République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En : Génie des Procédés

Option : Pollution Chimique et Gestion Environnementale

ETUDE DE L'ADSORPTION DES ANTIBIOTIQUES A PARTIR DES EFFLUENTS LIQUIDES AU MOYEN D'UN BIOSURFACTANT

Proposé et dirigé par :

Dr. BENKORTBI Othmane

Mme BOUKHELKHAL Asmaa

Réalisé par :

Mlle BOUAZIZ Ilhem

Mlle CHAOUATI Imene

ANNEE UNIVERSITAIRE **2015-2016**

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma chère maman ***SELMA*** *qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau, ses sacrifices et son amour. Les lignes ne suffisent jamais pour t'exprimer combien tu comptes pour moi.*

A mon chèr papa ***MAHIEDDINE*** *qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

A mon seul frère ***ISLEM*** *qui était toujours à mes côtés et qui n'a jamais cessé de me soutenir, sans ton aide, ce travail n'aurait jamais pu être accompli. C'est à toi que je dois toute réussite et j'en serai fière de te l'offrir.*

Aux deux prunelles de mes yeux, mes sœurs ***MALEK*** *et ma petite* ***BASOUME,*** *les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement et l'amour que je porte pour vous.*

A toi ma grand mère que Dieu te garde prés de nous, à tous mes tantes et oncles ,mes cousines et cousins .

A toi ma chère ***IMENE,*** *mon amie intime je ne trouverai jamais les mots exacte pour exprimer ce que tu présentes pour moi, tu m'as donnée l'amour d'une sœur, t'as toujours été avec moi pour me redonner confiance, t'as été ma meilleure et tu le resteras pour l'éternité.*

A toutes mes Amies, pour toutes mes années de joie et de rires.

Merci à vous tous de me rendre la vie si belle.

A ceux qui m'ont tout donné
sans rien en retour

Ilhem

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À mes parents, ***Abdelouaheb*** *&* ***Fadhila,***

Pour votre amour…

Pour tous vos sacrifices…

Pour tout l'enseignement que vous m'avez transmis…

En témoignage de mon éternelle reconnaissance.

À toi ***ma mima,***

Tu étais quelqu'un d'exceptionnel, pour moi tu étais ma confidente, la personne que par dessus tout j'estimais.

Tu étais ma deuxième maman, tu es une mamie formidable.

À mes frères ***Mansour, Ismail & M'hamed,***

En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.

Que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et longue vie.

À mes deux petites adorables sœurs, ***Manel, Nada*** *et leur formidable mère* ***Nadjet,***

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement et l'amour que je porte pour vous.

À ma très chère amie ***Ilhem,***

En souvenir d'agréables moments passés ensemble, et en témoignage de notre amitié

puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais

Je te souhaite la réussite dans ta vie, avec tout le bonheur qu'il faut pour te comble

À tous mes tantes et oncles, mes cousines et cousins ……..

À tous mes amies et mes collègues le long de mes études

Imene

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de physico chimie au niveau du complexe antibiotical SAIDAL de Médéa.

Nous tenons à exprimer nos premiers mots de reconnaissance à Monsieur ***BENKORTBI OTHMANE*** Maitre de conférences A à l'université de Médéa, notre promoteur pour avoir accepté de diriger ce travail, et pour nous avoir permis de préparer notre mémoire de fin d'études dans de bonnes conditions. Ses encouragements et la confiance qu'il nous a accordé nous ont permis de mener à bien ce travail.

Une mention spéciale est accordée à Mme ***BOUKHELKHAL ASMAA***, Co promotrice qui était toujours proche et à l'écoute, nous lui présentons toutes notre sincère reconnaissance et nos amples remerciements pour son soutien moral et scientifique.

Nos vifs remerciements à Monsieur ***HANINI SALAH***, Professeur à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de notre soutenance.

Nous tenons également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : Mr ***LAIDI MAAMAR***, Maitre de conférences A à l'université de Médéa et à M^{elle} ***KHAOUANE LATIFA***, Maître de conférences B à l'université de Médéa.

Nous adressons nos remerciements à Mme Faiza Sadouk pour nous avoir accueillie au sein de son laboratoire du département de contrôle de qualité du complexe SAIDAL de Médéa, nous remercions aussi chaleureusement toute l'équipe du laboratoire et plus particulièrement Mr BENTOUMIA Mourad et Mr SHERIF Taib.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui nous ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.

ملخص

من إشكالية دراسة فعالية المؤثر السطحي البيولوجي المنتج في مخبر (LBMPT)، الذي يتميز بكونه قابل للتحليل وغير سام، وأنه يساهم في التخلص من المضادات الحيوية (الأموكسيسيلين والأمبيسيلين) المتواجدة في الأوساط المائية.

بعد معاينة هذا المؤثر السطحي البيولوجي باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء وجهاز قياس التوتر السطحي(Tensiométrie)، قمنا بدراسة العوامل الرئيسية المؤثرة على مردود الطريقة المستعملة والمتمثلة في:

- سرعة التحريك, تركيز المضاد الحيوي ,تركيز المؤثر الحيوي, درجة الحرارة, درجة الحموضة وتواجد الأملاح.

بعد الدراسة المخبرية أظهرت النتائج المحصل عليها، أن امتلاك القدرة القصوى لامتزاز المضادات الحيوية يتمثل في فعالية هذا المؤثر السطحي البيولوجي بقدرته على امتزاز 2.46 ملغ/غ من الأموكسيسيلين، و0.91 ملغ/غ من الامبيسيلين في وقت تماس يقدر بـ 40 دقيقة لكليهما، ودرجة حرارة تقدر بـ30° بالنسبة للاموكسيسيلين، و40° للامبيسيلين وسرعة تحريك تساوي 400 دروة/ الدقيقة، ودرجة حموضة تقدر بـ5.

الكلمات المفتاحية: مؤثر سطحي بيولوجي ،علاج، ملوث،امبيسلين، اموكسيسلين، HPLC، وسط مركب.

Résumé

L'objectif assigné à ce travail consiste en l'étude de l'efficacité d'un biosurfactant, synthétisé au niveau du laboratoire de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT), produit qui présente l'avantage d'être biodégradable et non toxique pour l'élimination de deux antibiotiques en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline présents simultanément en milieu aqueux. Après caractérisation du biosurfactant par infrarouge et tensiométrie, une étude paramétrique a été réalisée afin d'étudier l'influence de certains paramètres physicochimiques sur le procédé de biosorption, à savoir la vitesse d'agitation, la concentration initiale d'antibiotiques, la masse de biosurfactant, la température, le pH et la présence des sels.

L'étude expérimentale a confirmé l'efficacité du tensioactif biologique avec une capacité de rétention de l'ordre de 2.46 mg/g pour l'amoxicilline et de 0.91 mg/g pour l'ampicilline au bout d'un temps de contact de 40 min. De plus, une température de 30°C pour l'amoxicilline et 40°C pour l'ampicilline, une vitesse d'agitation de 400 trs/min et un pH de 5 permettent d'avoir une capacité de rétention maximale des effluents.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est le plus représentatif dans le cas de l'ampicilline. Alors que dans le cas de l'amoxicilline, les modèles de Langmuir et Freundlich sont applicables.

Mot clés *:* Amoxicilline, Ampicilline, Biosurfactant, Effluent, HPLC, Milieu complexe. Traitement .

Abstract

The objective assigned to this work is the study of the effectiveness of a biosurfactant synthesized in the biomaterials and transport phenomena laboratory (LBMPT). The product have the advantage of being biodegradable and non-toxic and used for the elimination of two antibiotics such as amoxicillin and ampicillin simultaneously present in aqueous medium. After characterization of biosurfactant by infrared and tensiometry, a parametric study was conducted to investigate the influence of certain physicochemical parameters on the biosorption process, such as the agitation speed, the initial concentration of antibiotics, mass of biosurfactant, temperature, pH and the presence of salts.

The experimental study confirmed the efficacy of organic surfactant with a law-holding capacity of 2.46 mg / g for amoxicillin and 0.91 mg / g for ampicillin after a contact time of 40 min. In addition, a temperature of 30°C for amoxicillin and 40 °C to ampicillin, an agitation speed of 400 rpm/min and pH of 5 allow for a maximum holding capacity of the effluents.

The study of adsorption isotherms indicate that the model Freundlich is the most representative in the case of ampicillin. Whereas in the case of amoxicillin, the Langmuir model and Freundlich apply is the most suitable.

Key words: Amoxicillin, Ampicillin, Biosurfactant, Complex environment, Effluent, HPLC, Treatment.

Table des matières

Introduction génèrale 1

Chapitre I : les antibiotiques

I .1. Génèralités sur les antibiotiques 3

I .1.1.Définition 3

I .1.2. Mécanisme d'action des antibiotiques 3

I .1.3. Classification 4

I .1.3.1 Les β –lactamines 5

I .1.3.1.1. Structure des β-lactamines 6

I .1.3.1.2. Classification des β-lactamines 6

I .2. Présence des antibiotiques dans l'environnement aqueux 9

I .2.1. Sources d'émission 10

I .2.2. Devenir dans les écosystèmes 10

I .2.2.1. Dégradation 10

I .2.2.2. Hydrolyse 11

I .2.2.3. Photodégradation 11

I .2.2.4. Biodégradation 11

I .2.3.Estimations des quantités d'antibiotiques potentiellement rejetées dans l'environnement 11

I .2.3.1. Médicaments à usage humain 12

I .2.3.2. Médicaments à usage vétèrinaire 12

I .3 Impact des antibiotiques sur l' écosystème 13

I .3.1 Effets écotoxicologiques 14

I .3.2. Antibioresistance 15

I .4 Procédès de traitement des antibiotiques 18

I .4.1. Procédès physiques et physico-chimiques 18

I .4.2. Traitement chimique par oxydation avancée 18

I .4.3. Oxydation photo-fenton 18

I .4.4. Procédé élèctro-fenton 19

Ⅰ.4.5. Procédè d'ozonation 19
Ⅰ.4.6. Les procédès photochimiques 20
Ⅰ.4.7. Adsorption de micropolluants 20
Ⅰ.4.7.1. La bio-adsorption 21
Ⅰ.4.8. Elimination des produits pharmaceutiques par des bioreacteurs à membrane 21
Ⅰ.4.8.1. Rétention physique par les membranes et adsorption sur les membranes 21
Ⅰ.4.8.2. L'adsorption des molécules sur la biomasse épuratrice 21
Ⅰ.4.8.3. Biodégradation 21

