilline et l'ampicilline, respectivement.



(a) **(b)**

Figure III.34: Effet de la concentration des antibiotiques amoxicilline **(a)** et ampicilline **(b)** sur la cinétique de leur rétention par le biosurfactant en milieu complexe

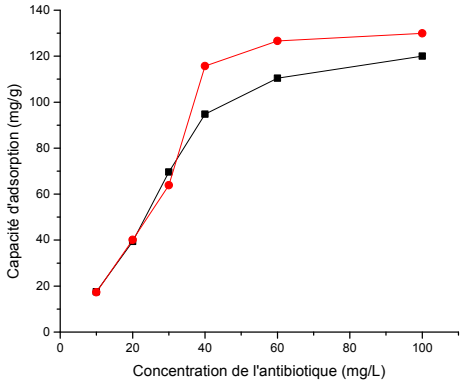


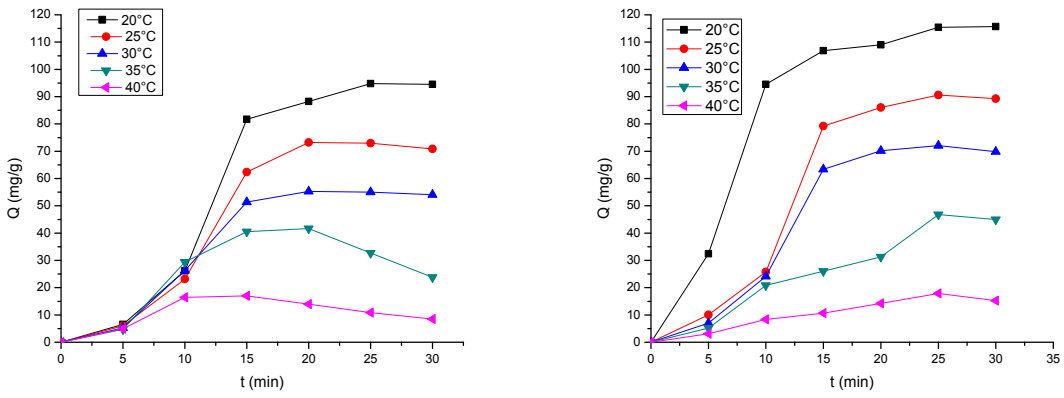
Figure III.35: Effet de la concentration desantibiotiques sur la capacité de leur rétention par le biosurfactant en milieu complexe

On constate que la quantité d'antibiotique éliminée augmente en augmentant sa concentration initiale. Ainsi, l'augmentation de la concentration de l'AMX de 0.01 à 0,06 g/L entraine une augmentation de sa capacité d'adsorption entre 17,54 et 110,44 mg/g. Au-delà d'une concentration de 100 mg/L on observe un certain palier où la capacité de rétention reste pratiquement inchangée méme si on est en présence d'une concentration plus grande en effluent. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules d'effluent dans la solution est élevé, et donc un nombre important de particules peut être retenu par l'adsorbant et éliminé de la solution. Cependant, à des concentrations plus élevées, il y'aura saturation des micelles du biosurfactant par les molécules de l'effluent.

On peut conclure que la capacité du biosurfactant à éliminer par adsorption l'amoxicilline et l'ampicilline augmente avec l'augmentation de la charge initiale en effluent jusqu'à une certaine valeur pour laquelle l'adsorbant atteint sa capacité maximale de rétention.

III.6.3.4. Effet de la température

Les essais réalisés sur l'élimination de chaque antibiotique par le SDS à différentes températures nous ont permis de voir l'évolution de la cinétique de sorption et de déduire la capacité d'adsorption maximale pour chaque température (Figure III.36 et III.37).



(a) **(b)**

Figure III.36: Effet de la température sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline**(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le biosurfactant en milieu complexe

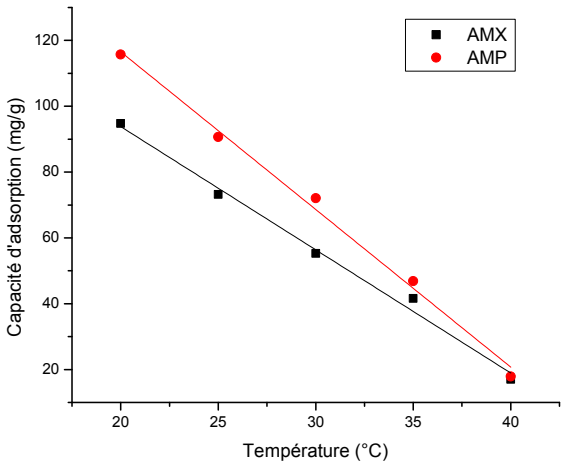


Figure III.37: Effet de la température sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe

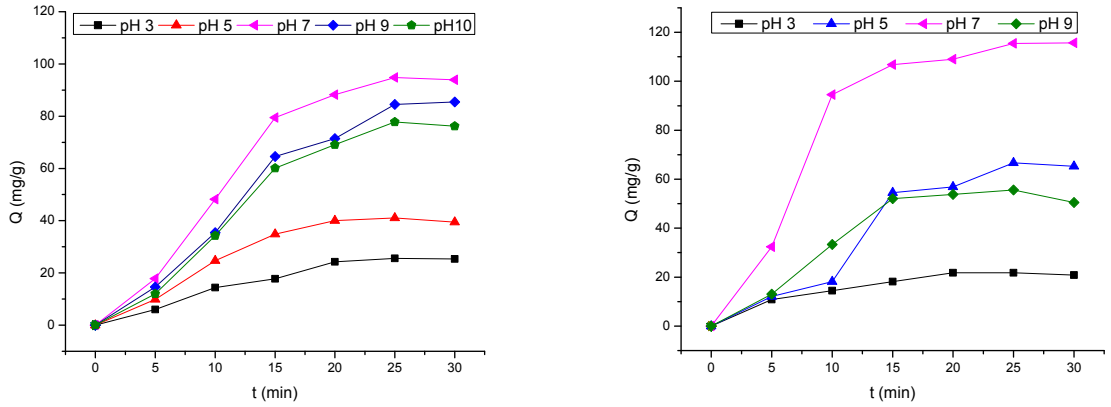
L'étude menée au laboratoire concernant l'influence de la température sur le traitement du milieu complexe par le biosurfactant, montre l'existence d'une relation linéaire inversement proportionnelle entre la température et la capacité d'adsorption (Figure III.37).

L'analyse des résultats obtenus entre 20 et 40°C indique que le chauffage défavorise le traitement. Ainsi, la meilleure capacité d'adsorption du biosurfactant correspond à une température de 20°C. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces d'interaction effluent-micelles mises en jeu.

Ce résultat est considéré positif sachant que l'apport des solutions applicables au problème réel de contamination des eaux par des effluents pharmaceutiques sera plus simple et moins couteux en appliquant le traitement envisagé à température ambiante.

III.6.3.5. *Effet du pH*

Les résultats obtenus lors des essais menés en variant le pH des solutions d'antibiotiques lors de l'élimination individuelle des deux effluents sont schématisés dans les figures III.38 et III.39.



(a) **(b)**

Figure III.38: Effet du pH sur la cinétique de rétention de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le biosurfactant en milieu complexe

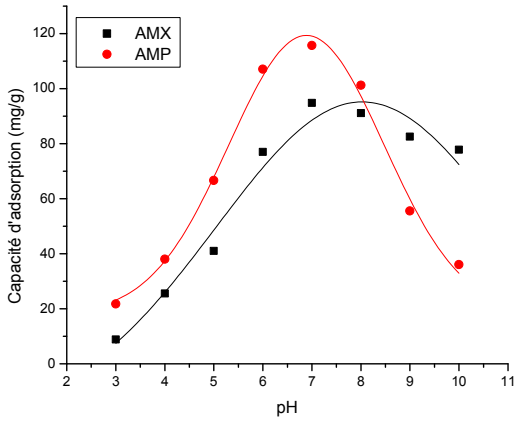
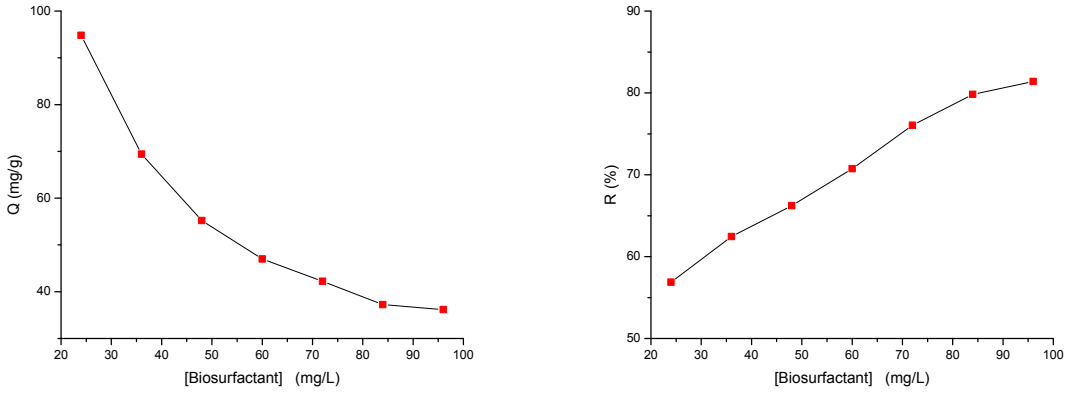


Figure III.39: Effet du pH sur la capacité de rétention des antibiotiques par le biosurfactant en milieu complexe

Ces représentations graphiques permettent de vérifier la relation existant entre le pH et la capacité d'adsorption du biosurfactant vis-à-vis de chacun des effluents où on remarque que cette grandeur augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum à pH neutre, puis décroit. Contrairement au cas du SDS où le pH a influencé différemment l'élimination individuelle de chaque antibiotique, on observe un comportement semblable en variant le pH dans le cas du traitement au moyen du biosurfactant. Ce résultat suggère que le mécanisme gérant les systèmes ATB-biosurfactant est différent de celui des systèmes ATB-SDS.

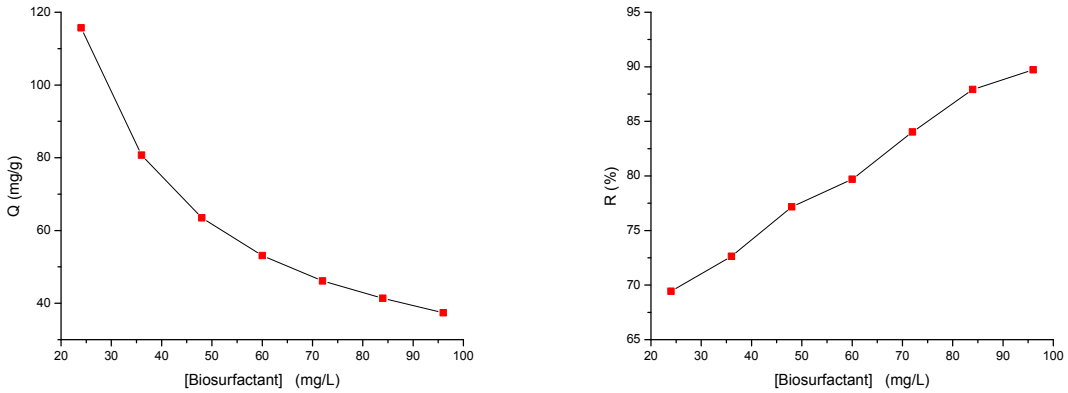
III.6.3.6. Effet de la concentration du biosurfactant

D'après les figures III.40 et III.41, il peut être remarqué que l'augmentation de la quantité du biosurfactant influence positivement le rendement de la rétention mais négativement la capacité d'adsorption. Ce résultat est analogue à celui obtenu en utilisant le tensioactif commercial.



(a) **(b)**

Figure III.40: Effet de la concentration du biosurfactant sur sa capacité de rétention **(a)** et le rendement d'élimination de l'amoxicilline



(a) **(b)**

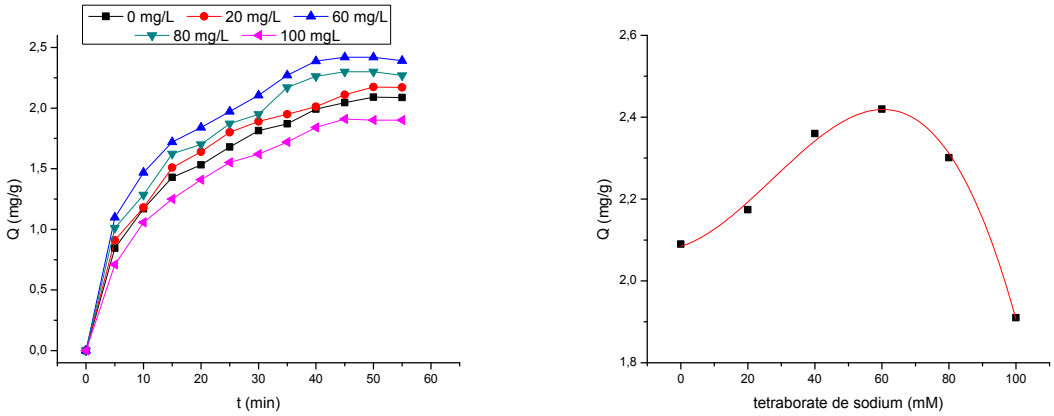
Figure III.41: Effet de la concentration du biosurfactant sur sa capacité de rétention **(a)** et le rendement d'élimination de l'ampicilline

Lorsque la dose du biosurfactant augmente, un plus grand nombre de micelles et donc de sites de liaison doivent être disponibles pour une quantité constante d'effluent, ce qui se traduit par l'augmentation du pourcentage d'antibiotique retenu.Il serait donc utile d'adopter une dose suffisante de biosurfactant pour l'élimination de chacun des antibiotiques.

III.6.3.7. Effet de sel

Les résultats de l'étude de l'effet de l'ajout de différents sels au milieu lors du traitement au moyen du biosurfactant sont illustrés ci-dessous (Figure III.42; III.43 et III.44).

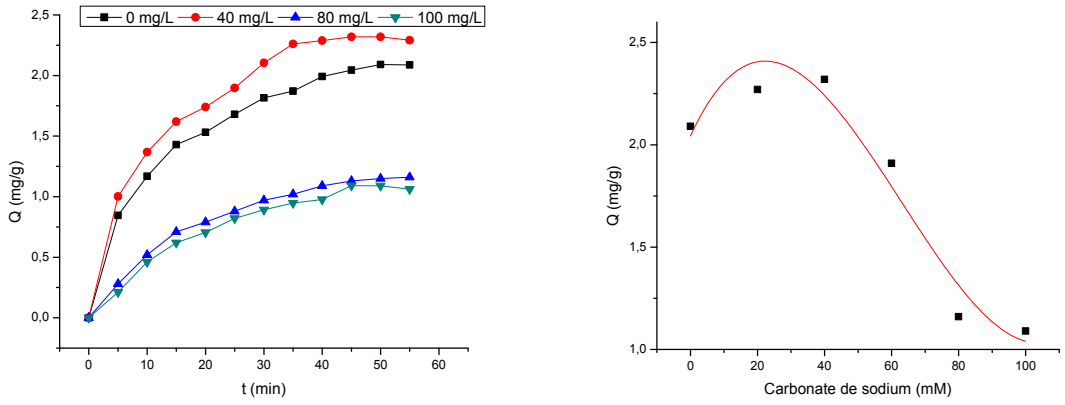
A. Tetraborate de sodium



(a) **(b)**

Figure III.42: Effet du tetraborate de sodium sur la cinétique **(a)** et la capacité de rétention **(b)** des antibiotiques par le biosurfactant

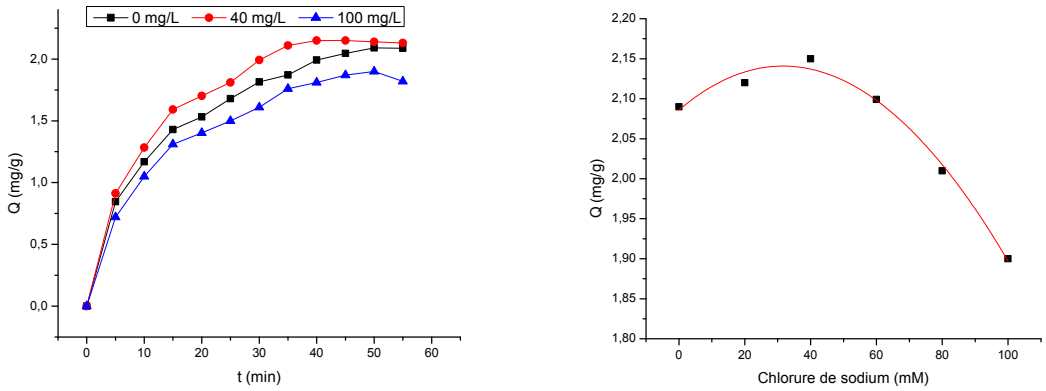
B. Carbonate de sodium



(a) **(b)**

Figure III.43: Effet du carbonate de sodium sur la cinétique **(a)** et la capacité de rétention **(b)** des antibiotiques par le biosurfactant

C. Chlorure de sodium



(a) **(b)**

Figure III.44: Effet du NaCl sur la cinétique **(a)** et la capacité de rétention **(b)** des antibiotiques par le biosurfactant

Demême qu'en milieu simple, la présence de différents sels favorisent le traitement du milieu complexe au moyen du biosurfactant jusqu'à une certaine concentration optimale à partir de laquelle le sel présente un effet négatif sur la capacité d'adsorption des effluents. Les concentrations optimales étaient de 60, 20, et 40mM pour le tetraborate de sodium, le carbonate de sodium et le chlorure de sodium, respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de la solubilité des composés organiques à forte force ionique (**Li** et *al*., 2011), ce qui favorise leur passage de la phase aqueuse vers celle micellaire. Cependant, la présence du sel à forte concentration peut engendrer un effet compétitif entre les ions libérés par le sel dans le milieu et les antibiotiques en solution (**Lin** et *al*., 2011).