Chapitre Ⅱ : Les tensioactifs

Ⅱ.1. Tensioactifs classiques 23
Ⅱ.1.1. Définition 23
Ⅱ.1.2. Description 23
Ⅱ.1.3.Classification 23
Ⅱ.1.3.1. Tensioactifs anioniques 24
Ⅱ.1.3.2.Tensioactifs cationiques 25
Ⅱ.1.3.3.Tensioactifs zwitterioniques 26
Ⅱ.1.3.4 Tensioactifs non ioniques 26
Ⅱ.1.4. Propriétès des tensioactifs 28
Ⅱ.1.4.1. Propriétès fondamentales 28
Ⅱ.1.4.2. Propriétès pratiques 33
Ⅱ.2. Biosurfactants 34
Ⅱ.2.1. Définition 34
Ⅱ.2.2. Classification 35
Ⅱ.2.2.1. Les glycolipides 35
Ⅱ.2.2.2. Les lipopeptides 35
Ⅱ.2.2.3. Les phospholipides 35
Ⅱ.2.2.4. Les lipopolysaccharides ou polymeriques 35
Ⅱ.2.2.5. Les acides gras et les lipides neutres 35
Ⅱ.2.3. Propriétès physico-chimiques des biosurfactants 36

Ⅱ.2.3.1. Concentration micellaire critique (CMC) 36
Ⅱ.2.3.4. Tolérance de temperature et du pH 37
Ⅱ.2.3.5. Biodégradabilité 38
Ⅱ.2.3.6. Toxicité 39
Ⅱ.2.4. Les différentes applications des biosurfactants 39

Chapitre Ⅲ : Procédure expérimentale

Ⅲ.1. Objectif 41
Ⅲ.2. Materiels et méthodes 41
Ⅲ.2.1. Materiels 41
Ⅲ.2.2. Produits utilisés 46
Ⅲ.2.3. Méthodes 47
Ⅲ.2.3.1. Caractérisation des antibiotiques par uv-visible 47
Ⅲ.2.3.2. Elaboration des spectres électroniques 47
Ⅲ.2. 3.3. Elaboration des courbes d'étalonnage 48
Ⅲ.2.3.4. Caractérisation du biosurfactant par IR 48
Ⅲ.2.3.5. Détermination de la CMC du biosurfactant 48
Ⅲ.3. Etude de l'élimination des antibiotiques 49
Ⅲ.3.1. Etude par uv-visible 49
Ⅲ.3.2. Etude par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) 49
Ⅲ.3.2.1. Préparation des échantillons 50
Ⅲ.3.2.2. Préparation de la phase mobile 51
Ⅲ.3.2.3. Conditions d'analyses HPLC 51
Ⅲ.3.2.4. Calcul du titre en HPLC 51
Ⅲ.4. Protocole expérimental 52
Ⅲ.4.1. Calcul des quantités adsorbées 52
Ⅲ.4.2. Formulation mathématique du probléme 54
Ⅲ.4.2.1. Modéle de Langmuir 55
Ⅲ.4.2.2. Modéle de Freundlich 55
Ⅲ.4.2.3.Modéle de Temkin 55
Ⅲ .4.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevish 55

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Caractérisation des antibiotiques par uv-visible 56

IV.2.Caractérisation du biosurfactant par IR 58

IV.3 Détermination de la CMC du biosurfactant 59

IV.4. Etude de l'influence des paramétres physico-chimiques sur l'élimination des antibiotiques. 60

IV.4.1. Détermination du temps de contact 61

IV.4.2. Effet de la vitesse d'agitation 62

IV.4.3. Effet de la température 65

IV.4.4. Effet du pH 68

IV.4.5. Effet de la concentration du biosurfactant 74

IV.4.6. Influence de la présence de sels 77

IV.4.7. Influence de la concentration initiale en effluent 86

IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption 92

Conclusion génèrale 95

Réfèrences bibliographiques 97

Liste des abréviations

ABS : Alkyl benzène sulfonâtes.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

AMP : Ampicilline.

AMX : Amoxicilline.

APG : Alkylpolyglucosides.

ATB : Antibiotique

CMC : Concentration Micellaire Critique.

E. col : *Echerichia colli*.

EOR : Espèce oxydante réactive.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

HPLC : Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance.

IR : Infrarouge.

LAS : Alkyl benzène sulfonâtes linéaires.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

POE : polymérisation d'unités oxydes d'éthylènes.

SDS : Dodécyl sulfate de sodium.

SER : Surfactant enhanced remediation.

STEP : Station d'Epuration des Eaux Polluées.

UV : Ultraviolet.

Liste des nomenclatures

A : aire du pic

a_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin.

C : Concentration (mg/l)

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

DO : Densité Optique

Ka : Constante d'acidité

K_d : Coefficient de partage phase particulaire/ phase dissoute

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_{oc} : Coefficient *de partage carbone organique/eau*

K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau

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

pH : Potentiel d'Hydrogène

pI : Point isoélectrique

pKa : Constante d'acidité

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

R : Constante des gaz parfaits ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

R : Pourcentage de rétention (%)

S : Solubilité

T : Température absolue (K).

T : Titre de solution (%)

T_k : Température de Krafft

ε : Coefficient spécifique d'absorption ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

ε : Potentiel de polanyi (J/mol),

λ : Longueur d'onde (nm)

Liste des tableaux

Chapitre I : Les antibiotiques

Tableau I.1: principales grandes familles des antibiotiques.	5
Tableau I.2: Principaux coefficients impliqués dans le devenir des résidus médicamenteux.	10
Tableau I.3: Exemples de stratégies de résistance aux antibiotiques mises en place Par les bactéries.	17

Chapitre II : Les tensioactifs

Tableau II.1: Classification des tensioactifs.	24
Tableau II.2 : Principaux types de surfactants biologiques.	36

Chapitre III : Procédure expérimentale

Tableau III.1 : Produits utilisés.	46

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1 : Absorbances de l'amoxicilline (λ= 274nm).	56
Tableau IV .2 : Absorbances de l'ampicilline (λ= 268nm).	56
Tableau IV.3. Absorbances du mélange d'amoxicilline et d'ampicilline (λ= 271 nm).	56
Tableau IV.4: résultats de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage.	58
Tableau IV.5 la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant.	59
Tableau IV.6: Capacité de la rétention du biosurfactant à w=400 trs/min.	62
Tableau IV.7 : Capacité de la rétention du biosurfactant à w=400 trs/min.	62
Tableau IV.8 : Capacité de la rétention du biosurfactant à 500 trs/min.	63
Tableau IV. 9: Capacité de rétention du biosurfactant à T= 30°C.	66
Tableau IV.10 : Capacité de rétention du biosurfactant à T= 40°C.	66
Tableau IV.11: Capacité de la rétention maximale à différentes températures.	68
Tableau IV.12: Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=4.	69
Tableau IV.13 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=5.	69
Tableau IV.14 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=6.	70

Tableau III.15 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=7.	70
Tableau IV.16 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=9.	70
Tableau IV.17: Capacité de rétention maximale à différent pH.	73
Tableau IV.18: Capacité de rétention du biosurfactant à 0.05g/l.	74
Tableau IV. 19 : Capacité de rétention du biosurfactant à 0.15 g/L .	74
Tableau IV.20: Capacité de rétention du biosurfactant à 0.2g/l.	75
Tableau IV.21 : Capacité de rétention maximale à différentes concentrations initiales de biosurfactant .	77
Tableau IV.22: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (10 mg/L).	78
Tableau IV.23: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (50mg/L).	78
Tableau IV.24: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (100mg/L).	79
Tableau IV.25 : Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (10mg/L).	81
Tableau IV.26 : Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (50mg/L).	81
Tableau IV.27: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (100mg/L).	82
Tableau IV.28: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ (10mg/L).	84
Tableau IV.29: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ (50mg/L).	84
Tableau IV.30: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ (100mg/L).	85
Tableau IV.31 : Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (1 mg/L).	87
Tableau IV.32:Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (5 mg/L).	87
Tableau IV.33 : Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (10 mg/L).	88
Tableau IV.34: Capacité de la rétention du biosurfactant à une concentration initiale	88

de l'amoxicilline et de l'ampicilline (20 mg/L).	
Tableau IV.35: Capacité de rétention maximale à différentes concentrations initiales en effluent.	91
Tableau IV.36: Paramètres des modèles décrivant les isothermes d'adsorption des antibiotiques par le biosurfactant.	94

Liste des figures

Chapitre I : Les antibiotiques

Figure I.1 : sites d'action des antibiotiques.	3
Figure I.2: Structures de quelques β-lactamines.	6
Figure I.3: Structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau β-lactamine.	7
Figure I.4: structure chimique de l'ampicilline.	9
Figure I.5 : Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement.	13
Figure I.6 : Présentation des mécanismes de résistance aux antibiotiques par les bactéries.	15
Figure I.7: Principaux mécanismes de résistances acquises aux antibiotiques.	16
Figure I.8 : Principe de la réaction photo-Fenton.	19

Chapitre II : Les tensioactifs

Figure II.1 : Schéma simplifié d'un tensioactif.	23
Figure II.2 : Exemples de tensioactifs anioniques.	25
Figure II.3 : Exemple des tensioactifs cationiques.	25
Figure II.4: Exemple des tensioactifs zwitterioniques	26
Figure II.5: Exemple de polyoxyéthyléne POE.	26
Figure II.6 : Exemple des tensioactifs non ioniques.	27
Figure II.7 : les différents types de tensioactifs.	28
Figure II.8 : Evolutions de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.	29
Figure II.9 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.	31
Figure II.10 : Diagramme de phases d'un système eau-tensioactif non ionique.	32
Figure II.11 : Différents mécanismes d'adsorption de ces tensioactifs.	32
Figure II.12 : Solubilisation de l'huile dans une solution tensioactive.	33
Figure II.13 : Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant.	36
Figure II.14 : Relation entre la concentration en agent tensio-actif, la tension superficielle et la formation de micelles.	37

Figure II.15 : Accumulation d'agents tensioactifs à l'interface entre le liquide et l'air.	38

Chapitre III : Procédure expérimentale

Figure III. 1 : balance analytique.	41
Figure III. 2 : le bain ultrason .	42
Figure III. 3 :L'agitateur utilisé.	42
Figure III.4 : dispositif de filtration.	42
Figure III.5: papiers filtres.	43
Figure III. 6 : PH mètre.	43
Figure III. 7 : Conductimètre.	43
Figure III. 8 : spectrophotomètre UV-visible.	44
Figure III. 9: Spectrophotomètre infrarouge.	44
Figure III. 10: Chromatographe HPLC.	45
Figure III.11: Organigramme d'établissement des isothermes .	54

ChapitreIV : Résultats et discussion

Figure IV.1: Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline**.**	57
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'ampicilline**.**	57
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du mélange (Amp+Amx).	57
Figure IV.4 : Spectre infrarouge de biosurfactant **.**	59
Figure IV.5 Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant **.**	60
Figure IV.6 : Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à 400 trs/min.	61
Figure IV.7 : Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à 300 trs/min **(a)**, 400 trs/min **(b)** et 500 trs/min **(c)**.	64
Figure IV.8: Effet de la concentration initiale en effluent sur la capacité de rétention.	65
Figure IV.9: capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps	67