III.7. Etude thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des antibiotiques amoxicilline et ampicilline par le tensioactif synthétique SDS et le biosurfactant, nous avons exploité les résultats de l'étude de l'effet de la température sur les différents systèmes étudiés auparavant.

En traçant le logarithme du coefficient de distribution de sorption $k_c$en fonction de l'inverse de la température ($ln\ k_c = f\ (1/T)$), nous obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation (I.19) afin de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives

aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés, à savoir ΔH à partir de la pente de la droite et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine. L'énergie d'adsorption de Gibbs est par la suite calculée en revenant à l'équation (III.40).

III.7.1. Cas de traitement des milieux simples

Le tracé du ln(K_c) en fonction de $1/T$ présenté dans la figure III.45 donne une droite de pente $\Delta H^0/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S^0/R$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.8.

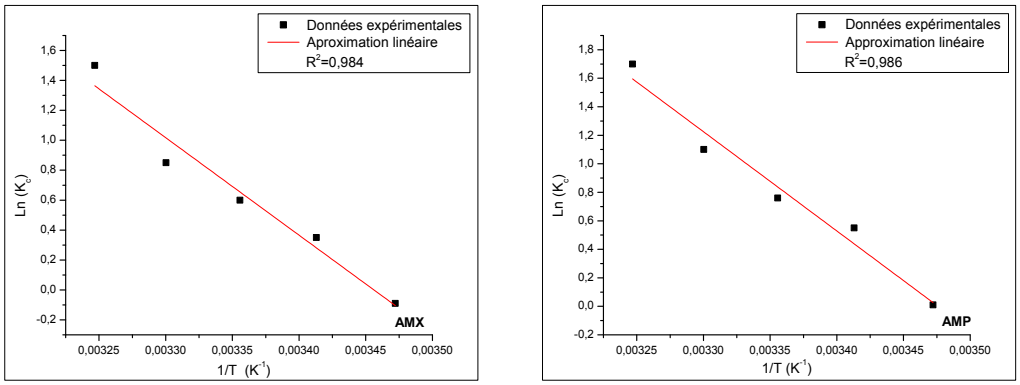


Figure III.45: Effet de la température sur la constante de sorption en cas de traitement de milieux simples au moyen du SDS

Tableau III.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des antibiotiques par le SDS

Paramètres	T (°C)	ΔS (cal/mol.K)	ΔH (kcal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)	R^2
AMX	20 30 40	49,29	14,27	-0,44 -0,53 -0,64	**0,984**
AMP	20 30 40	57,75	24,42	-0,32 -0,46 -0,76	**0,986**

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption. La valeur négative de ΔH^0 suggère que le processus d'adsorption semble être endothermique. Numériquement, il apparaît que l'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS est de nature chimique puisque la variation de l'enthalpie est plus importante que celle due à la physisorption

(>10kcal/mol). La valeur de ΔS^0 obtenue est positive, indiquant une augmentation en raison de l'adsorption, ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption ne se produise, les molécules d'antibiotique près de la surface des micelles du tensioactif sont dans un état plus ordonné. Comme résultat, la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules doit augmenter avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de l'entropie et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface micelle-molécule d'antibiotique durant le processus de l'adsorption. En conséquence, l'adsorption est probablement spontanée.

III.7.2. Cas du traitement du milieu complexe

L'évolution de ln(*kc*) en fonction de 1/T (figure III.46) nous a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques relatives aux deux systèmes complexes étudiés.

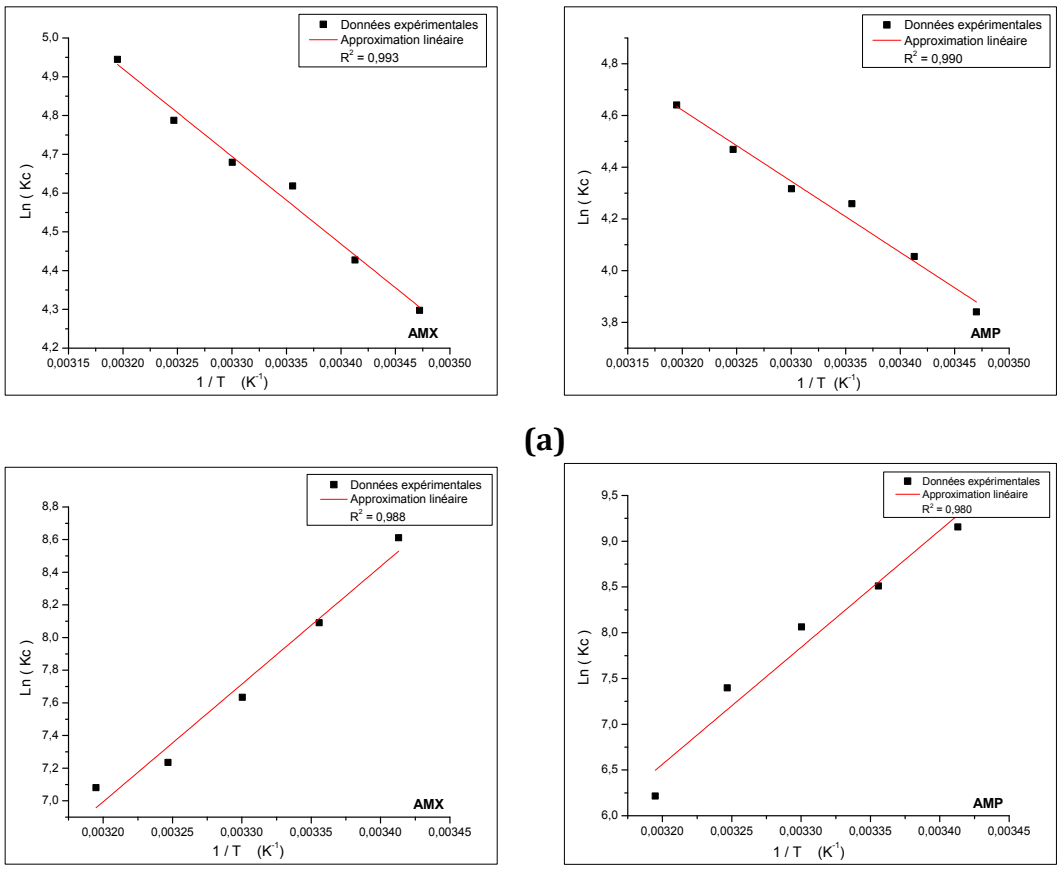


Figure III.46: Effet de la température sur la constante de sorption en cas de traitement du milieu complexe au moyen du SDS **(a)** et du biosurfactant **(b)**.

Le tableau III.9 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, del'enthalpie standard et del'entropie standard dans le cas des milieux simples traités au moyen du SDS.

Tableau III.9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des antibiotiques en milieu complexe

	SDS				
Paramètres	*T (°C)*	*ΔS (cal/mol.K)*	*ΔH (kcal/mol.K)*	*ΔG (kcal/mol)*	R^2
AMX	20 30 40	24,28	4,51	-2,60 -2,84 -3,09	**0,993**
AMP	20 30 40	26,75	5,47	-2,37 -2,63 -2,90	**0,990**
	Biosurfactant				
Paramètre	T (°C)	*ΔS (cal/mol,K)*	*ΔH (kcal/mol,K)*	*ΔG (kcal/mol)*	R^2
AMX	20 30 40	-32,13	-14,41	-4,99 -4,68 -4,35	**0,988**
AMP	20 30 40	-68,69	-25,57	-5,44 -4,75 -4,67	**0,980**

A partir du tableau III.9, la valeur de l'enthalpie libre pour tous les systèmes aux différentes températures étudiées est négative ($\Delta G < 0$), ce qui démontre que le processus d'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline par le SDS et le biosurfactant est spontané. De plus, une plus grande préférence des effluents sur le tensioactif biologique que celui synthétique a été constatée. D'autre part, les valeurs de ΔG pour chaque tensioactif, ont permis de confirmer les constatations faites auparavant indiquant la plus grande affinité de l'amoxiciline vis-à-vis du SDS et celle de l'ampiciline vis-à-vis du biosurfactant.

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique.Les valeurs calculées des enthalpies montrent que ce procédé est endothermique pour les systèmes dont on a utilisé le tensioactif anionique commercial ($\Delta H > 0$), alors qu'il est

exothermique pour les systèmes traités au moyen du tensioactif biologique (ΔH<0). Ceci justifie les comportements des systèmes lors de l'étude de l'influence de la température.

La variation d'entropie est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre (**Errais**, 2011, **Hamouche**, 2012). Dans le cas du SDS, les valeurs positives de ΔS indiquent l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface antibiotique/micelle durant le processus mis en jeu. Par contre, durant le traitement au moyen du biosurfactant, le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface antibiotique/micelle.

Chapitre IV

Modélisation des Résultats

IV.1. Introduction

Ce chapitre a trait à la présentation de la modélisation des résultats expérimentaux. On exposera en premier lieu l'application des principaux modèles décrivant les cinétiques et les isothermes d'adsorption pour les différents systèmes adsorbat/adsorbants étudiés. Par la suite, on présentera les résultats de la modélisation du transfert de masse et onterminera par la modélisation neuronale du procédé envisagé en utilisant comme base de données les résultats issus de l'étude paramétrique réalisée auparavant.

IV.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les données cinétiques déjà obtenues ont été analysées en utilisant quatre modèles cinétiques, à savoir le modèle de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre, d'Elovich, et celui de la diffusion intraparticule. Ces modèles ont été discutés précédemment dans le chapitre I. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2. Pour les deux premiers modèles, nous devons comparer également les valeurs de la capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement et les valeurs expérimentales pour vérifier l'applicabilité du modèle.

IV.2.1. Cas du traitement du milieu simple au moyen du SDS

Les figures IV.1 et IV.2 illustrent les points expérimentaux ainsi que les droites de régression linéaire obtenues en appliquant les quatre modèles cinétiques sur les deux systèmes AMX/SDS et AMP/SDS, respectivement.

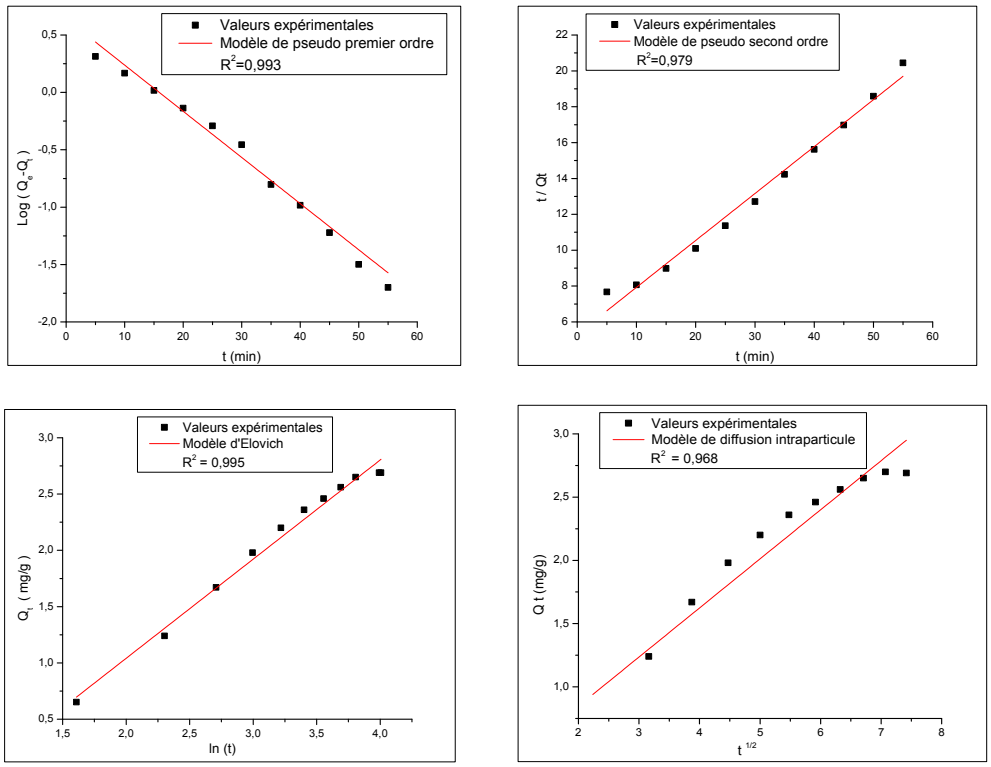


Figure IV.1: Application des modèles cinétiques sur la rétention de l'amoxicilline par le SDS

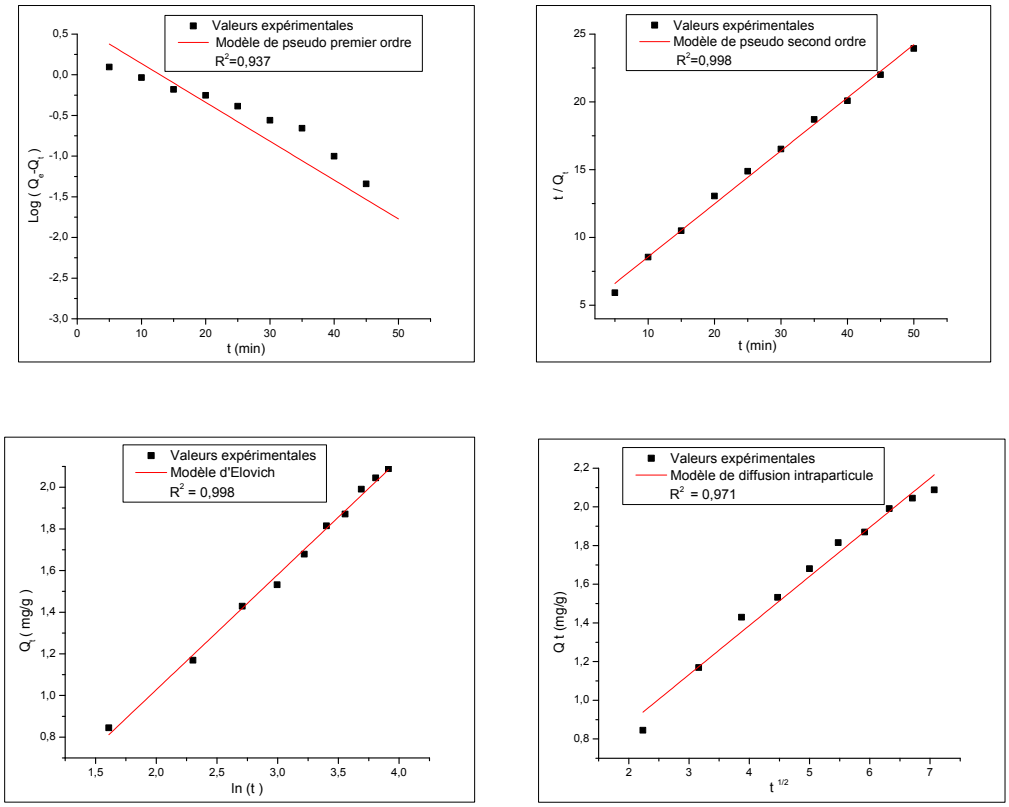


Figure IV.2: Application des modèles cinétiques sur la rétention de l'ampicilline par le SDS

D'après ces résultats, nous remarquons que le modèle de pseudo premier ordre ainsi que celui d'Elovich sont les plus fiables pour caractériser la cinétique de la rétention individuelle de l'amoxicilline par le tensioactif synthétique SDS alors que le modèle de pseudo second ordre et celui d'Elovich sont les plus applicables dans le cas de l'ampicilline puisque les coefficients de corrélation obtenus en appliquant ces modèles sont les plus élevés (R^2> 0,99).