à T=30°C **(a)** et T=40°C **(b)**.	
Figure IV.10: Capacité de rétention maximale en fonction de la température**.**	68
Figure IV.11: Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à pH 4 **(a)**, pH 5 **(b)**, pH 6 **(c)**, pH 7 **(d)**, pH 9 **(e)**.	72
Figure IV. 12: Capacité de rétention maximale en fonction du pH.	73
Figure IV13: Capacité de la rétention en fonction du temps à différentes concentrations de biosurfactant : 0,05 g/l **(a)**, 0,15 g/l **(b)**, 0,20 g/l **(c).**	76
Figure IV.14: Capacité de rétention maximale en fonction de la concentration initiale de biosurfactant.	77
Figure IV.15 : Effet de la présence de NaCl sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.	80
Figure IV.16 : Effet de la présence de Na_2CO_3 sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.	83
Figure IV.17 : Effet de la présence de $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.	86
Figure IV.18 : Capacité de rétention en fonction du temps à différentes concentrations initiales en effluents : 1 mg/l **(a)**, 5 mg/l **(b)**,10 **(c)** et 20 mg/l **(d)**.	90
Figure IV.19: Capacité de rétention maximale en fonction de la concentration initiale en effluent.	91
Figure IV.20: Isothermes d'adsorption de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** sur le biosurfactant.	92
Figure IV.21 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de **l'amoxicilline** par le biosurfactant.	93
Figure IV.22 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de **l'ampicilline** par le biosurfactant.	94

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (pharmaceutiques, hydrocarbures, phénols,) ou agricole (pesticides, engrais,…) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

En Algérie, la pollution a été évaluée à 60 % en masse de la population globale des eaux souterraines et de surface. Les antibiotiques, qui sont particulièrement conçus pour contrôler les bactéries chez l'homme et les animaux, sont l'un des groupes importants de produits pharmaceutiques et sont utilisés généralement dans tous les domaines (médecine humaine, vétérinaire et en agriculture) pour le traitement et la protection, ils peuvent influencer l'environnement terrestre et aquatique par différentes voies telles que les opérations de fabrication dans l'industrie pharmaceutique, et leur utilisation thérapeutique pour l'être humain et les animaux.

Les études récentes ont indiqué que les antibiotiques peuvent être trouvés dans les eaux de surface et les effluents des stations des eaux usées. Ces résultats indiquent qu'on ne peut pas complètement éliminer les antibiotiques pendant le traitement biologique.

Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption, l'échange d'ions, flocculation-coagulation…etc.

L'adsorption est employée pour indiquer un certain nombre de processus de métabolisme indépendants (adsorption physique et chimique). Les avantages principaux de l'adsorption sont : la réaction rapide, la sélectivité, l'efficacité élevée, la rentabilité et la bonne performance.

Ces dernières années, de nombreuses recherches dans ce domaine ont été menées afin de développer un procédé pouvant combattre d'une manière efficace le problème de contamination des eaux par les antibiotiques. Bien que le charbon actif présente de

nombreux avantages qui résident essentiellement dans son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique, il présente cependant, quelques inconvénients en particulier l'instabilité thermique ainsi que la non uniformité des pores laissant pénétrer toutes les espèces moléculaires. Pour cela de nombreux chercheurs tentent actuellement de tester de nouveaux adsorbants naturels tel que les biosurfactants, disponible, non coûteux et possédant des bonnes propriétés adsorptionelles.

Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption sur un biosurfactant synthétisé au niveau du laboratoire de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT). Pour ce faire, nous avons réalisé successivement l'étude spectrale du biosurfactant, la détermination du temps de contact, l'influence des paramètres opératoires tels que la température, le pH, l'agitation, la présence des sels, la concentration initiale en effluent ainsi que celle du biosurfactant. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant l'adsorption.

Pour ce faire, le présent travail faisant l'objet de cette étude, est subdivisé en deux grandes parties : Une première partie théorique comportant deux chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les antibiotiques leurs classifications ainsi que leur présence dans l'environnement aqueux et estimation de leur impact sur l'écosystème avant de décrire les procédés utilisés pour leur élimination.

Le deuxième chapitre présente un aperçu bibliographique sur les tensioactifs et plus spécifiquement consacré aux biosurfactants.

Une partie expérimentale est présentée dans le troisième chapitre, consacrée à la mise au point d'une technique expérimentale d'adsorption des antibiotiques en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline présents dans un milieu aqueux, suivi d'une présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

L'étude se termine par une conclusion générale regroupant tous les résultats obtenus et des perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

Chapitre I

Les antibiotiques

LES ANTIBIOTIQUES

I.1. Généralités sur les antibiotiques

I.1.1. Définition

On appelle antibiotique toute substance élaborée par un micro-organisme capable de tuer ou inhiber la multiplication d'autres micro-organismes. Cette définition peut être étendue aux produits obtenus par synthèse ou hémisynthèse et doués d'une de ces propriétés **(Marc Talbert et *al.* 1998).**

Ils connaissent un développement considérable depuis quelques années en même temps que se multiplient les mécanismes de résistance des bactéries. L'utilisation rationnelle des antibiotiques doit reposer sur la connaissance des produits utilisés, l'analyse de l'infection traitée, la prise en compte du terrain sur laquelle elle survient, l'épidémiologie bactérienne et l'évolution des profils de résistance. L'antibiothérapie nécessite la prise en compte de nombreux paramètres dont certains, comme la sensibilité des germes ou les caractéristiques de l'hôte, évoluent au fil du temps **(Brouqui 2005).**

I.1.2. Mécanisme d'action des antibiotiques

Les antibiotiques se caractérisent par leur mécanisme d'action puisqu'ils agissent à un niveau précis des structures bactériennes, dénommé site d'action**.** La figure I.1 illustre les quatre principales cibles.

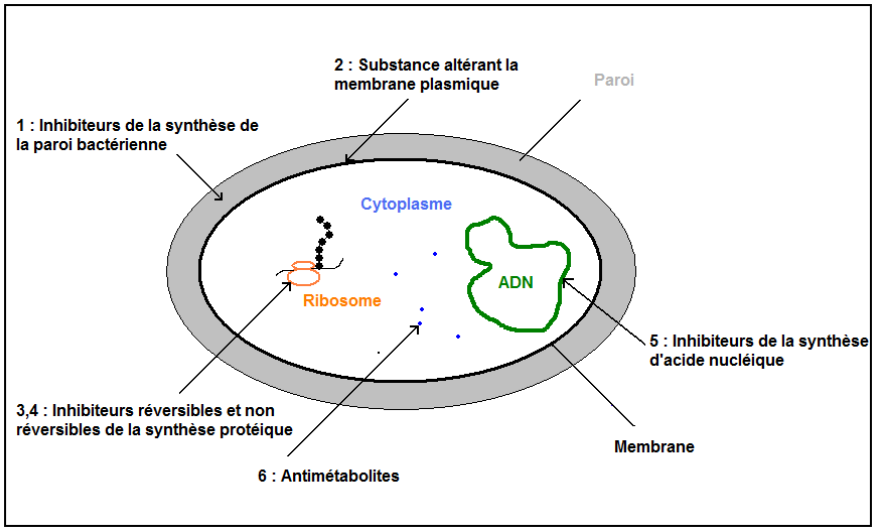


Figure I.1 : Sites d'action des antibiotiques **(Targant 2010).**

Il s'agit de :

- la paroi : inhibition de synthèse de la paroi bactérienne (ex : pénicillines)
- la membrane cytoplasmique (ex : polymyxines)
- le chromosome (ex : quinolones)
- le ribosome (ex : tétracycline, aminoside, macrolides).

Dans certaines situations cliniques, l'association de deux antibiotiques ayant des sites d'actions distincts sur la bactérie permet d'obtenir une meilleure efficacité thérapeutique **(Marc Talbert et *al.* 1998).**

I.1.3. Classification

Afin qu'ils soient utilisés à bon escient, les antibiotiques sont classés selon différents critères :

- les antibiotiques ayant une même structure chimique, à l'origine de leur mécanisme d'action, se classent dans une même famille.
- au sein d'une même famille, les antibiotiques peuvent se différencier par leur spectre d'activité et sont réunis alors dans des groupes.
- au sein d'un même groupe, l'activité antibactérienne est identique mais les antibiotiques peuvent se différencier par leurs propriétés pharmacologiques ou leurs tolérances **(Marc Talbert et *al.*1998)**.

Les principales grandes familles sont résumées ci-dessous **(tableau I.1)** :

Tableau I.1 : Principales grandes familles des antibiotiques **(Chatelle 2007).**

Famille	Sous-famille	Origine	Molécule(s)
Bêta-Lactamines	Pénicillines	Naturelle	Pénicilline G
		Semi-Synthétique	Oxacilline et Cloxacilline
			Ampicilline et amoxicilline
	Céphalosporines	Naturelle ou Semi- synthétique	Céfalotine, Cefalexine
			Céfalonium
			Céfopérazone, Ceftiofur
			Cefquinome
Polypeptides		Naturelle	Colistine
			Bacitracine
Aminosides		Naturelle ou semi- synthétique	Streptomycine, kanamycine, apramycine,
			Spectinomycine
Macrolides		Naturelle ou semi-synthétique	Erythromycine, spiramycine, tylosine,
Tétracyclines		Naturelle ou semi synthétique	Oxytétracycline, chlortétracycline
Phénicolés		Semi-synthétique	Florfénicol
Apparentés aux Macrolides	Lincosamides	Naturelle	Lincomycine, clindamycine
Sulfamides		Synthétique	Sulfaguanidine, sulfadimidine, sulfadiméthoxine…
Quinolones		Synthétique	Acides nalidixique et oxolinique
			Fluméquine
			Enro-, dano-, marbo-, difloxacine

I.1.3.1 Les β –lactamines

Les antibiotiques de la famille des β –lactamines, ayant toutes en commun le cycle β-lactame, ont un effet bactéricide sur les bactéries en voie de croissance. Ils constituent la famille la plus fréquemment utilisée dans le monde, pour leur large spectre antibactérien, leur activité bactéricide, leur faible toxicité et le vaste choix de molécules disponibles **(Livermore. 1995 ; Ferech et *al.*2006 ; Vander-Stichele et *al.* 2006).**