Les paramètres correspondants à chacun des modèles cinétiques appliqués sont déterminés, à chaque fois, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine par régression linéaire en utilisant un programme MATLAB simple qui fait appel aux deux fonctions *polyfit* et *polyval*. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1:Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du SDS.

Modèle cinétique	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	Ampicilline
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,033	0,013
	q_e (mg/g)	2,88	2.15
	R^2	**0,995**	**0,937**
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg min)	0,0129	0,033
	q_e (mg/g)	3,822	2,555
	R^2	**0,979**	**0,998**
Elovich	α (mg/g min)	1,57	0,485
	β (g/mg)	0,891	0,55
	R^2	**0,995**	**0,998**
Diffusion intra particule	K_{di} (mg/g min$^{1/2}$)	0,387	0,254
	C (mg/g)	0,073	0,370
	R^2	**0,968**	**0,971**

En se basant sur le tableau ci-dessus, on constate que dans le cas de la cinétique de second ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du premier ordre (2,71 mg/g pour l'AMX et 2,08 mg/g pour l'AMP). De plus, la constante de vitesse d'adsorption de l'amoxicilline est supérieure à celle de l'ampicilline. Pour le modèle d'Elovich, ~~où~~ on observe que la vitesse initiale d'adsorption (α) de l'AMX est supérieure à celle de l'AMP alors que la constante de désorption de l'AMX est inférieure à celle de l'AMP. Ces résultats sont en accord avec la remarque citée précédemment en analysant les cinétiques d'élimination des deux effluents étudiés concernant la différence de leurs capacités d'adsorption par le SDS.

IV.2.2. Cas du traitement du milieu complexe au moyen du SDS

L'application des quatres modèles cinétiques donne les résultats illustrés ci-dessous (Figure IV.3).

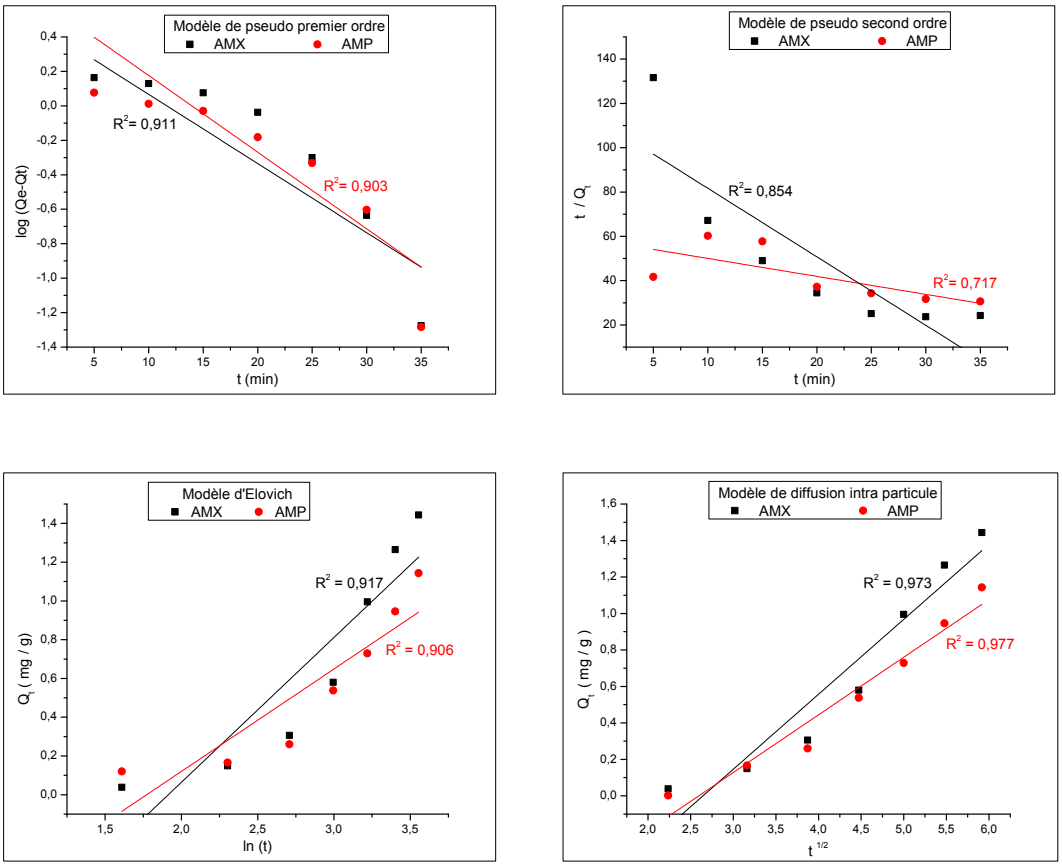


Figure IV.3: Application des modèles cinétiques sur les résultats de l'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS

Il est clair que le modèle de diffusion intra particule est le plus valide dans le cas de la rétention des deux antibiotiques présents simultanèment en milieu aqueux au moyen du tensioactif anionique SDS avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,97. Ceci indique que le transfert de masse à travers la couche limite constitue un facteur limitant. Toutefois, les faibles coefficients de corrélation obtenus avec les autres modèles, et surtout celui de pseudo second ordre indiquent une mauvaise description des cinétiques d'élimination du mélange d'antibiotiques.

Tableau IV.2:Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS

Modèle cinétique	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	Ampicilline
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	1,429	1,077
	q_e (mg/g)	0,903	0,912
	R^2	**0,911**	**0,903**
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg min)	4100	40009
	q_e (mg/g)	0,0089	$6{,}83.10^{-4}$
	R^2	**0,854**	**0,717**
Elovich	α (mg/g min)	0,197	0,259
	β (g/mg)	0,747	0,579
	R^2	**0,917**	**0,906**
Diffusion intra particule	K_{di} (mg/g min$^{1/2}$)	0,411	0,314
	C (mg/g)	1,087	0,819
	R^2	**0,973**	**0,977**

IV.2.3. Cas du traitement du milieu complexe au moyen du biosurfactant

Les résultats de l'application des modèles cinétiques sur le milieu complexe constitué par les deux antibiotiques et traité par le biosurfactant sont schématisés ci-dessous (Figure IV.4).

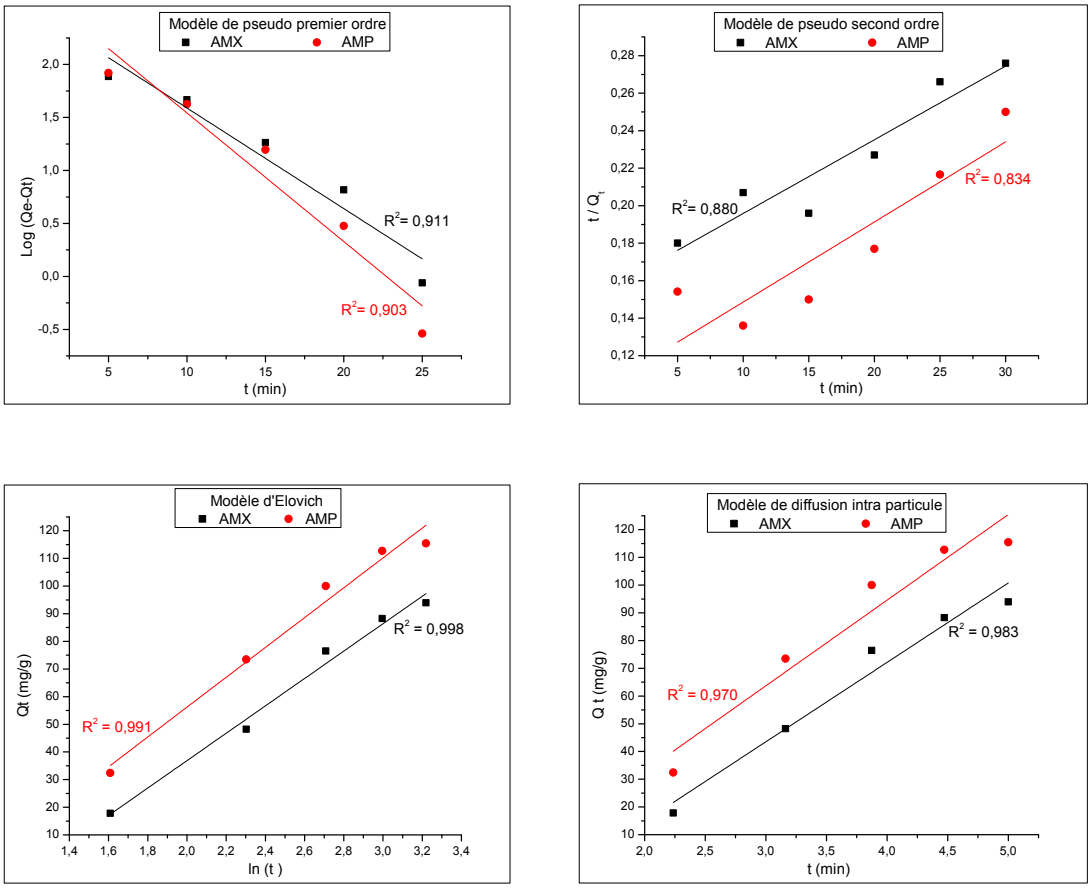


Figure IV.4: Application des modèles cinétiques sur les résultats de l'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du biosurfactant

Les résultats présentés sur ces figures montrent que le modèle d'Elovich s'applique mieux dans le cas des deux systèmes adsorbant/adsorbât étudiés, à savoir le système AMX/biosurfactant et AMP/biosurfactant vues les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2qui sont proches de l'unité. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3:Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du biosurfactant.

Modèle cinétique	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	Ampicilline
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,219	0,279
	q_e (mg/g)	345,44	480,68
	R^2	**0,970**	**0,972**
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg min)	2,81	4,121
	q_e (mg/g)	4,757	8,545
	R^2	**0,880**	**0,834**
Elovich	α (mg/g min)	0,006	0,007
	β (g/mg)	49,55	53,99
	R^2	**0,994**	**0,991**
Diffusion intra particule	K_{di} (mg/g min$^{1/2}$)	28,63	30,88
	C (mg/g)	42,41	-28,94
	R^2	**0,963**	**0,970**

D'après les résultats de la régression reportés sur le Tableau IV.3, les valeurs du premier paramètre du modèle d'Elovich indiquent que la vitesse initiale d'adsorption de l'AMP est supérieure à celle de l'AMX, ce qui conforte notre préalable constatation concernant la grande affinité du biosurfactant vis-à-vis du premier effluent. De plus, les valeurs des constantes de vitesse sont plus élevées en système Antibiotique/SDS qu'en système Antibiotique/Biosurfactant. Ce résultat renforce l'hypothèse formulée précédemment selon laquelle l'application du procédé envisagé au moyen du biosurfactant est plus rapide qu'avec le tensioactif synthétique.

IV.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette étude consiste à établir les isothermes d'adsorption des antibiotiques par le tensioactif commercial SDS et le biosurfactant.

IV.3.1. Cas du traitement du milieu simple au moyen du SDS

Les isothermes d'adsorption, par le SDS, de chacun des antibiotiques présent individuellement en milieu aqueux sont données par la figure IV.5.

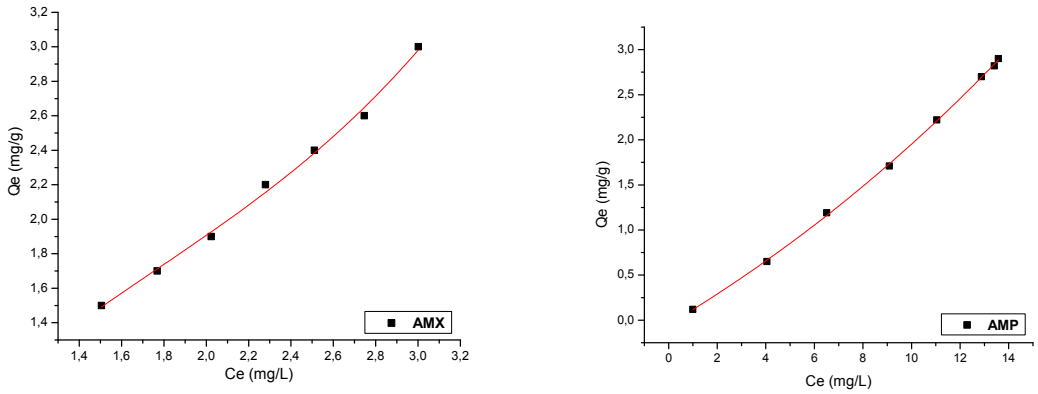


Figure IV.5: Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le SDS

L'application des principaux modèles utilisés dans la littérature pour décrire le phénomène d'adsorption mis en jeu donne les résultats illustrés par la figure IV.6 et IV.7.

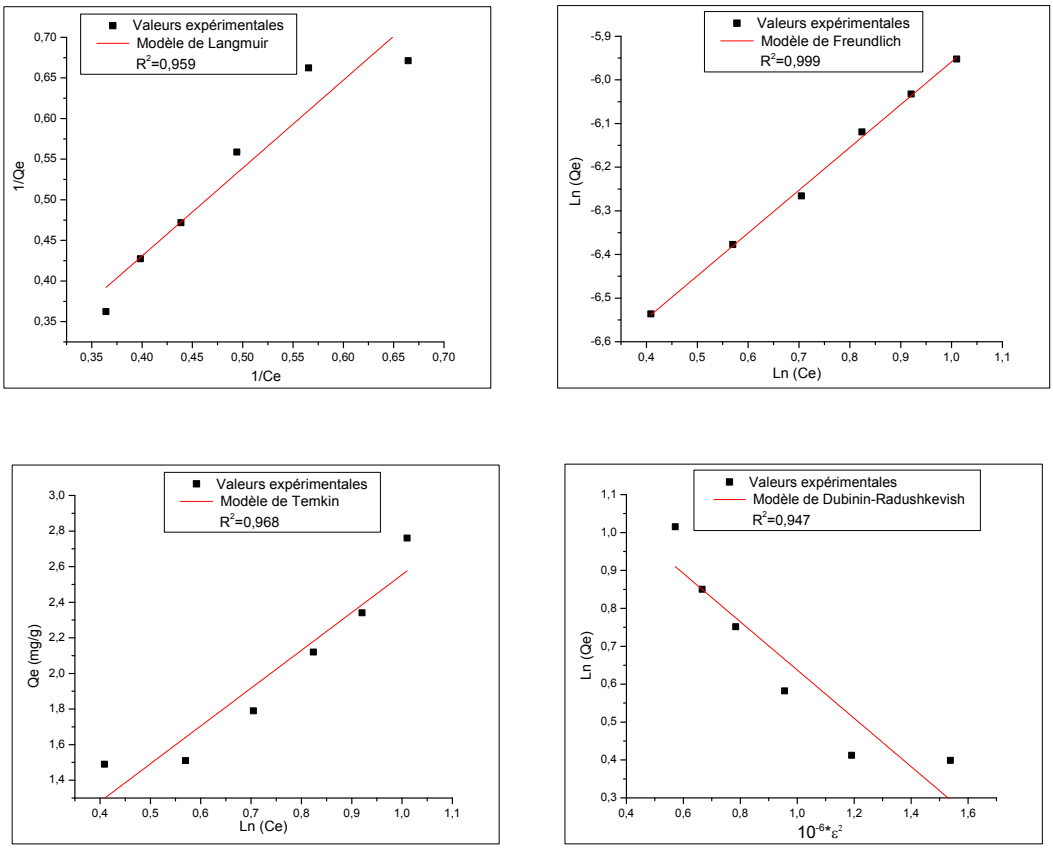


Figure IV.6: Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention del'amoxicilline par le SDS