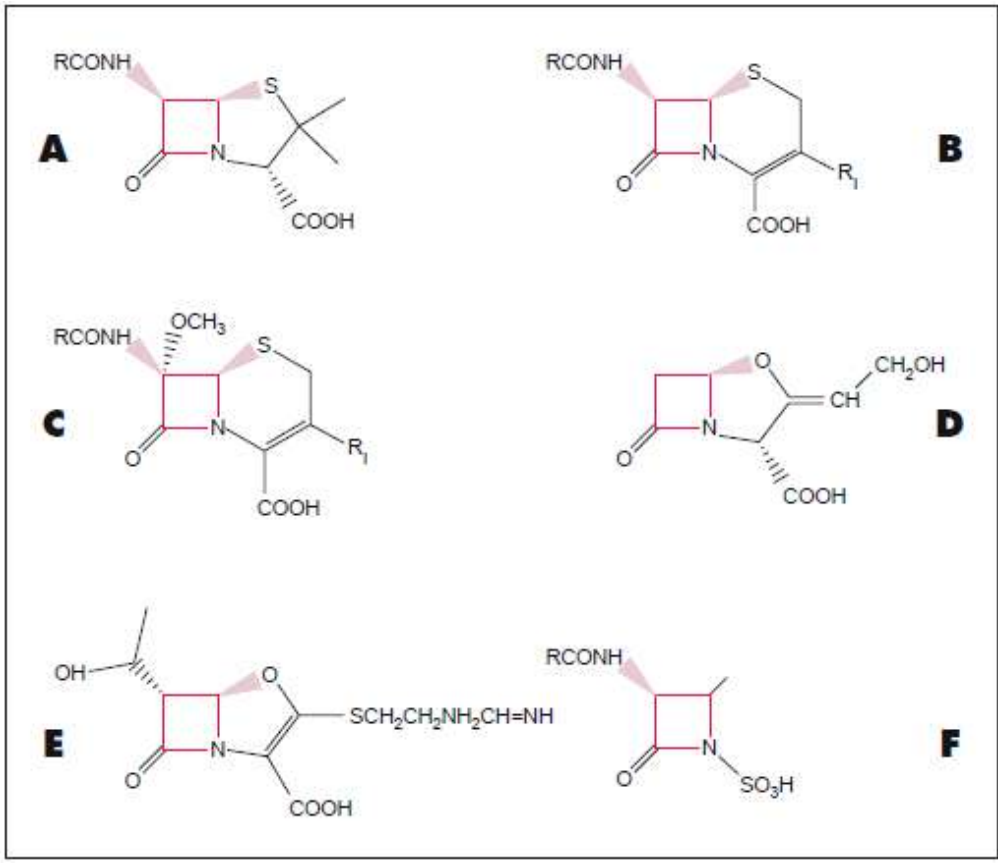
Les antibiotiques appartenant à la famille des β-lactamines, sont utilisés pour le traitement d'environ 55 % de toutes les infections bactériennes, en raison de leur grande efficacité et ont peu d'effets secondaires qui leur sont attribués **(Matagne et *al.* 1999 ; Schroeder et *al.* 2002 ; Fisher et *al.* 2005).**

I.1.3.1.1. Structure des β-lactamines

Les β-lactamines ont en commun une structure appelée l'anneau β-lactame, formée de quatre membres : trois atomes de carbone et un atome d'azote. Cet anneau constitue la portion responsable de l'activité de ces molécules. La structure de base des pénicillines, l'acide 6-aminopénicillanique, est constituée d'un cycle thiazolidine lié au cycle β-lactame. Par contre, les céphalosporines se distinguent chimiquement des pénicillines par le remplacement du cycle thiazolidine par un cycle dihydrothiazine (noyau « céphème ») avec un atome de soufre en position 1 **(Benmesmoudi 2015).**

I.1.3.1.2. Classification des β-lactamines

La famille des β-lactamines est répartie en quatre principaux groupes : les pénicillines, les céphalosporines, les monobactames et les carbapénèmes **(Figure I.2).**



A: pénicillines ; B : céphalosporines ; C : céphamycines ;
D : acide clavulanique ; E : imipénème (carbapénème) ; F : monobactames

Figure I.2: Structures de quelques β-lactamines **(Benmesmoudi 2015)**

La pénicilline, découverte par Alexandre Fleming, est la première molécule antibiotique mise au point. A partir de sa structure, plusieurs autres molécules ont été obtenues, de manière naturelle, en modifiant simplement le milieu de culture, par hémisynthèse, en faisant des modifications chimiques sur une molécule produite naturellement ou par synthèse totale.

Toutes les pénicillines comportent donc une même structure de base qui leur confère l'activité antibiotique : un anneau bêta-lactame associé à un anneau thiazolidine. La modification de leurs chaines latérales permet d'obtenir des molécules ayant des propriétés variables.

Elles présentent des différences au niveau de l'absorption après administration orale, de leur résistance aux pénicillinases et de leurs spectres d'action **(Targant 2010).**

A. L'amoxicilline (AMX)

L'amoxicilline est une molécule dont la masse moléculaire est de 365,4 daltons. Elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β-lactame **(Figure I.4) (Bernier 2008)**.

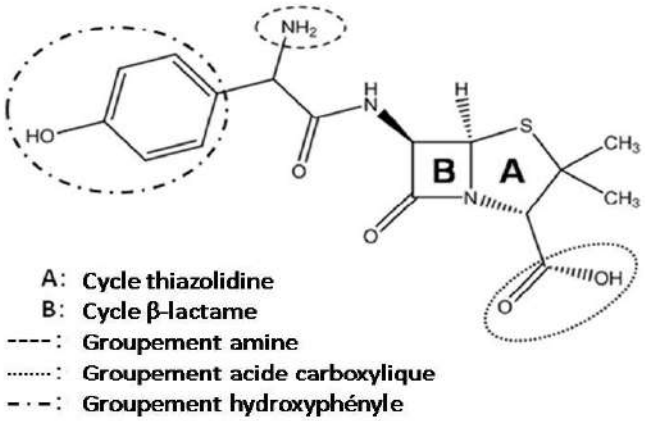


Figure I.3: Structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau β-lactamine **(Bernier 2008)**.

Les principales propriétés physicochimiques de l'amoxicilline sont :

- ***Ionisation***

L'amoxicilline est une molécule amphotère : les valeurs de pKa de ces Groupes donneurs de protons respectivement (-COOH et –OH) et celui de son groupe receveur de

protons (-NH2) sont respectivement de 2,4 et 7,4 et 9,6. Le point isoélectrique (pI) est la valeur du pH à laquelle la charge nette de la molécule est nulle, sa valeur pour l'amoxicilline est égale à 6,0 car la valeur de pKa du groupement hydroxyle n'est pas prise en compte étant donné sa proximité avec la valeur du pH sanguin.

- ***Hydrosolubilité et liposolubilité***

Une deuxième propriété physico-chimique favorisant l'absorption est la capacité de la molécule à se solubiliser dans l'eau et les lipides. Le coefficient de partage octanol/eau est un indicateur du caractère lipophile d'une substance.

Plus sa valeur est négative, plus la molécule est hydrophile, alors qu'à l'inverse plus sa valeur est élevée et positive, plus la molécule est lipophile. Celle de l'amoxicilline est de 0,87. Cette valeur supérieure à 0 indique que ce composé est légèrement plus soluble dans les lipides que dans l'eau.

- ***Stabilité en milieu acide***

Une des propriétés physico-chimiques qui favorisent l'usage thérapeutique de l'amoxicilline est que sa structure permet de conférer une stabilité au noyau β- lactame en milieu acide, ce qui était un obstacle majeur à l'utilisation orale des pénicillines. Cette stabilité est obtenue grâce à la présence d'une chaîne latérale suffisamment longue pour que son noyau hydroxyphényl protège le lien amide du cycle β-lactame. Cette caractéristique favorise d'ailleurs son utilisation par rapport à celle de l'ampicilline, dont la biodisponibilité orale est moins élevée **(Bernier 2008)**.

B. L'ampicilline (AMP)

L'ampicilline **(Figure I.5)** est une pénicilline semi-synthétique, préparée à partir de la benzylpénicilline ou de la pénicilline-G, qui est préparée par un procédé de biosynthèse en utilisant diverses souches de *Penicillium notatum* et *Penicillium chrysogenum*. La Pénicilline-G est le premier antibiotique à large spectre utilisé dans la chimiothérapie. C'est un médicament bactériostatique, prescrit pour le traitement des infections causées par la plupart des bactéries Gram-positives et Gram-négatives. L'AMP est de nature acide, il agit en inhibant la synthèse des protéines de la bactérie paroi cellulaire.

La nature fondamentale de l'ampicilline est 6- aminopénicillanique acide, qui se compose d'un noyau thiazolidine lié à l'anneau β-lactamines. La chaîne latérale détermine

l'antibactérienne et les caractéristiques pharmacologiques de ce composé. Les divers modes opératoires décrits pour la détermination de l'ampicilline sous forme pure ou dans l'industrie pharmaceutique. Les formulations ainsi que dans les liquides biologiques inclus par spectrophotométrie, polarographique, le débit d'analyse d'injection, les méthodes de séparation (HPLC) et les complexes d'ampicilline avec différents ions métalliques ont également été étudiés (**Aftab et *al.* 2015).**

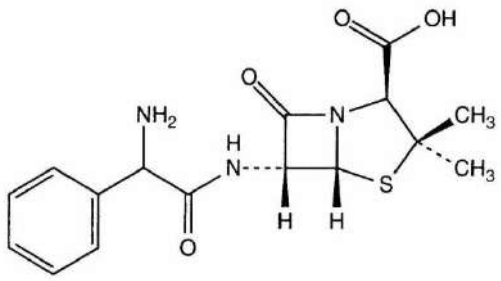


Figure I.4 : Structure chimique de l'ampicilline (**Aftab et *al.* 2015).**

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

Les premiers rapports sur la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps, les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçus beaucoup d'attention jusqu'à l'établissement du lien entre le produit pharmaceutique ethynylestradiol et ses effets nocifs sur les poissons **(Zambrano 2009).**

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence des traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale dans les différentes matrices aqueuses. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement. Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant des $ng.L^{-1}$ à quelques $mg.L^{-1}$ dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de $mg.L^{-1}$ dans les effluents industriels et les eaux résiduaires **(Dirany 2010)**.

Quatre paramètres caractérisent le comportement des résidus médicamenteux dans les eaux : le coefficient de partitionnement (K_{OW}) entre l'octanol et l'eau qui évalue le caractère lipophile, la constante d'acidité (Ka), le coefficient de partage (K_{OC}) et la solubilité **(Tableau I.2)**. Le processus d'adsorption aux particules minérales ou organiques

(biofilms) dépend du coefficient de partage (K_{OC}), alors que la bioaccumulation dans les tissus est favorisée par un coefficient de partitionnement (log K_{OW}) positif et élevé.