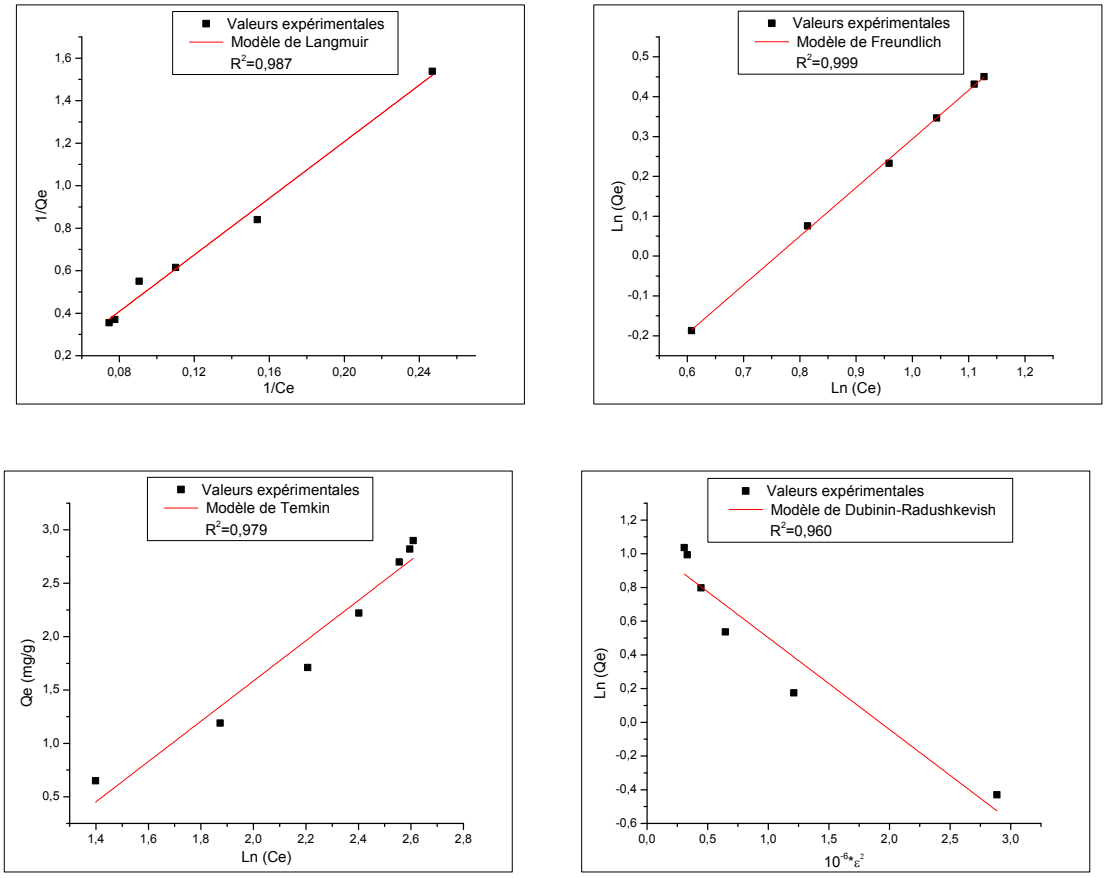


Figure IV.7: Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention de l'ampicilline par le SDS

Les paramètres des différents modèles appliqués ainsi que les coefficients de corrélation entre les modèles et les données expérimentales sont calculés en utilisant un programme MATLAB. Le tableau IV.4 résume les valeurs obtenues.

Tableau IV.4:Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du SDS.

Isotherme	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	**Ampicilline**
Langmuir	q_m **(mg/g)**	0,462	3,051
	k_L **(L/mg)**	0,002	0,024
	R_L	0,999	0,999
	R^2	**0,959**	**0,987**
	Equation	$1/q_e = 1.082/C_e - 0.002$	$1/q_e = 0.16/C_e + 6{,}82$
Freundlich	K_F **(mg/L)**	3,330	0,117
	n	0,998	0,816
	R^2	**0,999**	**0,999**
	Equation	$\ln q_e = \ln C_e - 6.91$	$\ln q_e = 1.22 \ln C_e - 0.93$
Temkin	K_T	1,214	0,313
	ΔQ	$7{,}94\times10^{5}$	$9{,}03\times10^{5}$
	R^2	**0,968**	**0,979**
	Equation	$q_e = 2{,}14 \ln C_e + 0{,}42$	$q_e = 1.89 \ln C_e - 2.18$
Dubinin-Radushkevish	K_{DR} ***(mol²/kJ²)***	$6{,}64\times10^{-7}$	$5{,}64\times10^{-6}$
	q_m **(mg/g)**	3,71	2,97
	R^2	**0,947**	**0,960**
	Equation	$\ln q_e = -1.64\times10^{-6}\varepsilon^2 + 1.31$	$\ln q_e = -5.64\times10^{-6}\varepsilon^2 + 1.09$

En observant les coefficients de corrélation obtenus, on constate que le modèle de Freundlich est le modèle le plus approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline ainsi que celle de l'ampicilline par le SDS dans le cas des milieux simples.

IV.3.2. Cas du traitement du milieu complexe au moyen du SDS

L'étude des isothermes d'adsorption en milieu complexe en utilisant le tensioactif commercial SDS donne les résultats suivants (Voir Figure IV.8 et Tableau IV.5).

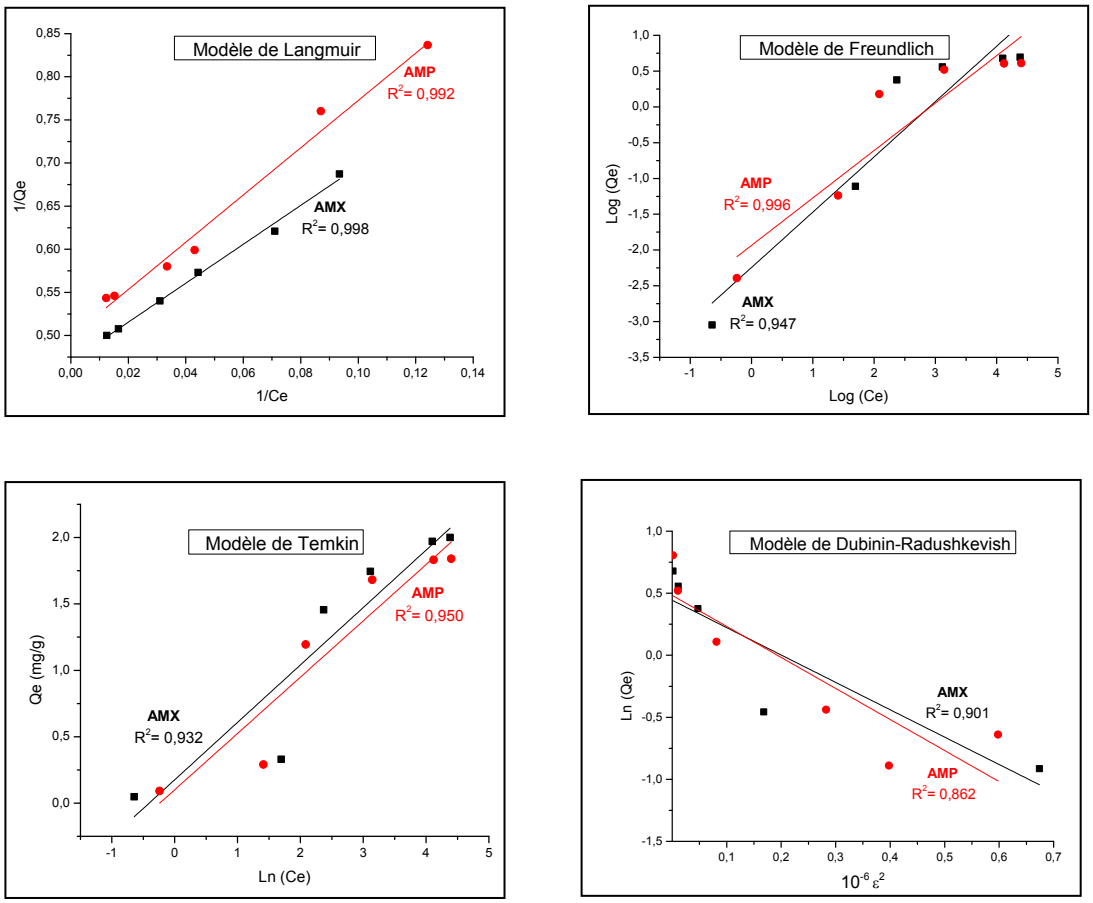


Figure IV.8: Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS

Au vu de la figure ci-dessus, il est clair que les points expérimentaux relatifs à l'adsorption des deux antibiotiques par le SDS sont bien représentés par l'isotherme de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0,998 et 0,992 pour l'amoxicilline et l'ampicilline, respectivement.

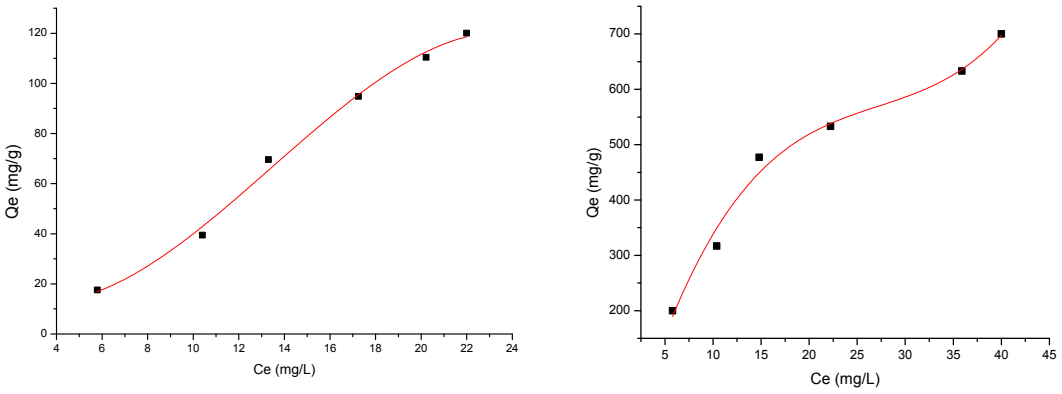
D'autre part, les paramètres de tous les modèles testés ont été estimés et récapitulés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5:Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu complexe au moyen du SDS

Isotherme	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	**Ampicilline**
Langmuir	q_m **(mg/g)**	3,485	2,303
	k_L **(L/mg)**	0,026	0,052
	R_L	0,999	0,998
	R^2	**0,998**	**0,992**
	Equation	$1/q_e = 10{,}92/C_e + 0{,}287$	$1/q_e = 8{,}37/C_e + 0{,}43$
Freundlich	K_F **(mg/L)**	0,106	0,144
	n	1,294	1,509
	R^2	**0,947**	**0,934**
	Equation	$\ln q_e = 0{,}77 \ln C_e - 2{,}24$	$\ln q_e = 0{,}66 \ln C_e - 1{,}93$
Temkin	K_T	1,502	1,268
	ΔQ	$3{,}94\times10^{6}$	$4{,}02\times10^{6}$
	R^2	**0,932**	**0,950**
	Equation	$q_e = 79.54 \ln C_e - 131.93$	$q_e = 0{,}424 \ln C_e + 0.101$
Dubinin-Radushkevish	K_{DR} **(mol²/kJ²)**	$4{,}96\times10^{-7}$	$6{,}73\times10^{-7}$
	q_m **(mg/g)**	1,307	1,225
	R^2	**0,901**	**0,862**
	Equation	$\ln q_e = -1.02\times10^{-7}\varepsilon^2 + 0{,}26$	$\ln q_e = -1.06\times10^{-7}\varepsilon^2 + 0{,}20$

IV.3.2. Cas du traitement du milieu complexe au moyen du biosurfactant

La figure IV.9 donne les isothermes d'adsorption des antibiotiques présents simultanément en milieu aqueux par le biosurfactant.



(a) **(b)**

Figure IV.9: Isothermes d'adsorption de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** par le biosurfactant

Ainsi, les résultats de l'application de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, de Frendlich, de Temkin et de Dubunin- Radushkevish sont donnés ci-dessous (Figure IV.10 et Tableau IV.6).

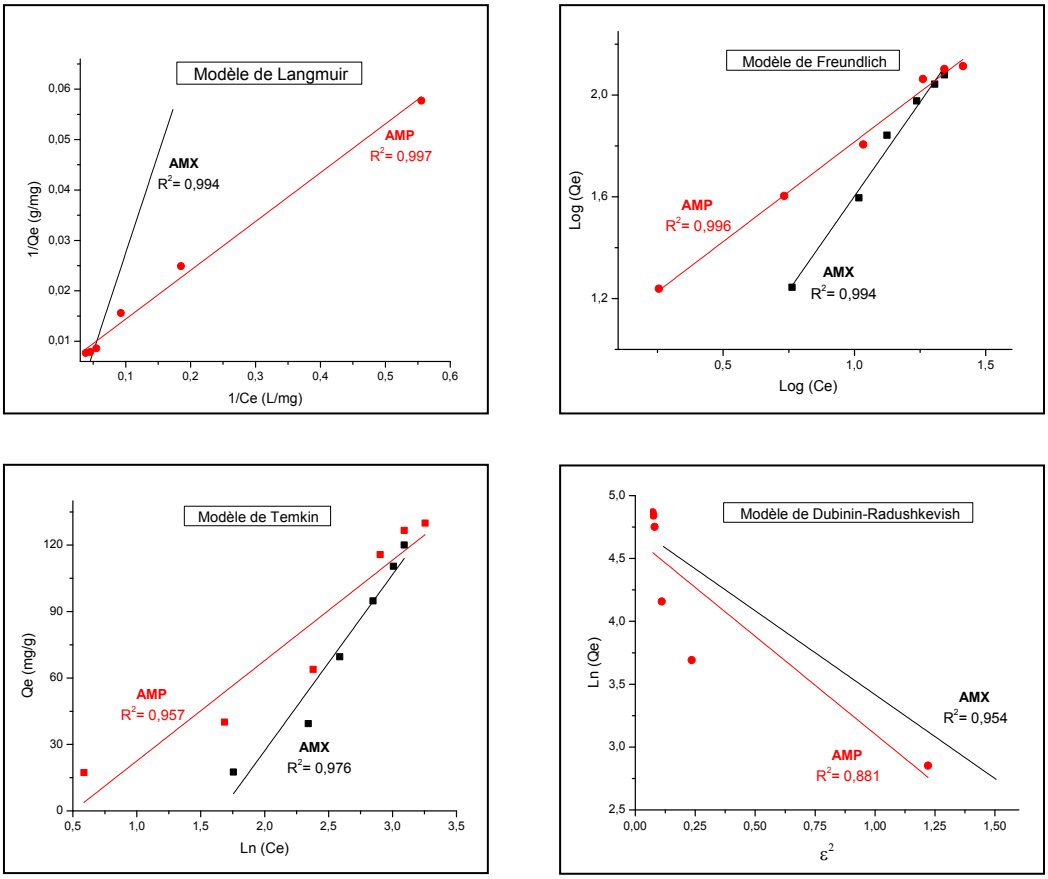


Figure IV.10: Application des principales isothermes d'adsorption sur la rétention des antibiotiques par le biosurfctant en milieu complexe.

Tableau IV.6:Récapitulatif de la modélisation des isothermes d'élimination des antibiotiques présents en milieu simple au moyen du biourfactant.

Isotherme	Paramètres	Antibiotique	
		Amoxicilline	**Ampicilline**
Langmuir	q_m **(mg/g)**	86,01	316,34
	k_L **(L/g)**	0,029	0,028
	R_L	1,001	0,998
	R^2	**0,994**	**0,996**
	Equation	$1/q_e = 0{,}391/C_e - 0.012$	$1/q_e = 0{,}097/C_e + 0.005$
Freundlich	K_F **(mg/L)**	1,325	10,74
	n	0,675	1,27
	R^2	**0,994**	**0,997**
	Equation	$\ln q_e = 1.48 \ln C_e + 0.12$	$\ln q_e = 0.78 \ln C_e + 1.03$
Temkin	K_T	0,160	0,605
	ΔQ	$2{,}14\times10^{4}$	$3{,}76\times10^{4}$
	R^2	**0,976**	**0,957**
	Equation	$q_e = 79.54 \ln C_e - 131.93$	$q_e = 45.33 \ln C_e - 22.76$
Dubinin-Radushkevish	K_{DR} **(mol²/kJ²)**	$1{,}334\times10^{-5}$	$1{,}56\times10^{-5}$
	q_m **(mg/g)**	115,74	95,54
	R^2	**0,954**	**0,881**
	Equation	$\ln q_e = -1.33\times10^{-5}\varepsilon^2 + 4.75$	$\ln q_e = 1.56\times10^{-5}\varepsilon^2 + 4.56$

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont jugés les plus représentatifs pour décrire les isothermes d'adsorption des antibiotiques par le biosurfactant. Du fait que les valeurs de R_L sont très proches de l'unité, on est en présence d'une adsorption linéaire.

IV.4. Modélisation du transfert de masse des antibiotiques

De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases constituants un système.

Dans cette étude, l'élimination des antibiotiques présents dans les effluents liquides est assurée par la formation des micelles de tensioactifs qui vont capter les molécules antibiotiques. Une étude de transfert de masse de ces molécules du milieu aqueux vers les micelles a été réalisée afin de comprendre le mécanisme de transfert de masse

gouvernant l'extraction des antibiotiques ainsi que l'étape limitant le processus. Ceci a été réalisé en appliquant la théorie de double film.

Dans le but de vérifier si l'équation (I.33) décrit le transfert de chaque antibiotique de la phase aqueuse vers la phase micellaire suivant la théorie de double film, les résultats expérimentaux ($C_1(t)$ en fonction de t) ont été modélisés au moyen d'un programme informatique. Ce programme, écrit en langage MATLAB, utilise la fonction "fminsearch" pour optimiser les coefficients du modèle (α et β) suivant la méthode des moindres carrées non linéaire.

IV.4.1. Cas du traitment des milieux simples

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux théoriques sont résumés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7:Résultats de l'application du modèle du double film dans le cas des milieux simples traités au moyen du SDS

	Amoxicilline		***Ampicilline***	
temps (min)	$C_{expérimentale}$ (mg/L)	$C_{théorique}$ (mg/L)	$C_{expérimentale}$ (mg/L)	$C_{théorique}$ (mg/L)
0	4,0000	4,0000	4,0000	4,0000
5	3,3482	3,2808	3,1550	3,3319
10	2,7600	2,7438	2,8310	2,8801
15	2,3300	2,3430	2,5710	2,5745
20	2,0200	2,0437	2,4680	2,3678
25	1,8000	1,8202	2,3210	2,2280
30	1,6400	1,6534	2,1850	2,1335
35	1,5400	1,5289	2,1290	2,0695
40	1,4400	1,4359	2,0085	2,0263
45	1,3500	1,3665	1,9550	1,9970
50	1,3100	1,3146	1,9090	1,9772
55	1,3100	1,2760	1,9120	1,9638

Ces résultats sont comparés dans la figure III.11, dans laquelle les lignes solides représentent les résultats du modèle de double film alors que les points représentent les données expérimentales. Il a été obdervéque les résultats expérimentaux peuvent etre bien décrits par ce modèle avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9996 pour l'amoxicilline et 0,9928 pour l'ampicilline.

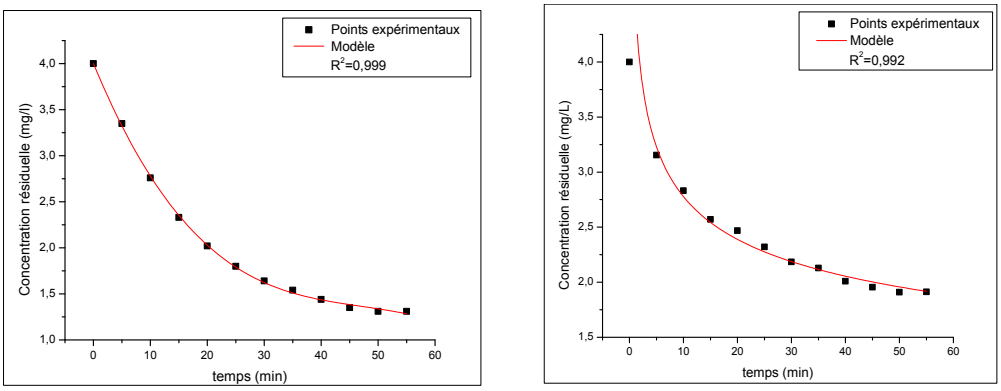


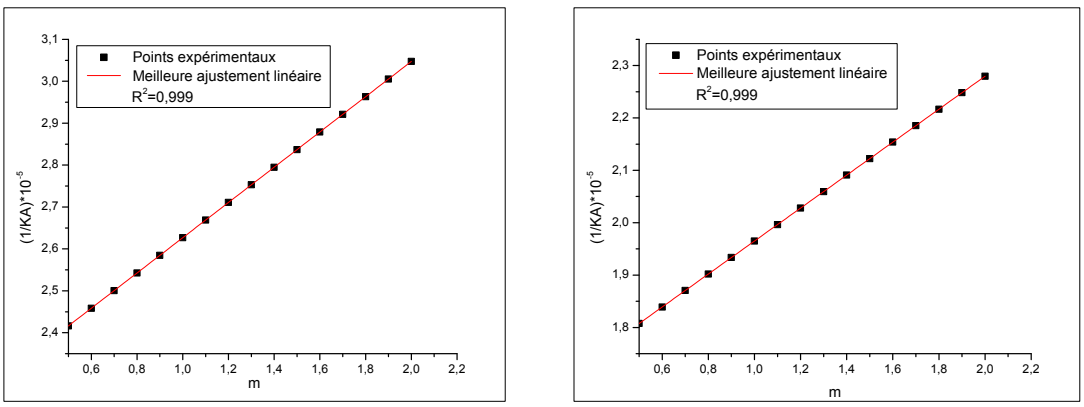
Figure IV.11: Représentationdesrésultats de l'application du modèle du double film dans le cas des milieux simples traités au moyen du SDS

Les valeurs des coefficients du modèle (α et β) donnée par le programme sont ainsi insérées dans les équations (I.34) et (I.35) pour calculer le coefficient global de transfert de masse. Les résultats sont résumés ci-dessous (Tableau III.8).

Tableau IV.8: Valeurs des coefficients du modèle (α et β) et du coefficient combiné de transfert de masse (KA) pour le milieu simple

	α	β	KA (m^3/s)
Amoxicilline	0,078	0,484	$9{,}24.10^{-6}$
Ampicilline	0,059	0,290	$4{,}15.10^{-6}$

La figure IV.12 montre que l'inverse du coefficient combiné de transfert de masse ($1/KA$) varie linéairement en fonction de m. Ces résultats permettent d'estimer les coefficients individuels $k_{aq}A$ et $k_mA$raportés ci-dessous (Tableau IV.9).



(a) **(b)**

Figure IV.12:tracé du coefficient combiné de transfert de masse ($1/KA$) en fonction du coefficient de partage (m) en cas de l'élimination de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)**

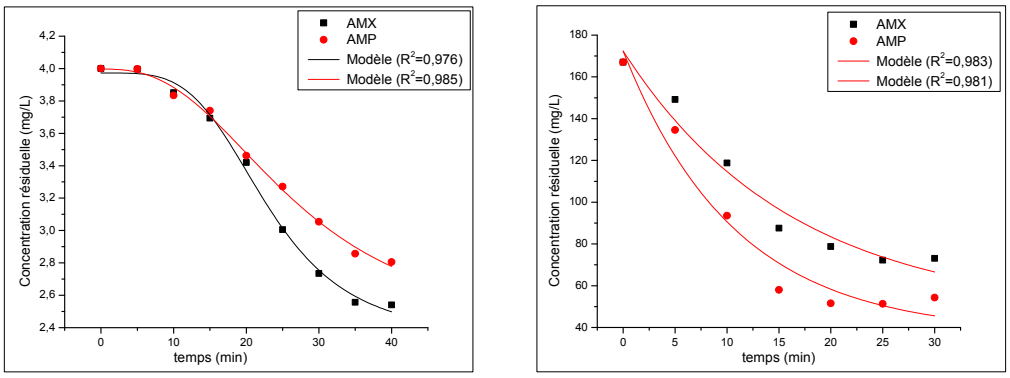
Tableau IV.9: Valeurs des coefficients individuels de transfert de masse en milieu simple

	$K_{aq}A$ (m^3/s)	K_mA (m^3/s)
Amoxicilline	$4{,}53.10^{-6}$	$2{,}37.10^{-5}$
Ampicilline	$6{,}06.10^{-6}$	$3{,}18.10^{-5}$

Comme $k_{aq}A < k_mA$, on peut conclure que la diffusion dans la phase aqueuse constitue l'étape limitante au transfert de l'antibiotique de la phase aqueuse vers la phase micellaire.

IV.4.2. Cas du traitment du milieu complexe

Les résultats issus de l'application du programme MATLAB décrit auparavant sur les données du traitement du milieu complexe au moyen du tensioactif synthétique et celui biologique sont présentésci-dessous (Figure III.13).



(a) **(b)**

Figure IV.13:Résultats de l'application du modèle du double film dans le cas du milieu complexe traité au moyen du SDS **(a)** et du biosurfactant**(b)**

Les coefficients de corrélation obtenus suggerent que les résultats expérimentaux peuvent être bien décrits par le modèle de double film. Les valeurs des coefficients du modèle (α et β) ainsi que du coefficient global de transfert de masse sont résumés ci-dessous (Tableau IV.10).

Tableau IV.10: Valeurs des coefficients du modèle (α et β) et du coefficient combiné de transfert de masse (KA) pour le milieu complexe

		α	β	KA (m^3/s)	R^2
SDS	***Amoxicilline***	0,215	0,630	$3,89.10^{-6}$	0,976
	Ampicilline	0,085	0,661	$1,61.10^{-6}$	0,985
Biosurfactant	***Amoxicilline***	0,087	0,214	$1,19.10^{-5}$	0,983
	Ampicilline	0,054	0,249	$8,62.10^{-5}$	0,981

On observe que les coefficients combinés de transfert de masse obtenus en utilisant le biosurfactant sont plus importants que ceux obtenus en utilisant le SDS, ceci confirme notre constatation concernant la plus grande préférence des effluents vis-à-vis dutensioactif biologique que celui synthétique. De même, on remarque la plus grande aptitude de transfert des molécules de l'amoxicilline de la phase aqueuse vers la phase micellaire du SDS et celle de l'ampicillinevers les micelles du biosurfactant.

La variation linéaire de l'inverse du coefficient combiné de transfert de masse ($1/KA$) en fonction de $m$permet d'estimer les coefficients individuels $k_{aq}A$ et k_mA rapportés ci-dessous (Tableau IV.11).

Tableau IV.11: Valeurs des coefficients individuels de transfert de masse en milieu complexe

		$K_{aq}A$ (m^3/s)	K_mA (m^3/s)
SDS	***Amoxicilline***	$1,32.10^{-6}$	$8,73.10^{-5}$
	Ampicilline	$3,45.10^{-6}$	$5,11.10^{-5}$
Biosurfactant	***Amoxicilline***	$7,16.10^{-5}$	$3,53.10^{-4}$
	Ampicilline	$4,32.10^{-5}$	$2,19.10^{-4}$

Comme $k_{aq}A < k_mA$, on peut conclure que la diffusion dans la phase aqueuse constitue l'étape limitante au transfert de l'antibiotique de la phase aqueuse vers la phase micellaire.

IV.5. Modélisation par les réseaux de neurones artificiels

Les Réseaux de Neurones Artificiels, tels que décrits dans le premier chapitre, sont considérés comme des boites noires paramétrables dont le but est de trouver un lien entre les entrées et les sorties à travers un échantillon de données durant la phase d'apprentissage.

IV.5.1. Analyse des données

L'analyse statistique des données d'entrée et de sortie, en termes de moyenne arithmétique $\overline{x}$ (Equation IV.1), de la déviation standard (Equation IV.2), du minimum et du maximum, est indiquée dans le tableau IV.12.

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \text{(IV.1)}$$

$$DS = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x - \overline{x})^2\right)^{1/2} \qquad \text{(IV.2)}$$

Tableau IV.12: Analyse statistique des données numériques d'entrée et de sortie

		Moyenne	*DS*	*Min*	*Max*
Variables d'entrée	**t (min)**	25,26	17,48	0	60
	w (trs/min)	334,03	83,52	100	600
	C_{ATB} (mg/l)	38,49	13,65	1	100
	C_{TA} (mg/l)	0,71	0,63	0,024	3
	T (°C)	24,62	4,84	15	40
	pH	4,57	2,23	1	10
Variable de sortie	**Q (mg/g)**	14,69	27,32	0	129,9

IV.5.2. Elaboration du modèle

La structure du modèle neuronal obtenu et ses caractéristiques sont données par le tableau IV.13. Une couche cachée était suffisante pour prévoir avec assez de précision les profils de la capacité d'adsorption des antibiotiques par les tensioactifs.

Tableau IV.13: Caractéristique du réseau de neurones artificiels optimal obtenu

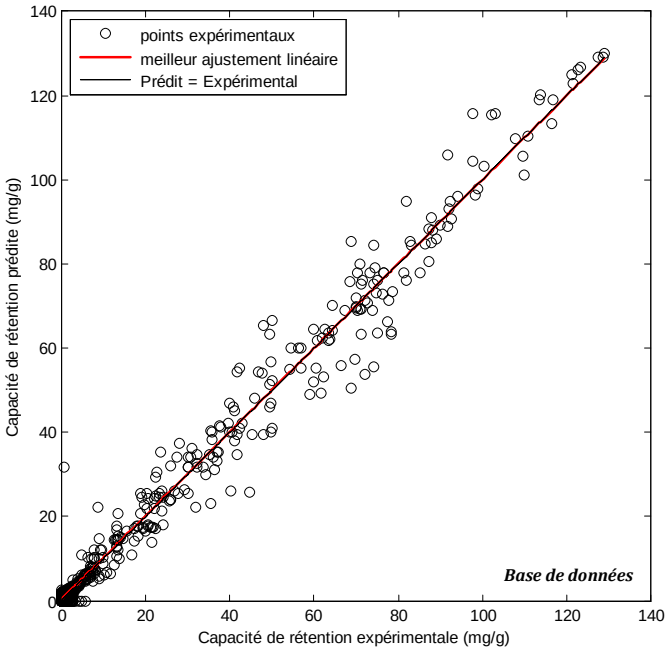
Algorithme d'apprentissage	*Couche d'entrée*	*Couches cachées*			*Couche de sortie*	
	Nombre de neurones	*Nombre*	*Nombre de neurones*	*Fonction d'activation*	*Nombre de neurones*	*Fonction d'activation*
BFGS	8	1	15	Tanh	1	Logistic

IV.5.3. Présentation des résultats

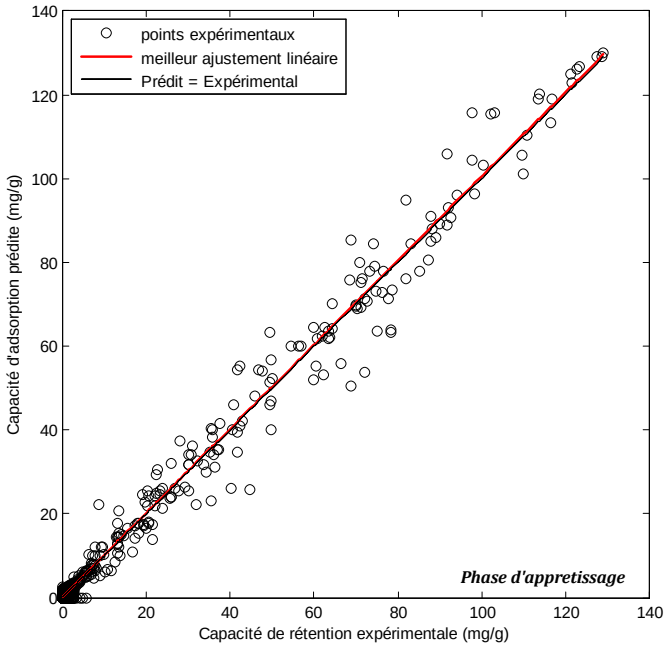
Une comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le RNA pour la totalité de la base de données ainsi que pour les trois sous

ensembles:apprentissage, test et validation est donnée dans la figure IV.14 dans laquelle sont tracés:

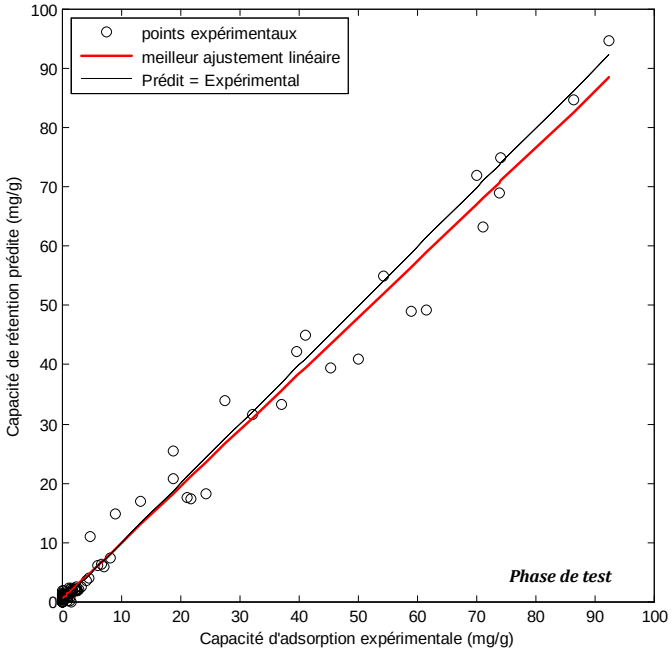
- les sorties en fonction des objectifs par des cercles;
- le meilleur ajustement linéaire par une ligne pointillée;
- l'ajustement parfait par une ligne continue.