Tableau I.2: Principaux coefficients impliqués dans le devenir des résidus médicamenteux **(Brouqui 2005).**

Paramètre	Coefficient	Utilisation
Coefficient de partitionnement	log ($K_{O/W}$)	Caractère hydrophile ou lipophile d'un composé : une valeur élevée et positive correspond à un composé fortement lipophile.
Coefficient de partage	K_{OC}	Détermine la répartition d'un composé entre l'eau et un solide. Ce coefficient est dépendant des propriétés physico-chimiques du composé et de la teneur en carbone organique du solide.
Solubilité	S	Concentration maximale d'un composé qui peut-être dissout ou dissocié dans un solvant (ex : eau).
Constante d'acidité	Ka	Caractérise la forme ionique du composé dans le milieu qui affectera ses propriétés d'interaction et/ou de toxicité.

I.2.1. Sources d'émission

Les sources d'émission sont classées en deux catégories:

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

- Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins et des élevages industriels des animaux **(Dirany 2011).**

I.2.2. Devenir dans les écosystèmes

Les principaux mécanismes qui affectent le devenir des antibiotiques dans l'environnement sont :

I.2.2.1 La Dégradation

La décomposition des antibiotiques dépend de nombreux facteurs : structure chimique, pH, formation de ligands, présence de bactéries, photodégradation.

I.2.2.2 L'hydrolyse

L'hydrolyse est une voie de dégradation majeure pour les pénicillines.

I.2.2.3 La photodégradation

La photodégradation est la voie principale de dégradation pour les molécules photosensibles, tel que les quinolones, les sulfamides et les tétracyclines. Ce phénomène dépend de l'ensoleillement, de la profondeur et de la turbidité .le comportement de la tétracycline dans les différents types d'eau ont montré que la demi-vie de tétracycline dépend du milieu et de l'exposition à la lumière : en cas d'exposition à la lumière, les demi-vies sont respectivement de 32, 2 et 3 jours dans l'eau distillée, l'eau de rivière et l'eau de marais alors qu'en absence de lumière, les demi-vies sont respectivement de 83, 18 et 13 jours.

I.2.2.4 La biodégradation

Les données relatives à la biodégradation des antibiotiques sont assez nombreuses concernant les traitements d'épuration par contre la biodégradation dans les sols et les eaux naturelles est beaucoup moins bien documentées. Ont étudié la biodégradation de 18 antibiotiques en condition anaérobie, ces résultats ont montré qu'il n'y a pas de biodégradation pour 17 antibiotiques des 18 molécules étudiées dont l'érythromycine, la tétracycline, la chlorotétracycline, l'amoxicilline, la triméthoprime, la sulfaméthoxazole, l'ofloxacine et la vancomycine. Une autre étude a démontré que la tylosine est rapidement dégradé en milieu aérobie dans les excréta de bovins, de poulets et de porcs avec les demi-vies sont respectivement de 6,2 - 7,6 - 7,6 jours (**Dinh 2012).**

I.2.3. Estimations des quantités d'antibiotiques potentiellement rejetées dans l'environnement

Les antibiotiques sont consommés en quantités importantes dans notre société et sont infinie rejetés dans l'environnement aquatique via diverses voies de transfert **(Figure I.6)**. De ce fait, des rejets sont possibles à chaque étape du cycle de vie des médicaments, de sa fabrication à son élimination comme déchet.

Les rejets des usines de fabrication de médicaments représentent une part relativement infime dans les rejets totaux de ces molécules dans l'environnement ; moins de 1% des quantités mises en œuvre .En revanche, les rejets issus de leur utilisation en

médecines humaine et vétérinaire représenteraient des voies majeures d'entrée dans l'environnement **(Algros 2005).**

I.2.3.1 Les médicaments à usage humain

La quasi-totalité des auteurs s'accorde à dire que la principale source de résidus de médicaments à usage humain dans l'environnement est l'homme lui-même : après administration, les molécules sont distribuées dans l'organisme, partiellement métabolisées et finalement les structures inchangées et les métabolites sont éliminés et rejoignent le système de collecte des eaux usées, collectif ou individuel. Ces rejets peuvent être diffus et en faibles quantités dans le cas des effluents de particuliers dans un réseau urbain ou, au contraire, plus ponctuels et massifs dans le cas de certains établissements fortement utilisateurs comme les centres de soins. Il existe également le cas du rejet volontaire de médicaments non utilisés directement dans le système de collecte des eaux usées notamment par méconnaissance des filières d'élimination par le public et par une mauvaise compréhension de la notion devenue problématique de « tout à l'égout ». Enfin, il est cité le cas des effluents des établissements pharmaceutiques de production **(Mullot 2009).**

I.2.3.2. Les médicaments à usage vétérinaire

La principale source d'introduction de médicaments vétérinaires – parfois identiques aux médicaments humains – dans l'environnement est leur utilisation normale chez l'animal domestique ou d'élevage, à des fins de stimulation de leur croissance et/ou de traitement de leurs maladies. Toutefois, si les médicaments vétérinaires, comme les médicaments humains, peuvent être éliminés sous forme inchangée ou métabolisée par les animaux traités, leurs voies ultérieures de dissémination dans l'environnement sont généralement plus simples en raison de l'absence de système dédié à la collecte et au traitement des effluents.

Le cas de l'aquaculture est le plus brutal : les médicaments sont directement dispersés dans l'eau servant à l'élevage des animaux et, de là, peuvent rejoindre les eaux souterraines ou d'autres ressources potentiellement destinées à la production d'eau potable.

Le cas des molécules utilisées pour la croissance ou le traitement des maladies d'animaux d'élevage est relativement identifié : les effluents liquides et solides des rejets de

ces animaux (fumier, déjections, lisiers etc.) sont directement éliminés sur les pâtures ou épandus sur les sols après collecte dans le cas des élevages hors-sol. Depuis ce compartiment, les résidus de médicaments peuvent rejoindre les eaux de surface ou les eaux souterraines par lixiviation ou par lessivage **(Mullot 2009).**

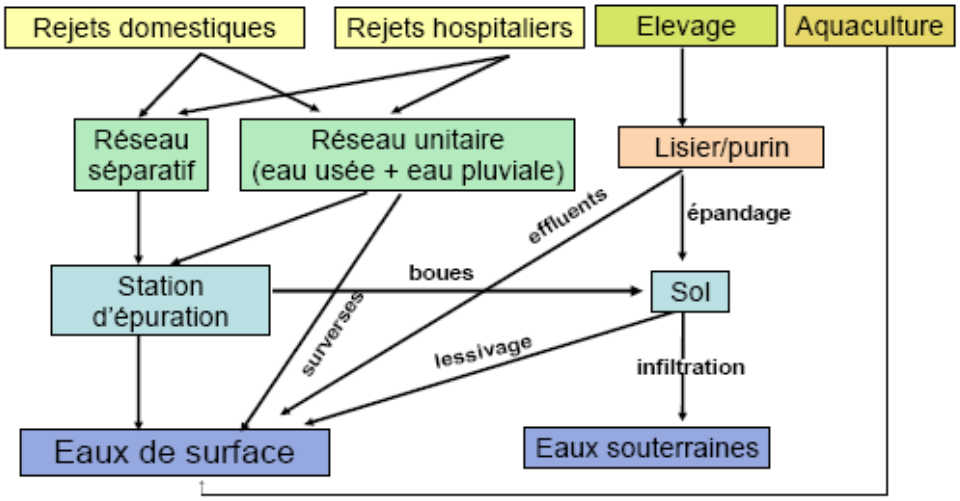


Figure I.5: Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement **(Bregand et *al*.2009).**

I.3 Impact des antibiotiques sur l'écosystème

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques d'une substance, il faut disposer de trois catégories de données : sa nocivité intrinsèque, la connaissance des relations dose effet et l'estimation des expositions, s'agissant aussi bien des populations humaines que des écosystèmes.

On sait que certaines substances médicamenteuses peuvent avoir un impact significatif sur la flore et la faune, notamment en matière d'antibiorésistance ou de modulation endocrinienne qui peuvent survenir à doses faibles. Cependant de tels impacts écologiques, à faibles concentrations et surtout en association ont été insuffisamment évalués à ce jour.

Dans les STEPs, le devenir des résidus médicamenteux est dépendant de différents paramètres : la température, le pH, la biodégradation ou encore le temps de rétention solide qui correspond à la durée moyenne des boues activées dans le système.

Les traitements exercés sur les eaux usées dans les stations d'épurations sont à l'origine de plusieurs processus qui influencent le devenir des résidus médicamenteux:

photolyse, adsorption, isomérisation/épimérisation, hydrolyse, biodégradation. Avant son entrée dans une station d'épuration, une molécule pourra être hydrolysée (i.e. β-lactamines), non associée (i.e quinolones, fluoroquinolones) ou associée à des matières organiques (macrolides, tétracyclines) dans les eaux usées Lors du pré-traitement et du traitement primaire, certaines molécules seront piégées dans les boues lors de la clarification des matières (*i.e* propanolol, acide méfénamique). Lors du traitement biologique, certaines molécules pourront être dégradées (*i.e.* aténolol, métoprolol) et certaines seront remises en solution après dégradation de la matière organique (*i.e* macrolides après la dégradation de la bile). Lors d'un traitement tertiaire, l'ozonation induira la production de métabolites pouvant être plus toxiques que les composés initiaux (*i.e* oxytétracycline). Le traitement aux ultra- violets sera également à l'origine de la dégradation photolytique des molécules (*i.e* quinolones, fluoroquinolones) **(Petit 2012).**

I.3.1 Effets écotoxicologiques

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. Lorsqu'ils sont introduits dans l'environnement, ils peuvent affecter les mêmes voies chez les animaux ayant des organes, tissus ou cellules identiques ou similaires. Ils peuvent aussi avoir des effets différents sur les organismes « non cibles » que ceux observés chez l'homme.

Les antibiotiques, par exemple, peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections. La tétracycline, l'oxytétracycline et la chlortétracycline affectent aussi la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques, mais aussi algues.

Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers une évaluation plus complète du risque que ces produits peuvent causer sur l'environnement. Cette méthodologie prend en compte le volume des ventes, la concentration, le métabolisme, la toxicité et la biodégradabilité des médicaments. D'après des études réalisées au Danemark et en Angleterre, l'acide acétylsalicylique, le paracétamol, l'ibuprofène, l'amoxicilline, l'oxytétracycline et l'acide méfénamique sont parmi les molécules les plus préoccupantes pour l'environnement.

Une étude sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, effectuée par l'agence suédoise des produits médicaux, classait neuf substances comme dangereuses pour l'environnement aquatique : diclofénac, éthinylestradiol, ibuprofène, ivermektin, métoprolol, noréthistérone, oxitetracycline, paracétamol et tylosine.

Ces substances ne sont pas considérées comme posant un risque aigu pour le milieu aquatique, mais leurs effets sont inquiétants sur le long terme. En effet, les concentrations mesurées dans l'environnement sont capables d'engendrer une toxicité chronique **(Aleksandrova 2014).**

I.3.2 L'antibiorésistance

La résistance aux antibiotiques par les bactéries est conférée par des mécanismes résumés dans **(Figure I.7)** : certains permettent de déjouer les interactions antibiotique/cible par modification de la cible ou de l'antibiotique, d'autres permettent l'élimination de l'antibiotique de la cellule ou d'en empêcher leur intrusion **(Stalder 2012).**

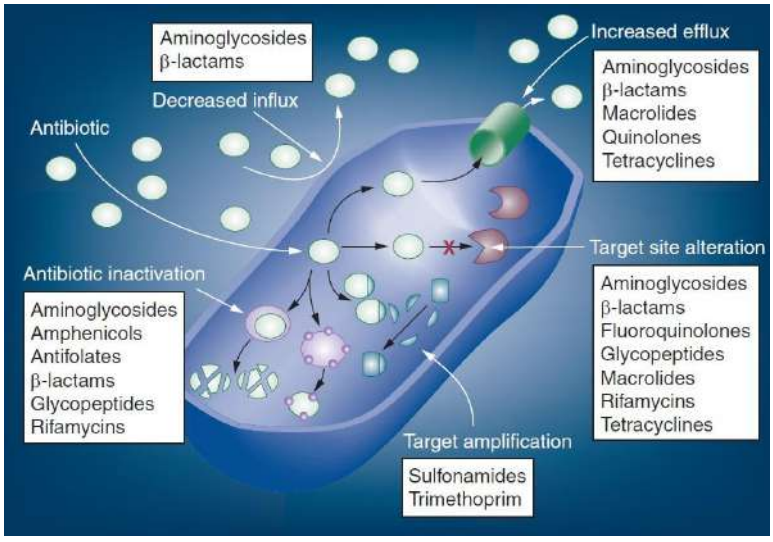


Figure I.6 : Présentation des mécanismes de résistance aux antibiotiques par les bactéries **(Stalder 2012).**

L'apparition de résistance est directement liée à la théorie Darwinienne de l'évolution des espèces : les bactéries les plus résistantes à leur environnement survivent.

La plupart des antibiotiques sont issus de la nature, certaines bactéries ont donc déjà acquis des résistances avant même d'avoir été exposées aux antibiotiques : il s'agit de la résistance naturelle. Cette résistance est présente d'emblée dans toutes les bactéries de

la même espèce. A l'inverse, la résistance acquise est secondaire à l'exposition à un antibiotique qui exerce une pression de sélection. Le gène muté de la résistance peut se situer dans les chromosomes ou dans les plasmides bactériens **(Figure I.8).**

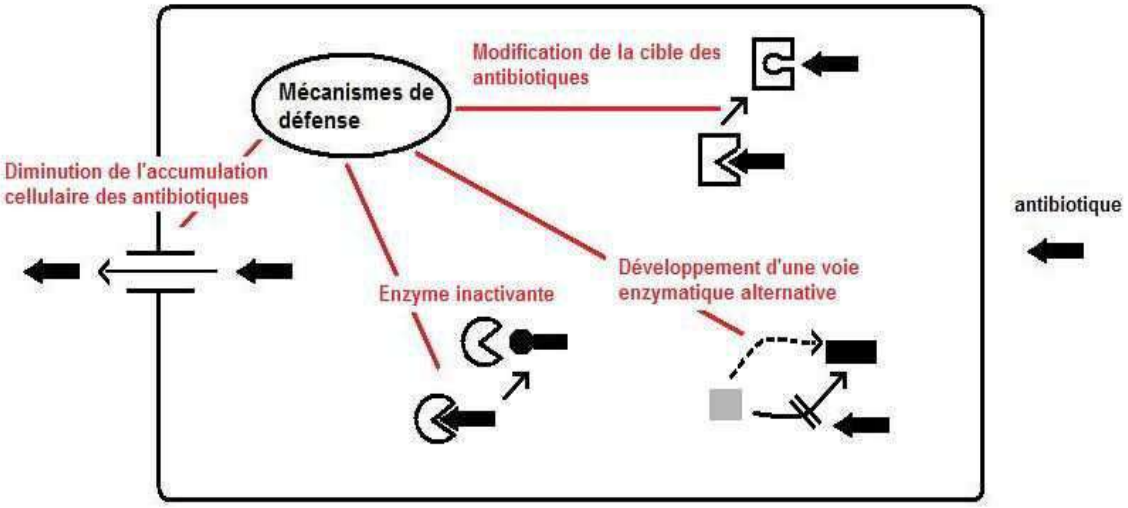


Figure I.7 : Principaux mécanismes de résistances acquises aux antibiotiques **(Targant 2010).**

Les résistances chromosomiques et plasmidiques peuvent concerner toutes les classes d'antibiotiques, ce qui aboutit à des bactéries « multirésistantes » voire « hautement résistantes » La flore bactérienne commensale humaine se situe principalement au niveau du tube digestif pour les entérobactéries comme *E. coli*. L'exposition de cette flore digestive aux antibiotiques se produit lors de chaque traitement et induit une pression de sélection favorisant la survie des bactéries les plus résistantes.

Il a été montré que dès la commercialisation d'un nouveau groupe d'antibiotiques, dans un délai de 2 à 3 ans, apparaissent les premières résistances à ce nouveau traitement. Les bactéries, de part leur grande plasticité génomique, transmettent le gêne portant la résistance aux autres bactéries de façon verticale (via les chromosomes) mais également horizontale par l'échange de matériel génétique plasmidique entre bactéries **(Dirany 2010).**

A l'échelle humaine, les bactéries résistantes de la flore commensale peuvent transmettre leurs gênes de résistance à une bactérie pathogène qui pénètrerait dans l'organisme du patient ou de façon horizontale (d'un patient à un autre) par manu portage au sein des structures de santé **(Mullot 2009).**

Les transmissions de résistances, qu'elles soient animales ou humaines, passent les frontières, ce d'autant que les voyages intercontinentaux ne font que croître, que ça soit pour le tourisme ou pour l'industrie. Il est donc nécessaire qu'une action coordonnée

internationale soit mise en place pour limiter l'émergence et l'augmentation des résistances bactériennes.

Certains antibiotiques présentent plus de risques que d'autres sur la flore bactérienne digestive colique en raison de leur diffusion biliaire. Les trois antibiotiques particulièrement générateurs de résistances sont (**Bouvier et *al*.2010**):

- L'amoxicilline + acide clavulanique
- Les céphalosporines
- Les fluoroquinolones.

A chaque antibiotique correspond plusieurs mécanismes de résistance selon les genres et/ou espèces bactériennes **(Tableau I.3).**

Tableau I.3: Exemples de stratégies de résistance aux antibiotiques mises en place par les bactéries **(Petit 2012).**

Famille	Molécules	Cible	Stratégie(s) de résistance
β-lactamines	Pénicillines, céphalosporines, pénèmes	Biosynthèse peptidoglycane	Hydrolyse, efflux, altération cible
Aminosides	Gentamicine, streptomycine	Traduction	Phosphorylation, acétylation, efflux, altération cible
Tétracyclines	Tétracycline, Doxycycline	Traduction	Efflux, altération Cible
Macrolides	Erythromycine, azithromycine	Traduction	Hydrolyse, glycosylation, phosphorylation, efflux, altération cible
Phénicols	Chloramphénicol	Traduction	Acétylation, efflux, altération de la cible
Sulfamides	Sulfaméthoxazole	Inhibition de l'acide tétrahydrofolique	Efflux, altération de la cible
Glycopeptides	Vancomycine	Biosynthèse peptidoglycane	Modification de la cible

I.4 Procédés de traitement des antibiotiques

I.4.1 Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. 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).**

I.4.2 Traitement chimique par oxydation avancée

Les recherches récentes se concentrent sur le développement de nouvelles technologies pour le traitement des antibiotiques présents dans les eaux usées. La complexité de ces composés ainsi que leur caractère non-biodégradable rendent les technologies de traitement conventionnel moins attractif. Le recours à l'application des procédés d'oxydations avancées (POAs) est une solution de plus en plus prometteuse pour résoudre les problèmes environnementaux générés par ces polluants. Les technologies d'oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment les radicaux hydroxyles (OHO) (EO = 2.80 V) qui sont des espèces oxydantes réactives (EORs) les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine de traitement des eaux usées. Les radicaux hydroxyles sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir rapidement et de manière non sélective avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces espèces radicalaires ont la capacité de réagir avec un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) Ces POAs ont été largement appliqués pour le traitement des effluents médicamenteux de type antibiotique **(Daghrir 2013).**

I.4.3 Oxydation photo-Fenton

La réaction de Fenton ralentit au fur et à mesure que Fe(III) se forme et le degré de minéralisation reste souvent limité. L'irradiation dans le domaine de l'UV et/ou du visible est bien connue pour augmenter la vitesse d'oxydation des molécules organiques et le rendement de leur minéralisation **(Aleksandrova 2014)**.

Comme l'illustre la Figure I.9, cet effet s'explique principalement par :

i) la photo réduction du Fe(III) permettant une régénération accélérée de Fe(II).

ii) l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à une production plus importante de radicaux.

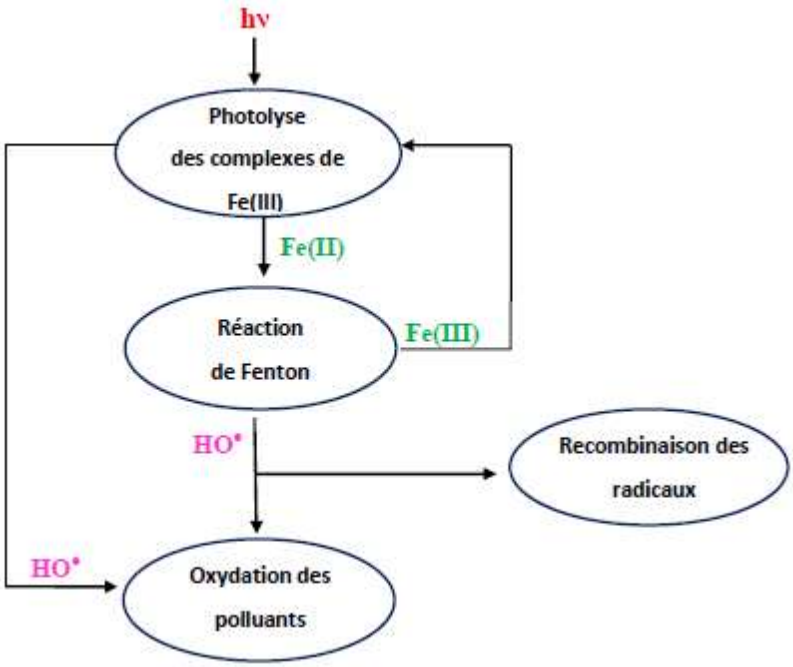


Figure I . 8 : Principe de la réaction photo-Fenton **(Aleksandrova 2014)**.