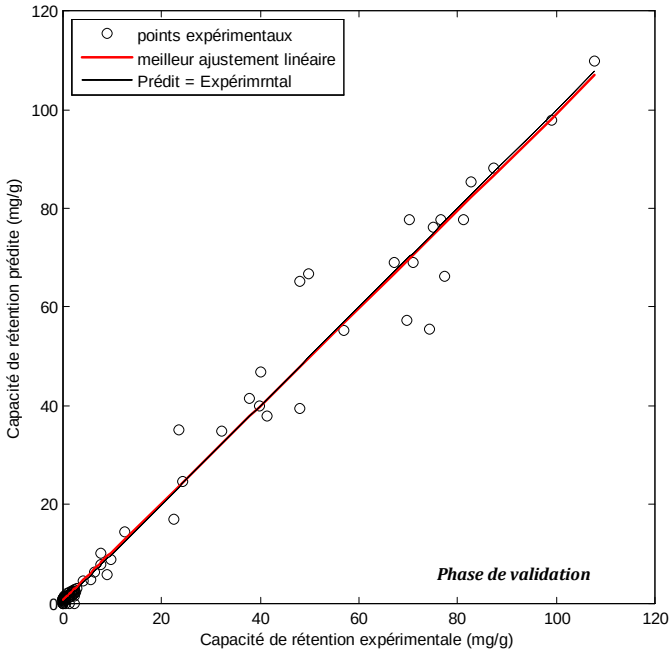
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.14: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées par le RNA pour la totalité de la base de données (a), la phase d'apprentissage (b), de test (c), et de validation (d).

Vue l'étroitesse de l'écart entre les données expérimentales et les résultats fournis par le modèle neuronal traduit par le nuage de points au voisinage de la bissectrice, le RNA optimisé est jugé efficace dans la prédiction de la capacité d'adsorption dans la gamme des données d'entrée contenus dans l'ensemble d'apprentissage.

Une analyse de régression linéaire entre les sorties (valeurs calculées) et les objectives (valeurs expérimentales) correspondantes a été effectuée en utilisant la fonction ***postreg*** de MATLAB pour les données d'apprentissage, de test, de validation et puis pour l'ensemble de toutes les données. ***postreg***donne trois paramètres: les deux premiers ***(m)*** et ***(b)*** correspondent, respectivement, à la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure régression linéaire. La troisième variable est le coefficient de corrélation ***(R)*** entre les sorties et les cibles. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14: Résultats de la régression linéaire

	Apprentissage	*Test*	*Validation*	*Total*
R	0,993	0,992	0,987	0,992
m	1,004	0,954	0,988	0,998
b	0,125	0,391	0,548	0,218

Sachant qu'un ajustement parfait correspond à $m = 1$, $b = 0$ et $R = 1$, les valeurs présentées ci-dessus prouve que l'approche neuronale proposée donne des résultats satisfaisants. Cette constatation "préliminaire" doit être vérifiée en évaluant d'autres coefficients statistiques.

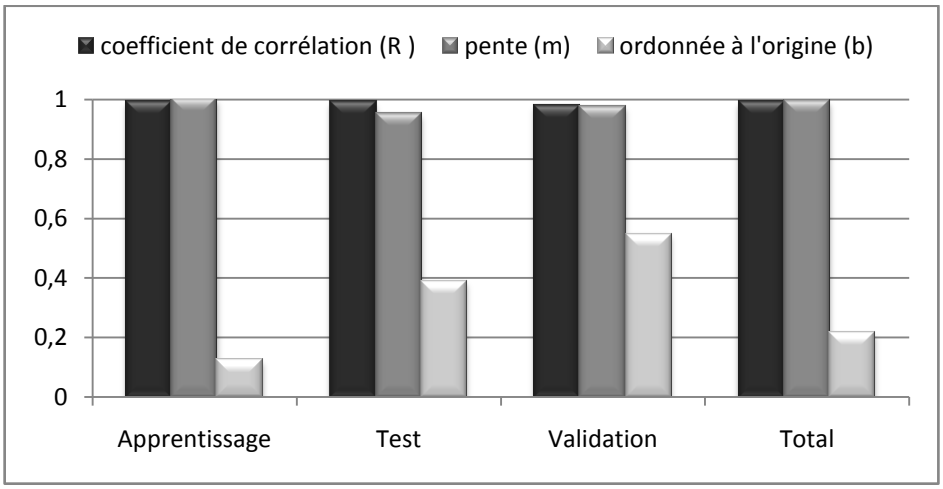


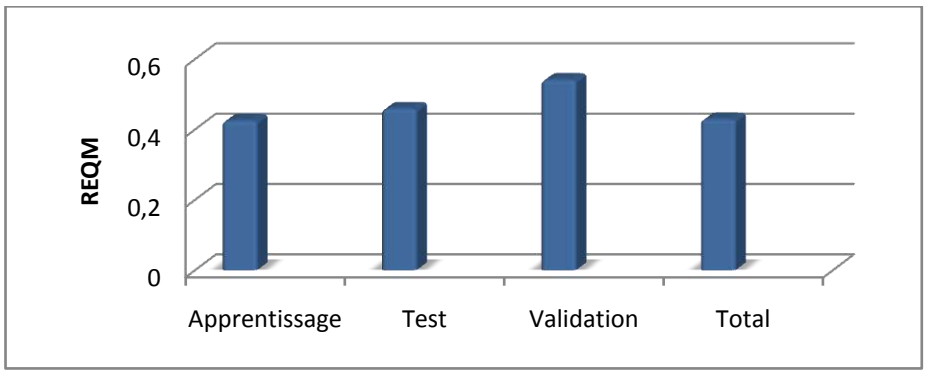
Figure IV.15:Résultats de régression entre les valeurs expérimetales et celles prédite par le RNA

IV.5.4. Performances du modèle

Le tableau IV.15 et la figure IV.16 résument les performances du modèle neuronal développé en termes des différents coefficients présentés dans le chapitre II.

Tableau IV.15: Evaluation des performances du modèle.

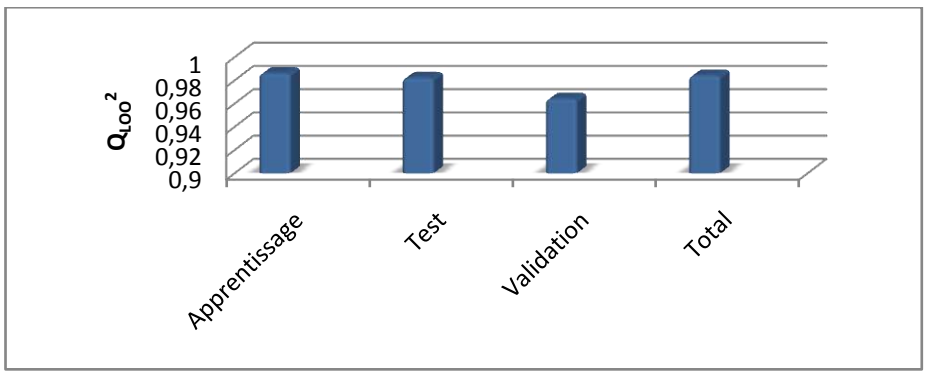
	Donnée d'apprentissage	*Données de test*	*Données de validation*	*Ensemble de données*
REQM	0,425	0,459	0,541	0,429
ESP (%)	2,969	3,548	2,771	2,926
Q^2_{Loo}	0,986	0,982	0,964	0,984
$Q^2_{ext(test)}$	-	0,982	0,965	-



(a)



(b)



(c)

Figure IV.16: Evaluations des coefficients statistiques

Les déviations des prédictions obtenues par le modèle neuronal optimisé sont faibles.Ces coefficients (R^2), dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1, sont interprétés comme étant la proportion de la variabilité de la variable dépendante expliquée par le modèle. Plus R^2 est proche de 1, plus le modèle est précis. La REQM est utilisée pour évaluer la capacité prédictive et la précision du modèle. Les modèles avec des valeurs plus petites de RMSE donnent des prédictions hautement fiables.

Les valeurs des coefficients de corrélations obtenus montrent la robustesse du modèle neuronal établi et la possibilité de prédiction des différents paramètres.

IV.5.6. Etude de lasensibilité des paramètres

La figure IV.17 illustre la contribution de chaque variable d'entrée (tc, w, CATB, CTA, T, pH, ATB et TA) sur la sortie du RNA(Q).

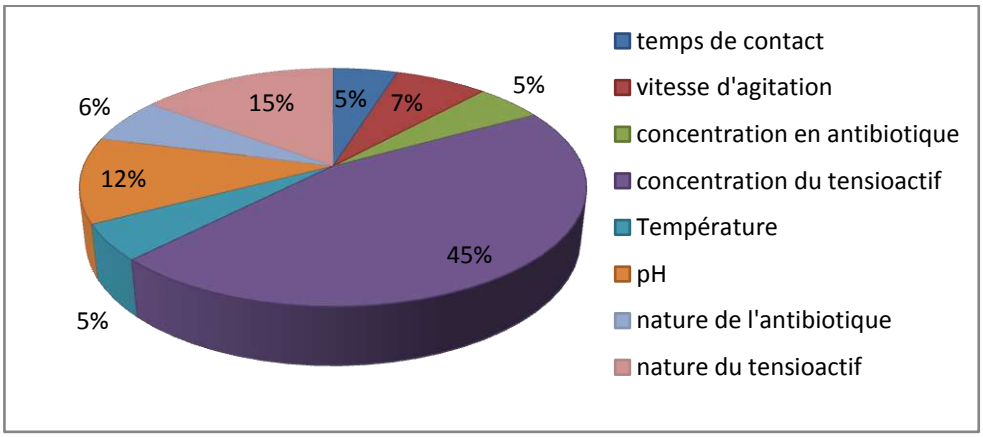


Figure IV.17: Présentation des pourcentages de contribution de chaque variable d'entrée sur la capacité d'adsorption.

On constate que le pourcentage de contribution relative de chaque variable dépasse 5% montrant ainsi l'importance de toutes les variables sur la sortie du RN (**Khaouane**, 2013) et confirment par conséquent leur choix durant la réalisation de la partie expérimentale. Cependant, parmi les huit paramètres d'entrée considérés, la concentration du tensioactif détient la contribution la plus importante suivie respectivement par la nature du tensioactif et du pH. Le système est jugé moins sensible au reste des paramètres qui présentent pratiquement la même contribution.

IV.6. Conclusion

Un modèle de réseaux de neurones artificiels a été développé, capable d'évaluer la capacité d'adsorption des antibiotiques par les tensioactifs. Les résultats ont montré une

bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle optimisé. Le modèle neuronal optimisé a pu prédire avec suffisamment de précision la sortie désirée (Q) pour l'ensemble des données traitées. De plus, l'analyse de sensibilité a montré l'importance des huit paramètres d'entrées choisis.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En raison des effets nocifs dus à l'utilisation commune et à grande échelle des antibiotiques dans le domaine médical, vétérinaire et agriculture, il est primordialque ces substances ne doivent pas altérer notre environnement. Par conséquent, la nécessité du traitement des effluents et des eaux résiduaires chargées de ces molécules jusqu'à leur quasi-totale élimination est devenue un sujet de préoccupation au niveau mondial dans les domaines de l'environnement et de la santé publique.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre général de la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux, a pour objectif le traitement des effluents pharmaceutiques liquides au moyen de tensioactifs. Cette technique qui tire profit des propriétés individuelles de micellisation et d'adsorption des molécules amphiphiles a été appliquée sur des milieux simples et complexes constitués par des solutions aqueuses synthétiques contenant deux antibiotiques de la famille des β-lactames: Amoxicilline et Ampicilline. Ce travail qui a été conduit en utilisant un tensioactif anionique classique et un biosurfactant, a consisté en une étude expérimentale détaillée suivie d'une étude de modélisation physique et neuronale. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants médicamenteux par les molécules amphiphiles en solution aqueuse.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse consistait en une revue bibliographique dans laquelle nous avons présenté les risques associés à la présence des antibiotiques dans l'environnement et les différents procédés de leur élimination. Ensuite, nous avons exposé les différents procédés de traitement au moyen de tensioactifs en citant les travaux publiés dans ce contexte.

L'aptitude des tensioactifs à servir de substituts aux adsorbants classiques a été clairement mise en évidence à travers les capacités d'adsorption recensées. En revanche la comparaison des performances des deux tensioactifs vis-à-vis des antibiotiques en terme de capacités de sorption a révélé que le tensioactif biologique présente une meilleure efficacité de rétention des antibiotiques par rapport à celui synthétique et au bout d'un temps de contact plus court.

A la lumière des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur le procédé envisagé, il apparait que les propriétés épuratoires des amphiphiles utilisés sont considérablement affectées par les conditions

opératoires à savoir:le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'antibiotique, la concentration du tensioactif, la température, le pH et la présence des sels. L'étude paramétrique réalisée nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'élimination des effluents est affectée par la concentration initiale du tensioactif utilisé.
- Les meilleures quantités adsorbées ont été obtenues pour des pH acides lors du traitement au moyen du SDS, et un pH neutre en cas de traitement par le biosurfactant.
- L'adsorption est maximale pour une vitesse d'agitation optimale de 400 tr/min pour le SDS et de 300 tr/min pour le biosurfactant.
- La concentration en antibiotique correspondant au meilleur taux de rétention est de 0,04 g/l.
- La présence des sels affecte le traitement appliqué. Ainsi les sels testés favorisent l'élimination des antibiotiques mais à concentration bien définie.

L'étude de l'élimination des antibiotiques en compétition binaire a permis de constater une diminution des capacités d'adsorption par comparaison aux valeurs obtenues en système monocomposé.

L'étude thermodynamique a démontré la spontanéité du processus d'adsorption des deux antibiotiques par les deux tensioactifs du fait les valeurs négatives de ΔG^0 obtenues pout tous les milieux considérés.

Cette étude expérimentale a été suivie par une étude de modélisation physique et neuronale.

L'élaboration des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption en faisant appel aux modèles classiques de l'adsorption a montré que celui de Freundlich donne de meilleurs résultats dans le cas des milieux simples. En revanche, en plus du modèle de Langmuir qui décrit bien l'isotherme d'adsorption des deux antibiotiques présents simultanément en milieu complexe par le SDS, le modèle de Freundlich est applicable aussi en utilisant le biosurfactant.

Le modèle de pseudo premier ordre et celui d'Elovich sont jugées les plus fiables pour caractériser les cinétiques d'adsorption des antibiotiques en milieu simple. En milieu complexe, le modèle de diffusion intraparticule décrit mieux les cinétiques d'adsorption au moyen du SDS, alors que celui d'Elovich est le plus applicable lorsque le traitement est appliqué au moyen du biosurfactant.

Le modèle de double film est jugée capable de décrire le transfert de masse des antibiotiques de la phase aqueuse vers la phase micellaire. De plus, les valeurs des coefficients individuels de transfert de masse obtenus confirment que la diffusion dans la phase aqueuse constitue l'étape limitant au transfert de l'antibiotique de la phase aqueuse vers la phase micellaire.

Une base de données créée à partir des résultats expérimentaux recueillis a été ensuite utilisée pour la modélisation neuronale du procédé envisagé. A cet égard, on a procédé à l'optimisation d'un réseau de neurones artificiel dont la fonction est de prédire la capacité d'adsorption des antibiotiques étudiés au moyen des tensioactifs utilisés en utilisant les huit entrées suivantes: le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'antibiotique, la concentration du tensioactif, la température, le pH, la nature de l'antibiotique et celle du tensioactif. Le modèle neuronal optimisé a pu prédire avec précision la sortie désirée pour l'ensemble des données traitées. En effet, l'application du RNA à l'ensemble de données de la phase de validation a permis d'obtenir un coefficient de corrélation R^2=0,987, une erreur quadratique moyenne REQM=0,541, une erreur standard de prédiction ESP=2,771%, un coefficient de leave-one-out cross-validation $Q^2_{LOO} = 0{,}964$ et un coefficient de validation externe $Q^2_{ext\,(val)} = 0{,}965$.

L'étude de la sensibilité des paramètres montre le pourcentage de contribution relative de chaque variable dépasse 5% indiquant ainsi l'importance de toutes les variables sur la sortie du RNA. Cependant, parmi les huit paramètres d'entrée considérés, la concentration du tensioactif détient la contribution la plus importante suivie respectivement par la nature du tensioactif et du pH.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle de laboratoire confirment l'intérêt du procédé de traitement des effluents pharmaceutiques liquides par adsorption au moyen de tensioactif. Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives de recherche futures relatives à la mise au point de procédés de traitement des effluents pharmaceutiques au moyen de tensioactifs. Les résultats obtenus peuvent être renforcés et étendus par:

- Le test avec d'autres biosurfactants;
- L'essai de traitement d'effluents industriels réels;
- L'étude du devenir des tensioactifs chargés en polluants;
- L'investigation de la faisabilité du traitement en continu.