I.4.4 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de (ré) générer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton ou les deux. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode, H2O2 peut être électro-généré par la réduction de l'oxygène dissous ou Fe(III) réduit en Fe(II). A l'anode, Fe(II) peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique.

Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire in-situ les réactifs de la réaction de Fenton. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible **(Aleksandrova 2014)**.

I.4.5 Procédé d'ozonation

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, D'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et plus particulièrement son caractère explosif, il doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de sa formation est la suivante:

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \qquad \Delta Hf^{\circ} = 68 \text{ kcal}$$

Cette réaction de formation étant endothermique, elle nécessite de l'énergie. L'ozone étant instable aux températures élevées, l'énergie nécessaire doit être peut être soit par photochimique, soit électrique. En pratique il est produit sous décharge électrique. L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide **(Dirany 2010).**

I.4.6 Les procédés photochimiques

Au cours des années récentes, les technologies photochimiques sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer les techniques de traitement conventionnelles telles que la biodégradation et l'adsorption sur charbon actif. Les procédés photochimiques basés sur les radiations UV sont simples d'utilisation, propres et peu couteuses. De plus, ces technologies ont la particularité d'assurer à la fois la désinfection et le traitement des contaminants. Lors de la photolyse directe, les radiations UV absorbées par les molécules de H20 permettent la génération des espèces oxydantes puissantes telles que les radicaux hydroxyles (OHO) et le peroxyde d'hydrogène (H202). Cependant, l'application des radiations UV lors du traitement des eaux usées est généralement affectée par plusieurs facteurs tels que la qualité des eaux, le coût de la maintenance ainsi que le coût énergétique. Les études récentes sont plus focalisées vers le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (UVIH20 2, UV/03) **(Daghrir 2013).**

I.4.7 Adsorption de micropolluants

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

L'adsorption peut être un des principaux facteurs influençant l'élimination des polluants organiques dans les stations d'épuration. Elle pourrait également influencer le rendement d'autres processus tel que la biodégradation. En conséquence, les propriétés d'adsorption des produits pharmaceutiques sont cruciales pour la compréhension de leur sort et de leur l'impact dans l'environnement.

I.4.7.1 La Bio-adsorption

La bio-adsorption peut être définie comme un mécanisme physico-chimique, incluant des phénomènes d'adsorption, de complication de surface, d'échange d'ions, avec une biomasse morte ou vivante aussi bien qu'avec des composes externes (exo-polymères pas exemple). On peut considérer la bio-sorption comme la première étape de l'interaction biomoléculaire substance-microorganisme. Ces mécanismes interviennent sur la paroi cellulaire, la cinétique étant relativement rapide. La bio-sorption est généralement étudiée lors du traitement de métaux lourds présents dans les eaux usées **(Delgado 2009).**

I.4.8 Elimination des produits pharmaceutiques par des bioréacteurs à membrane

Différents mécanismes sont présents lors de l'élimination de composes pharmaceutiques par des bioréacteurs a membrane. Parmi ces mécanismes, certains sont importants pour l'élimination de micropolluants polaires **(Delgado 2009).**

I.4.8.1. Rétention physique par les membranes et adsorption sur les membranes

Bien que l'on ne peut pas exclure des interactions d'affinité possibles matériau membranaire/molécules, ces mécanismes n'ont pas d'importance pour les produits pharmaceutiques, car leurs dimensions moléculaires sont bien inferieures a la taille des pores des membranes de micro ou ultrafiltration utilisées dans les bioréacteurs a membrane, ainsi que les aires et les sites d'adsorption disponibles sur la surface (matériau membranaire) de la membrane qui sont limites par la formation du dépôt.

I.4.8.2. L'adsorption des molécules sur la biomasse épuratrice

L'élimination des produits pharmaceutiques par sorption sur les matières en suspension est un mécanisme important pour les composes hydrophobes et composes de charges positives avec des groupes fonctionnels (par exemple, des amines).

I.4.8.3. Biodégradation

Théoriquement, pour les micropolluants hydrophiles, l'adsorption Serait négligeable, et l'élimination aura lieu principalement par biodégradation. De plus, a L'exception du Ketoprofen qui a pu être utilise comme unique source de carbone et d'énergie par les microorganismes, la transformation par co-métabolisme est un facteur important pour la

dégradation de pharmaceutiques acides, donc polaires (Ibuprofen, Napoléon, diclofenac, bezafibrate).

Chapitre II

Les tensioactifs

LES TENSIOACTIFS

II.1. Tensioactifs classiques

II.1.1. Définition

Souvent appelés agents de surface, les tensioactifs désignent toutes les substances qui permettent de modifier la tension superficielle entre deux surfaces. Ils sont utilisés comme détergents, agents moussants, agents dispersants, agents mouillants, agents émulsifiants ou agents de solubilisation. Les tensioactifs sont très utiles en cosmétique car ils dispersent les corps gras dans l'eau. On les trouve notamment dans les shampooings, les dentifrices et les crèmes **(Hordé 2015).**

II.1.2. Description

Les tensioactifs sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure II.1. Ces composés sont dits amphiphiles (**Hô Tan Taï 1999**).

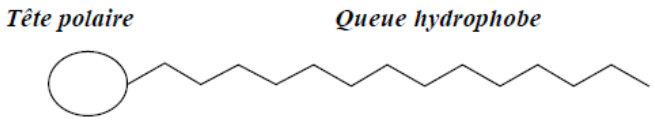


Figure II.1 : Schéma simplifié d'un tensioactif **(Hô Tan Taï 1999).**

II.1.3.Classification

Il existe différents types des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction

- De la nature de leur tête polaire **(tableau II.1)**
  - anioniques chargés négativement
  - cationiques chargés positivement
  - amphotère possédant à la fois une charge positive et une charge négative
  - non ioniques neutre

- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents (C_{12}-C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18}-C_{22}).
- De leur origine, naturelle ou synthétique **(Mameri 2010).**

Tableau II.1: Classification des tensioactifs **(Mameri 2010).**

Classe	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons ($RCOO^-$) Carboxylates (RCO^{2-}) Sulfonates (RSO^{3-})	Agents nettoyants (détergents) et agents moussants
Non anioniques	Ethoxylates Polyols Alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants Mouillants Non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	Amines Ammoniums quaternaires Esters d'ammonium quaternaires	Adoucissants textiles Emulsionnants, bactéricides Shampoings
Zwitterioniques	Bétaines Phospholipides	Moussants Détergents Peu irritants(hygiène corporelle)

II.1.3.1. Tensioactifs anioniques

Ce sont les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques $R\text{-}COO^-\ M^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origines végétale (huile de palme, d'olive.etc...).

Après la première guerre mondiale les alkyles sulfates $R\text{-}O\text{-}SO_3^-\ M^+$ et alkyl éthers sulfates $R - (O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}O\text{-}SO_3^-\ M^+$ ont été mis sur le marché. Leurs intérêts résultent dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules d'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 atomes de carbone **(figure II.2).** La plus connue est le dodécyl sulfate de sodium (SDS) **(Sugihara et *al.* 1997).**

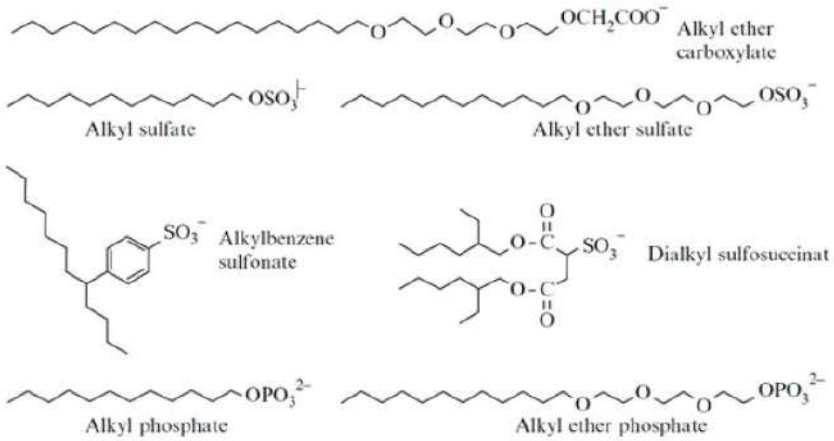


Figure II.2 : Exemples de tensioactifs anioniques **(Sugihara et *al.* 1997).**

Les détergents synthétiques à base des alkyl benzène sulfonâte (ABS) ont remplacé le savon pour le lavage domestique du linge car ils sont plus économiques et présentent des propriétés détersives élevées. Ils furent eux-mêmes abandonnés vers les années 50 au profit des alkyl benzène sulfonates linéaires (LAS), plus biodégradables du fait de la linéarité de la chaîne. Outre cela, ils ne produisent pas de mousses persistantes lors de leur élimination des eaux usées sans affecter leur qualité de détergents **(Sugihara et *al.* 1997).**

II.1.3.2.Tensioactifs cationiques

Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent, ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium **(figure II.3) (Salager 1992).**

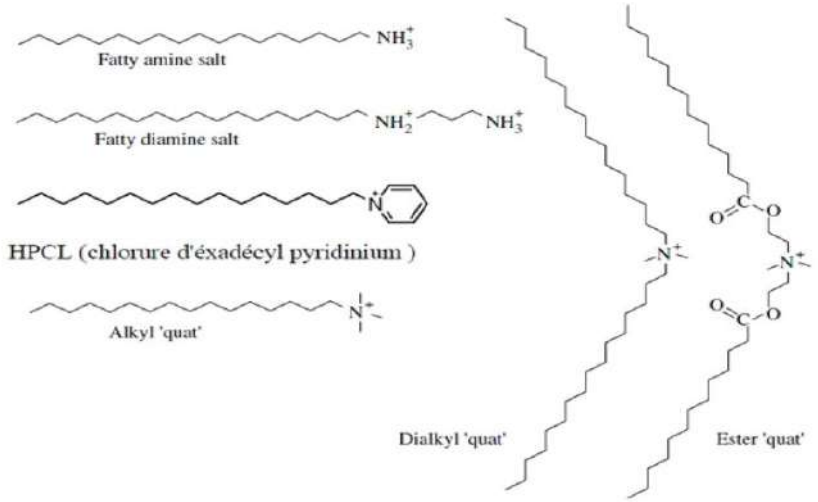


Figure II.3 : Exemple des tensioactifs cationiques **(Salager 1992).**

II.1.3.3.Tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur leur partie hydrophile, à la fois une charge positive et une charge négative **(figure II.4).** Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique. **(Sugihara et *al.* 1997).**