Références Bibliographiques

A

Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M., (2014),*Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium*, Journal of materials and environmental science, 5 (6): 1927-1939.

Abe M., (1999), *Synthesis and applications of surfactants containing fluorine*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4: 354-356.

Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., (2005), *Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina*, Separation and Purification Technology, 44: 139-144.

Adak A., Pal A., (2006), *Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies*, Separation and Purification Technology, 50: 256-262.

Adamczac H., Materna K., Urbanski R., Szymanowski J., (1999), *Ultrafiltration of Micellar Solutions Containing Phenols*, Journal of Colloid Interface Science, 218: 359 - 368.

Adriano W.S., Veredas V., Santana C.C., Gonçalves L.R.B., (2005), *Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: kinetics, equilibrium and validation of finite bath models*, Biochemical engineering, J. 27 (2): 132-137.

Akhtar F., Hoque M. A., Khan M. A., (2008), *Interaction of cefadroxyl monohydrate with CTAB and SDS*, J. Chemical Thermodynamics, 40: 1082–1086.

Alam M. S., Mandal A. B., (2012) *Thermodynamic studies on mixed micellization of amphiphilic drug amitriptyline hydrochloride and nonionic surfactant Triton X-100*, Journal of Molecular Liquids, 168: 75–79.

Alaton, I.A., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G., (2004), *Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent*, Journal of Environmentam management, 73: 155–163.

Al-Arajil L., Abd Rahman R. N. Z. R., Basri, Salleh M. A. B., (2007), *Minireview: microbial Surfactant,* Journal of Molecular Biology and Biotechnology, 15(3): 99-105.

Alexandridis P., Holzwarth J. F., and Hatton T. A., (1997), *Kinetics of Solute Partitioning at Surfactant Monolayers in Water-in-Oil Microemulsions*, Journal of Molecular Liquids, 72: 55-68.

Ammar M. Y., (2007), *Mise en oeuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition Batch/Continu*, Thèse de Doctorat en Génie des procédés et de l'Environnement, I.N.P de Toulouse, France.

Andersen H. R., Hansen M., Kjolholt J., Stuer-Lauridsen F., Ternes T., Halling-Sørensen B., (2005), *Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment*, Chemosphere, 61: 139-146.

Ashton D., Hilton M. and Thomas K.V., (2004), *Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom*, Science of the Total Environment, 333: 167-184.

B

Bajpai S. K., Bajpai M., Rai N., (2012), *Sorptive removal of ciprofloxacin hydrochloride from simulated wastewater using sawdust: Kinetic study and effect of pH*, Water SA, 38-5: 673-682.

Balcioglu IA, Otker M., (2003), *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/ H_2O_2 processes*, Chemosphere, 50: 85–95.

Banat I., (2000), *Les biosurfactants plus que jamais sollicités*. Biofutur;mensuel Européen de biotechnologie, 198**:** 40-46.

Bao X., Qiang Z., Chang J.H., Ben W., Qu J., (2014), *Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite and its application for sulfonamide antibiotics removal from wate*r, Journal of Environmental Sciences, 26: 962–969.

Batt A L., Kim S., Aga D S., (2007), *Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations*, Chemosphere, 68: 428–435.

Batista RM., Rufino RD., Luna JM., De Souza JEG., Sarubbo LA, (2010), *Effect of medium components on the production of a biosurfactant from Candida tropicalis applied to the removal of hydrophobic contaminants in soil*, Water Environment Research, 82: 418–25.

Behera S. K., Kim H. W., Oh J. E, Park H. S., (2011), *Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea*, Science of the Total Environment, 409: 4351–4360.

Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Roldan G., Casas F., (2011), *Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices*, Chemical Engineering Journal, 168: 1149–1156.

Besse J. P., (2010), *Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur: évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce*, thèse de Doctorat en Toxicologie de l'Environnement, Université de Metz, France.

Boillot C., (2008), *Évaluation des risques écotoxicologiques liés aux rejets d'effluents hospitaliers dans les milieux aquatiques,* thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

Bonot S., (2010), *Persistance et dissémination du plasmide pB10, vecteur de gènes de résistance aux antibiotiques, dans des biomasses issues de stations d'épuration d'eaux usées urbaines*, thèse de Doctorat en Sciences de la Vie et de la Santé, Université Henri Poincaré, France.

Boukhelkhal A., Benkortbi O., Hamadache M., Ghalem N., Hanini S., Amrane A., (2016), Adsorptive *removal of amoxicillin from wastewater using wheat grains:equilibrium, kinetic, thermodynamic studies and mass transfer*, Desalination and Water Treatment, 226-323.

Boxall A. B. A., (2006), Johnson P., Smith E. J., Sinclair C. J., Stutt E. and Levy L. S., *Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 2288-2297.

Braschi I., Blasioli S., Gigli L., Gessaa C. E., Albertib A., Martucci A., (2010), *Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications*, Journal of Hazardous Materials, 178: 218–225.

Bui T. X., Choi H., (2009), *Adsorptive removal of selected pharmaceuticaks by mesoporous silica SBA-15*. Journal of Hazardous Materials, 168: 602-608.

C

Cao W., Liuc Q., Wanaga Y. Mujtaba I.M., (2016), *Modeling and simulation of VMD desalination process by ANN*, Computers and Chemical Engineering, 84: 96–103.

Capdeville M. J., (2011), *Études des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits émergents dans les systèmes aquatiques*, thèse de Doctorat en Sciences Chimiques, Université Bordeaux I, France.

Carballa M., Omil F., Lema J. M., Lompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T., (2004), *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*, Water Research, 38: 2918–2926.

Chaghi R., (2007), *Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse molaire dans un système micellaire*, thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France.

Chassagne C. (2012), *Caractérisation phénotypique de souches d'entérobactéries produisant une oxacillinase-48*, thèse de Doctorat en Biologie médicale, Université de Lorraine, France.

Christofi N. et Ivshina I.B., (2002), *Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation*, Journal of Applied Microbiology, 93: 915-929.

Chuo S C., Mohd-Setapar S. H., Mohamad-Aziz S. N., Starov V. M., (2014), *A new method of extraction of amoxicillin using mixed reverse micelles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 460: 137–144.

Corvaglia A. R., (2006), *Rôle des résidus d'antibiotiques dans les environnements hydriques sur la sélection et la diffusion de bactéries résistantes des genres Aeromonas, Acinetobacter et Legionella*, thèse de Doctorat en botanique et biologie végétale, Université de Genève, Suisse.

Cudina O., Karljikovic-Rajic K., Ruvarac-Bugarcic I., Jankovic I. (2005), *Interaction of hydrochlorothiazide with cationic surfactant micelles of cetyltrimethylammonium bromide*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 256: 225–232.

D

Damez C., (2006), *Transformation d'agro-ressources régionales et étude de leurs propriétés amphiphiles*, thèse de Doctorat en Chimie Organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, France.

Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., (2007), *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*, Journal of Hazardous Materials, 150: 790–794.

Daughton C. G., (2002), *Environmental stewardship and drugs as pollutants*, The Lancet, 360: 1035-1036.

Dauvergne J., (2010), *Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires*, thèse de Doctorat en Chimie Organique, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, France.

Davis J., (2007), *Microbes have the last word*, MBO reports, 8(7): 616 - 621.

Deriszadeh A., Husein M. M., Harding T. G., (2014), *Co-Contaminant-Aided Removal of Organics from Produced Water Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration*, The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, 7: 173-202.

Desai J. D. et Banat I. M., (1997), *Microbial production of surfactants and their commercial potential*, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 61 (1): 47-64.

Dinh M. Q., (2012), *Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire*, thèse de Doctorat en Géosciences et Ressources naturelles, Ecole pratique des hautes études – Paris, France.

Dirany A., (2010), *Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée*, thèse de Doctorat en Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, France.

Domínguez J. R., González T., Palo P., Cuerda-Correa E. M., (2011), *Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs,* Desalination, 269: 231–238.

Dong L., Huang S., Luo Q., Zhou X., Zheng S., (2009), *Glutathione extraction and mass transfer in di-(2-ethylhexyl) ammonium phosphate/octanol reverse micelle*, Biochemical Engineering Journal 46: 210–216

Dovyap Z., Bayraktar E., Mehmetoglu U., (2006), *Amino acid extraction and mass transfer rate in the reverse micelle system*, Enzyme and Microbial Technology, 38: 557–562.

Drillia P., Dokianakis S. N., Foutoulakis M. S., Karnaros M., Stamatelatou K., Lyberatos G., (2005), *On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole*. Journal of Hazardous Materials, 122: 259-265.

E

Edwards K.R., Lepo J.E. et Lewis M.A., (2003), *Toxicity comparison of biosurfactants, and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species*, Marine Pollution Bulletin, 46: 1309-1316.

El-Abbassi A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A., (2014), *Cloud point extraction of phenolic compounds from pretreated olive mill wastewater,* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2: 1480–1486.

ElSayed E. M., Prasher S. O., Patel R. M., (2013), *Effect of nonionic surfactant Brij 35 on the fate and transport of oxytetracycline in soil*, Journal of Environmental Management, 116: 125-134.

Enache M., Volanschi E., (2011), *Spectral Studies on the Molecular Interaction of Anticancer Drug Mitoxantrone with CTAB Micelles*, Journal of Pharmaceutical Sciences, 100: 558-565

Epoune Lingome C., (2011), *Nouveaux agrotensioactifs glycolipidiques: synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation*, thèse de Doctorat en Chimie, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.

Exall K., Balakrishnan V. K., Toito J., McFadyen R., (2013), *Impact of selected wastewater constituents on the removal of sulfonamide antibiotics via ultrafiltration and micellar enhanced ultrafiltration*, Science of the Total Environment, 461/462: 371–376.

F

Fang Z., Chen J., Qiu X., Qiu X., Cheng W., Zhu L., (2011), *Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles*, Desalination, 268: 60–67.

Faure S., (2009), *Transfert d'un gène de résistance aux β-lactamines blaCTX-M-9 entre Salmonella et les entérobactéries de la flore intestinale humaine: impact d'une antibiothérapie*, thèse de Doctorat en Biologie et Santé, Université de Rennes I, France.

Fakhri A., Adami S.,(2013), *Adsorption and thermodynamic study of cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto Mgo nanoparticles*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45: 1001–1006.

Ferrari B., Paxeus N., Giudice R. L., Pollio A., Garric J., (2003), *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 55: 359–370.

Ferrera Z.S., Padron Sanz C., Santana C. M., Rodriguez J. J .S., (2004), *The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples*, Trends in Analytical Chemistry, 23: 469-479.

Fiechter A., (1992), *Biosurfactants: moving towards industrial application*, Trends in biotechnology, 10: 3-12.

G

Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R., Kümmerer, K., (2007), *Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests*, Chemosphere, 67: 604–613.

Ghauch A., Tuqan A., Abou-Assi H., (2009), *Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles***,** Environmental Pollution, 157: 1626–1635.

Gherbi N., (2008), *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Constantine, Algérie.

Ghouas H., Haddou B., Kameche M., Derriche Z., Gourdon C., (2012), *Extraction of humic acid by coacervate: Investigation of direct and back processes*, Journal of Hazardous Materials, 205/206: 171–178.

Göbel A., Mc Ardell C. S., Joss B., Siegrist H., Giger W., (2007), *Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies*. Science of the Total Environment, 372: 361-371.

González, O., Sans, C., Esplugas, S., (2007), *Sulfamethoxazole abatement by photo- Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates*, Journal of Hazardous Materials, 146: 456–459.

Guermouche A., (2014), *Caractérisation moléculaire des bactéries impliquées dans la biodégradation des hydrocarbures*, Thèse de Doctorat en microbiologie, Université d'Oran, Algérie.

H

Haba E., A. Pinazo, O. Jauregui, M.J. Espuny, M.R. Infante, A. Manresa, (2003), *Physicochemical characterization and antimicrobial proprieties of rhamnolids produced by Pseudomonas aeruginosa*, Biotechnology and Bioengineering, 81: 316-322.

Haga R. B., Santos-Ebinuma V. C., Silva M. S. C., Pessoa Jr A., Rangel-Yagui C. O., (2013), *Clavulanic acid partitioning in charged aqueous two-phase micellar systems,* Separation and Purification Technology, 103: 273–278.

Hamadache M., Benkortbi O., Hanini S., Amrane A., Khaouane L., Si Moussa C., (2016), *A Quantitative Structure Activity Relationship for acute oral toxicity ofpesticides on rats: Validation, domain of application and prediction*, Journal of Hazardous Materials 303: 28–40.

Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007), *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 147: 381–394.

Hamouche A., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels,* Thèse de Doctorat en génie de l'environnement, Université de Boumerdes, Algérie.

Heberer T., (2002), *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*, Toxicology Letters, 131: 5–17

Hignite C. and Azarnoff D. L., (1977), *Drugs and drug metabolites as environmental contaminants*, Life Sciences, 20: 337-342.

Hircsh R., Ternes T., Haberer K., Kratz K. L., (1999), *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*, The Science of the Total Environment, 225: 109-118.

Holmberg K., (2001), *Natural surfactants*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 6(2): 148-159.

Homem V., Santos L., (2011), *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review*, Journal of Environmental Management, 92: 2304-2347.

Hosseinpour H., (2013), *Adsorption of amoxicillin on surfactant modified zeolites and its antibacterial activity*, Master of Science Thesis, Universiti Teknologi, Malaysia.

Hossain M. M., Dean J., (2008), *Extraction of PG from aqueous solution: analysis of equilibrium and mass transfer*, Separation and Purification Technology, 62: 437-443.

Hu X., Zhou Q. and Luo Y., (2010), *Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China*, Environmental Pollution, 158: 2992-2998.

Hu Z. & Gulari E., (1996), *Extraction of amino-glycoside antibiotic with reverse micelles*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 65: 45-48.

Huang L., Xiao H., Ni Y., (2004), *Cationic MCM-41: synthesis, characterization and sorption behavior towards aromatic compounds*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 247: 129–136.

Huang Y., Ma X., Liang G., Yan H., (2008), *Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution*, Chemical Engineering Journal, 141: 1–8.

I

Ito Y., Arai H., Uchino K., Iwasaki K., Shibata N., Takada K., (2005), *Effect of adsorbents on the adsorption of Lansprazole with surfactant*, International Journal of Pharmaceutics, 289: 69–77.

J

Jiang W-T., Changa P-H, Wanga Y-S, Tsaia Y., Jeana J-S., Li Z., Krukowski K., (2013), *Removal of ciprofloxacin from water by birnessite*, Journal of Hazardous Materials, 250/251: 362– 369.

Jin X., Jiang M. Q, Shan X. Q, Pei Z. G., Chen Z., (2008), *Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite*, Journal of Colloid and Interface Science, 328: 243–247.

Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N., (2002), *Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals*, Water Research, 36: 5013–5022.

K

Kammoe R. B. B., (2014), *Élimination des ions ammonium de solutions aqueuses par la silice mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisée avec des groupements organiques acides,* Thèse de Doctorat en sols et environnement, Université Laval, Canada.

Kasprzyk-Hordern B., Dinsdaleb R M., Guw A. J., (2009), *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*, Water research, 43: 363-380.

Khaouane L., Benkortbi O., Hanini S. et Si-Moussa C. (2013), *Modeling of an Industrial Process of Pleuromutilin Fermentation Using Feed-Forward Neural Networks,* Brazilian Journal of Chemical Engineering 30(1): 105-116.

Khenifi A., Bouberka Z., Bentaleb K., Hamani H., Derriche Z., (2009), *Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study*, Chemical Engineering Journal, 146: 345–354.

Kilikian B. V., Bastazin M. R., Minami N. M., Gonçalves E. M. R., Junior A. P., (2000), *Liquid-liquid extraction by reversed micelles in biotechnological processes*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 17(1): 29-38.

Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., Watanabe, Y., (2004), *Rejection of neutral endocrine disrupting compounds and pharmaceutical active compounds by RO membranes*. Journal of Membrane Science, 245: 71-78.

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., (2009), *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*, Environment International, 35: 402–417.

Kong W.D., Zhu Y.G., Liang Y.C., Zhang J., Smith F.A., Yang M., (2007), *Uptake of oxytetracycline and its phytotoxicity to alfalfa (Medicago sativa L.)*, Environmental Pollution, 147: 187-193.

Kosutic, K., Dolar, D., Asperger, D., Kunst, B., (2007), *Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes.* Separation and Purification Technology, 53: 44-249.

Kukusamude C., Santalad A., Boonchiangma S., Burakham F., Srijaranai S., Chailapakul O., (2010), *Mixed micelle-cloud point extraction for the analysis of penicillin residues in bovine milk by high performance liquid chromatographyn,* Talanta, 81: 486–492.

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

L

Larsson D.G.J., Pedro C., Paxeus N., (2007), *Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals*, Journal of Hazardous Materials, 148: 751–755.

Lazaro G. S., Meneses A. L, Lopes de Macedo O. F, Gimenez I. F, Bezerra da Costa N., Barreto L. S., Almeida L. E., (2008), *Interaction of pyrimethamine and sulfadiazine with ionic and neutral micelles: Electronic absorption and fluorescence studies*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 324: 98–104

Levi Y., (2006), *Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux*. Environnement, Risques et Santé, 5: 261-265.

Li C., Dong Y., Wu D., Peng L., Kong H., (2011), *Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water*, Applied Clay Science, 52: 353–357.

Li, S., Li, X., Wang, D., (2004), *Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics*. Separation and Purification Technology, 34: 109-114.

Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y., Chang, H., Li, K., (2008), *Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxyteracycline production wastewater and the receiving river*, Environmental Toxicology and Chemistry, 27: 80–86.

Lin J., Zhan Y., Zhu Z., Xing Y., (2011), *Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite*, Journal of Hazardous Materials, 193: 102– 111.

Lin J., Zhan Y., (2012), *Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites*, Chemical Engineering Journal 200–202: 202–213.

Liu H., Yang Y., Kang J., Fan M., Qu J., (2012), *Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide*, Journal of Environmental Sciences, 24(2): 242–247.

Liu L., Liu C. Zheng J., Huang X., Wang Z., Liu Y., Zhu G., (2013), *Elimination of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes from swine wastewater in the vertical flow constructed wetlands*, Chemosphere 91: 1088–1093.

Lye G. J., Stuckey D. C., (2001), *Extraction of erythromycin-A using colloidal liquid aphrons: Part II. Mass transfer kinetics,* Chemical Engineering Science, 56: 97-108.

M

Malekbala M. R., Khan M. A., Hosseini S., Abdullah L. C., Choong T. S.Y., (2014), *Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21: 369-377.

Manet S., (2007), *Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques*, thèse de Doctorat en Chimie-Physique, Université de Bordeaux I, France.

Maswal M., Dar A. A., (2013), *Mixed micelles of sodium cholate and Brij30: Their rheological behaviour and capability towards solubilization and stabilization of rifampicin*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 436: 704– 713.

McManus P.S., Stockwell V.O., Sundin G.W., Jones A.L., (2002), *Antibiotic use in plant agriculture,* Annual Revue of Phytopathology, 40: 443-465.

Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y., (2014), *Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine*, Science of the Total Environment, 470/471: 58–75.

Mohd-Setapar S.H., Mat H., Mohamad-Aziz S. N., (2012), *Kinetic study of antibiotic by reverse micelle extraction technique*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43: 685–696.

Mohd-Setapar S.H., Wakeman R.J., Tarleton E.S., (2009), *Penicillin G solubilisation into AOT reverse micelles*, chemical engineering research and design 87: 833–842.

Moradi S.E., *Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (2014): 208–215.

Morse, A., Jackson, A., (2004), *Fate of amoxicillin in two water reclamation systems*. Water, Air, & Soil Pollution, 157: 117-132.

Mortaheb H. R., Amini M. H., Sadeghian F., Mokhtarani B., Daneshyar H., (2008), *Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane*, Journal of Hazardous Materials, 160: 582–588.

Mote U. S., Patil S. R., B. K. Govind, (2010), *Fluorescence spectroscopic studies on interaction between carprofen and triton X-100 micelle*, Journal of Molecular Liquids, 157: 102–104.

Moubarek C., Bourgeois N., Doucet-Populaire F., (2003), *L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine.*Environnement, Risques et Santé, 2: 97-104.

Moussavi G., Alahabadi A., Yaghmaeian K., Eskandari M., (2013), *Preparation, characterization and adsorption potential of the NH4Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water*, Chemical Engineering Journal, 217: 119–128.

Mrestani Y., Marestani Z., Neubert R. H. H., (2001), *Characterization of micellar solubilization of antibiotics using micellar electrokinetic chromatography*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 26: 883–889.

Mukerjee P., (1967), *The Nature of the Association Equilibria and Hydrophobic Bonding in Aqueous Solutions of Association Colloids*, Advances in colloid and interface science, 1(3): 241-275.

Mulligan C. N., (2009), *Recent Advances In The Environmental Applications Of Biosurfactants*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 14(5): 372- 378.

Mullot J.U., (2009), *Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers*, thèse de Doctorat en pharmacie, Université Paris-Sud 11, France.

N

Nemiche N., (2013), *Synthèse et caractérisation de copolymères amphiphiles à blocs*, thèse de Doctorat en Chimie-Physique, Université d'Oran, Algérie.

Nezamzadeh-Ejhieh A., Tavakoli-Ghinani S., (2014), *Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalexin drug delivery,* Comptes Rendus Chimie, 17: 49–61.

Nogueira Duarte L. J., (2005), *Extraction a deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyethoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques*, thèse de Doctorat en Génie des procédés et de l'environnent, INP de Toulouse, France.

Noh K., Imm J. Y., (2005), *One-step separation of lysozyme by reverse micelles formed by the cationic surfactant, cetyldimethylammonium bromide*, Food Chemistry, 93: 95–101.

Noiret N., Benvegnu T. and Plusquellec D., (2002), *Tensioactifs à base de substances renouvelables*, Actualité Chimique, 258/259: 70-75.

O

Oberlé K., (2012), *Devenir des antibiotiques et des populations d'Escherichia coli et d'Enterococcus spp. dans les hydrosytèmes de surface*, thèse de Doctorat en Biologie, Université de Rouen, France.

Oei B. C., Ibrahim S., Wang S., Ang H. M., (2009), *Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution*, Bioresource Technology, 100: 4292–4295.

Onesippe C., (2005), *Etude des systèmes polyélectrolyte / Tensioactif en phase aqueuse et a l'interface Liquide / gaz*, thèse de Doctorat en Sciences Chimiques et Physiques, Université Montpellier II, France.

Osnick J., (2009), *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*, thèse de Doctorat Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains, INSA de Lyon, France.

Özcan A. S., Erdem B., Özcan A., (2004), *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite*, Journal of Colloid and Interface Science, 280: 44–54.

P

Peterson J. W., Burkhart R. S., Shaw D. C., Schuiling A. B., Haserodt M. J., Seymour M. D., (2010), *Experimental determination of ampicillin adsorption to nanometer-size Al_2O_3 in water*, Chemosphere, 80: 1268–1273

Polubesova T., Zadaka D., Groisman L., Nir S., (2006), *Water remediation by micelle–clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics,* Water Research, 40: 2369-2374.

Pouretedal H.R., Sadegh N., (2014), *Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood*, Journal of Water Process Engineering, 1: 64–73.

Pramauro E., Bianco A., Barni A., Viscardi G., Hinze W. L., (1992), *Reconcentration and removal of iron(III) from aqueous media using micellar-enhanced ultrafiltration*, Colloids and Surfaces, 63: 291-300.

Purkait M.K., DasGupta S., De S., (2004-a), *Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant*, Separation and Purification Technology, 37: 81–92.

Purkait M.K., Vijay S.S., DasGupta S., De S., (2004-b), *Separation of congo red by surfactant mediated cloud point extraction*, Dyes and Pigments, 63: 151–159.

Purkait M.K., Banerjee S., Mewara S., DasGupta S., De S., (2005), *Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant*, Water Research, 39: 3885–3890.

Putra E. K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S., (2009), *Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics*, Water Research, 43: 2419–2430.

R

Rahardjo A. K., Susanto M. J. J., Kurniawan A., Indraswati N., Ismadji S., (2011), *Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater*, Journal of Hazardous Materials 190: 1001–1008.

Reddersen K., Heberer T., Dunnbier U., (2002), *Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground and drinking water*, Chemosphere, 49: 539–544.

Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I., (2009), *Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 170: 298–305.

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Prados-Joya G., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I., (2010), *Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime*, Journal of Hazardous Materials, 174: 880–886.

Rondel C., *Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives*, (2009), thèse de Doctorat en Sciences des Agroressources, Université de Toulouse, France.

Roy S., Guin P.S., (2015), *Investigation on the interaction of 1-amino-4-hydroxy-9,10-anthraquinone with calf thymus DNA and CTAB micelles*, Journal of Molecular Liquids, 211: 846–853

S

Saitoh T., Yamaguchi M., Hiraide M., (2011), *Surfactant-coated aluminum hydroxide for the rapid removal and biodegradation of hydrophobic organic pollutants in water*, Water Research 45: 1879-1889.

Salyers A. A., Gupta A., Wang Y., *Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes*, Trends Microbiology, 12 (2004) 412-316.

Santos L.H.M.L.M., Araújo A.N., Fachini A, Penab A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M., (2010), *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Journal of Hazardous Materials, 175, 45–95.

Saravia F., Frimmel F. H., (2008), *Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals*, Desalination, 224: 168-171.

Savard P.Y., (2008), C*aractérisation structurale et dynamique de la beta-lactamase tem-1 de la bactérie escherichia coli par RMN liquide*, thèse de Doctorat en Biochimie, Université Laval, Canada.

Sawalha M. F., Peralta-Videa J. R., Romero-Gonzalez J., Duarte-Gardea M., Gardea-Torresdey J. L., (2007), *Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens*), Journal of Chemical thermodynamics, 39: 488–492.

Schorsch G., *L'industrie des tensioactifs à l'épreuve du développement durable*, Actualité chimique, n° 323-324, 2008, 6-8.

Schreiber, F., Szewzyk, U., (2008), *Environmentally relevant concentrations of pharmaceuticals influence the initial adhesion of bacteria*. Aquatic Toxicology, 87: 227-233.

Shah, S.S., Awan, M.A., Ashraf, M., Idris, S.A., (1995), *Solubilization of phenol and benzyl alcohol by cationic and anionic surfactant micelles*, Colloids and Surfaces A: Physical Engineering Aspects, 105: 319-323.

Shakeri Parvin., (2010), *Production and purification of biosurfactants and study of their influence on surface properties of stainless steel and Teflon,* PhD Thesis, engineering of biologic functions, University of Lille 1, France.

Singer R.S., Finch R., Wegener H.C., Bywater R., Walters J., Lipsitch M., (2003), *Antibiotic resistance – the interplay between antibiotic use in animals and human beings*, Lancet Infectious Disease, 3: 47-51.

Suarez S., Lema J. M., Omi F., (2009), *Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation,* Bioresource Technology, 100: 2138-2146.

Yan Sun Y., Bai S., Gu L., Tong X. D., Ichikawa S., Furusaki S., (1999), *Effect of hexanol as a cosolvent on partitioning and mass transfer rate of protein extraction using reversed micelles of CB-modified lecithin*, Biochemical Engineering Journal 3: 9 -16.

Sureshkumar M.V., Namasivayam C., (2008), *Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 317: 277–283.

Suwansukho P., Rukachisirikul V., Kawai F., Kittikun A. H., (2008), *Production and Applications Of Biosurfactant From Bacillus subtilis MUV4*, Songklanakarin Journal of Science and Technology, 30(1): 87-93.

Szymanowski J., Apostoluky W., (2000), *Estimation of distribution parameters of organic solutes in cloud point extraction,* Journal of Colloid and Interface Science, 228: 178–181.

T

Teixeira da Silva K., (2004), *Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques*, thèse de Doctorat en Génie des procédés et environnement, INP de Toulouse, France.

Ternes T. A., (1998), *Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers,* Water Research, 32: 3245-3260.

Tissier C., Morvan C., Bocquené G., Grossel H., James A., et Marchand M., (2005), *Les Substances Prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)*, Fiches de synthèse.

Togola A., Budzinski H., (2008), *Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples*, Journal of Chromatography, 1177: 150–158.

Toldra F and Reig M., (2006), *Methods for rapid detection of chemical and veterinary drug residues in animal foods*, Trends in Food Science & Technology, 17: 482–489.

Tonova K., Lazarova Z., (2008), *Reversed micelle solvents as tools of enzyme purification and enzyme-catalyzed conversion*, Biotechnology Advances, 26: 516-532.

U

Ugurlu M. and Karaoglu M. H., (2011), *Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis*, Microporous and Mesoporous Materials, 139: 173-178.

Urbain F., (2010), Impacts des eaux pluviales urbaines sur les eaux souterraines dans les pays en développement, Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, INSA de Lyon, France.

Usman M., Rashid M. A., Mansha A., Siddiq M., (2013), *Thermodynamic solution properties of Pefloxacin mesylate and its ineractions with organized assemblies of anionic surfactant, SDS*, Thermochimica Acta, 573: 18– 24.

V

Van den Bogaard A. E., Jensen L. B., Stobberingh E. E., *Vancomycin-resistant enterococci in turkeys and farmers*, New England Journal of Medicine, 337 (1997): 1558- 1559.

Villalobos H. R., Struelens M.J., (2006), *Résistance bactérienne par β-lactamases à spectre étendu: implications pour le réanimateur,* Réanimation, 15: 205–213.

Visa M., Chelaru A. M., (2014), *Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removalin advanced wastewater treatment*, Applied Surface Science, 303: 14–22.

W

Wang L., Cai Y. Q, He B., Yuan C. G, Shen D. Z., Shao J., Jiang G. B., (2006), *Determination of estrogens in water by HPLC–UV using cloud point extraction*, Talanta, 70: 47–51.

Wang T., Zhu J., Zhu R., Ge F., Yuan P., He H., (2010), *Enhancing the sorption capacity of CTMA-bentonite by simultaneous intercalation of cationic polyacrylamide*, Journal of Hazardous Materials, 178: 1078–1084.

Watkinson A.J., Murby E.J., Costanzo S.D., (2007), *Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling*. Water Research, 18: 4164 – 4176.

Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Costanzo S.D., (2009), *The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water*, science of the total environment, 407: 2711 – 2723.

Weber W.J., Morris J.C., Sanit J., (1963), *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, Engineering Division-American Society of Civil Engineers, 89: 31 – 60.

Wibulswas R., White D. A., (1999), Rautiu R., *Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays*, Chemical Engineering Research & Design; 77-B: 88-92.

Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Loffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., von Tumpling W., Wanke A., (2004), *Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries*, Chemosphere, 57: 107–126.

X

Xiaoyang L., Abbott N. L., (2009), *Spatial And Temporal Control Of Surfactant Systems*, Journal of Colloid and Interface Science, 339: 1–18.

Xing Z. P and Sun D. Z., (2009), *Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process*. Journal of Hazardous Materials, 168: 1264-1268.

Y

Yahiaoui I., Aissani-Benissad F., Fourcade F., Amrane A., (2013), *Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO2 electrode) coupled to activated sludge culture*, Chemical Engineering Journal, 221: 418–425.

Yang S., Gao M., Luo Z., (2014), *Adsorption of 2-Naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers*, Chemical Engineering Journal, 256: 39–50.

Yang X., Zhang S., Yu W., Liu Z., Lei L., Li N., Zhang H., Yu Y., (2014), *Ionic liquid-anionic surfactant based aqueous two-phase extraction for determination of antibiotics in honey by high-performance liquid chromatography*, Talanta, 124: 1–6.

Yang X., Flowers R. C., Weinberg H. S., Singer P. C.,(2011), *Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant*, Water Research, 45: 5218-5228.

Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B., (2002), *Removal of Ni(I1) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration*, Desalination, 144: 255-260.

Yusof, A.M., Keat, L.K., Ibrahim, Z., Majid, Z.A. et Nizam, N.A. (2010). Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. Journal of Hazardous Materials, 174: 380-385.

Z

Zdziennicka A., Szymczyk K., Krawczyk J., Janczuk B., (2012), *Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellisation*, Fluid Phase Equilibria, 323: 126-134.

Zha S.X., Zhou Y., Jin X., Chen Z., (2013), *The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite*, Journal of Environmental Management 129: 569-576.

Zhang, G., Ji, S., Xi, B., (2006), *Feasibility study of treatment of amoxillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis*. Desalination, 196: 32-42.

Zheng C., Wang M., Wang Y., Huang Z., (2012), *Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge*, Bioresource Technology, 110: 338–42.

Zheng S., Sun Z., Park Y., Ayoko G. A., Frost R. L., (2013), *Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants*, Chemical Engineering Journal, 234: 416–422.

Zheng X-J, Blais J-F, Mercier G., Bergeron M., Drogui P., (2007), *PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments*, Chemosphere, 68: 1143–1152.

Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., (2000), *Presence of therapeutic drugs in the environment*, The Lancet, 355: 1789-1790.