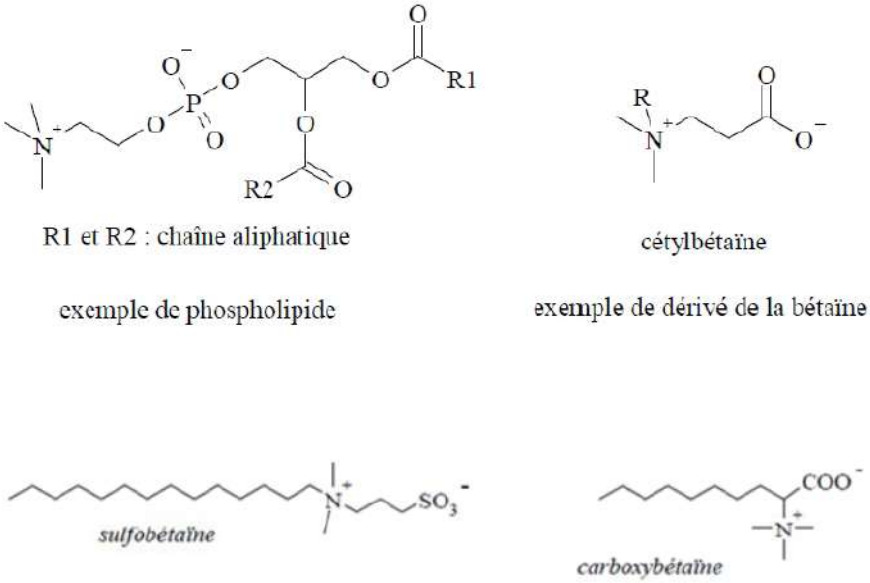


Figure II.4: Exemple des tensioactifs zwitterioniques **(Sugihara et *al.* 1997).**

II.1.3.4 Tensioactifs non ioniques

Ils constituent la classe la plus récente de surfactant. Les polyoxylénes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylènes sur des alcools gras **(figure II.5),** ils sont utilisés à faible concentration pour leurs performances tensioactives, sont peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives et ont un cout faible, **(Sugihara et *al.* 1997).**



Figure II.5: Exemple de polyoxyéthyléne POE **(Sugihara et *al.* 1997).**

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, du groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine (**figure II.6).** 90% de ces tensioactifs sont

obtenus par polycondensation des molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile **(RONDEL 2009).**

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre……
- des éthers de polyols : éthers de glucose
- des alcanolamines
- des alkylpolyglucosides (APG)

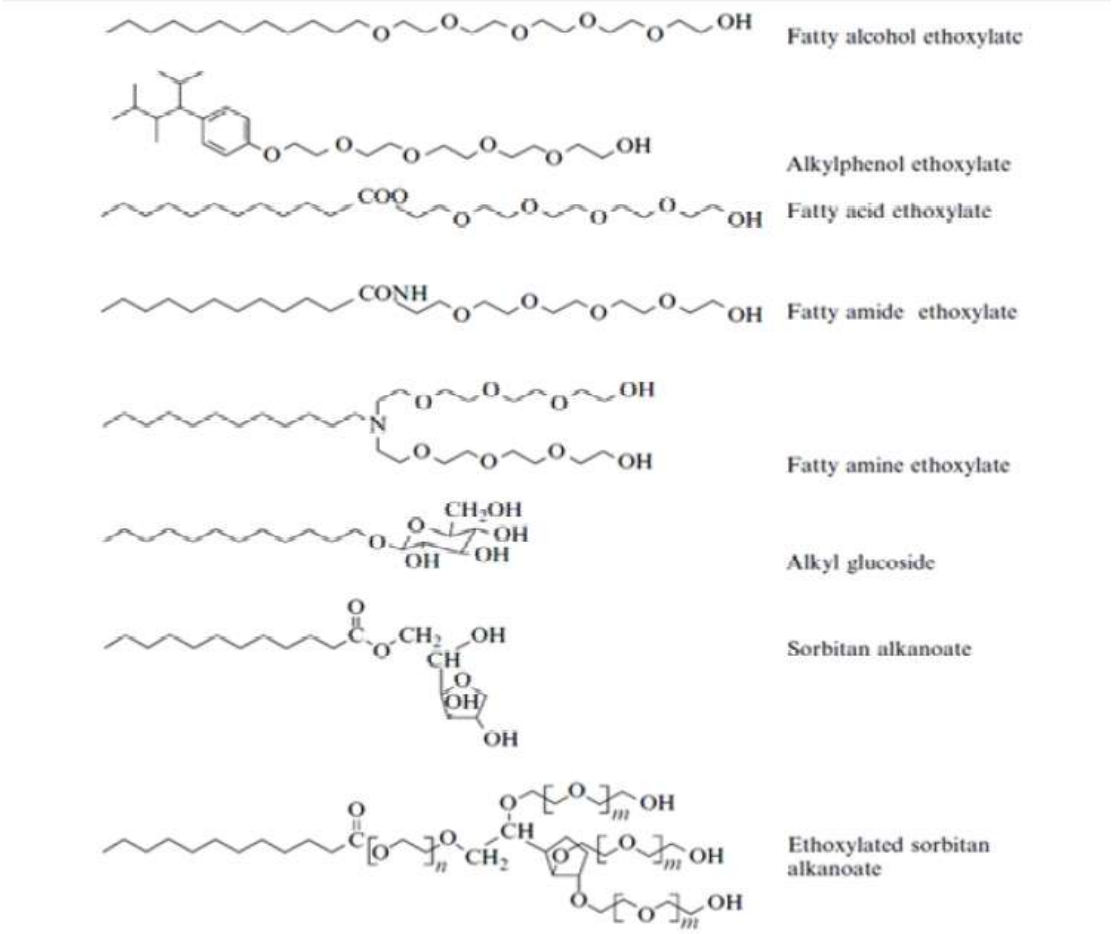


Figure II.6 : Exemple des tensioactifs non ioniques **(Rondel 2009).**

La partie hydrophobe, quant à elle, est souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou linéaire.

Les tensioactifs peuvent être divisés en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle

comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bola-formes ou géminés **(figure II.7)** (**Mameri 2010).**

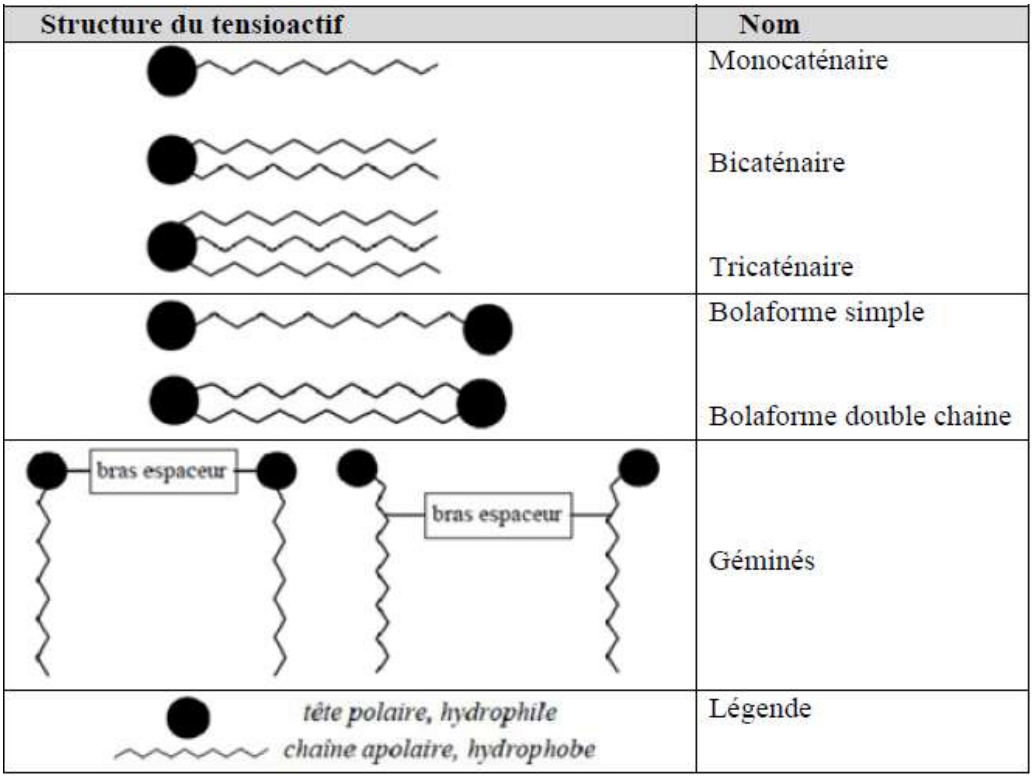


Figure II.7 : Différents types de tensioactifs **(Sugihara et *al.* 1997).**

II.1.4. Propriétés des tensioactifs

II.1.4.1. Propriétés fondamentales

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs :
la nature des molécules, la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et la température **(Velasquez *et al.* 2010).**

A. Propriétés superficielles

A faibles concentration dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface eau/air et diminuent fortement la tension de surface.

B. Propriétés micellaires

A faibles concentration (<1 mg/.L), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles (**Jolivet 1994 ; Taylor 1964).**

Une autre propriété fondamentale des tensioactifs, est leurs capacités d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles (**Berthod 1983 ; Briant 1989).**

A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité **(figure II.8).**

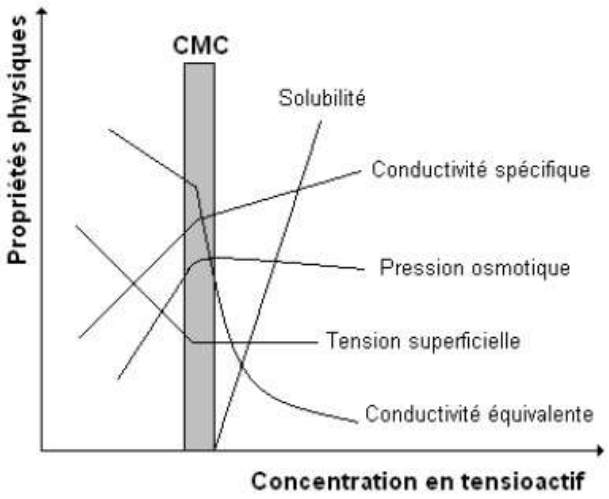


Figure II.8 : Evolutions des différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs **(Poré 1976).**

La micellisation est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du tensioactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du tensioactifs dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire.

Les micelles se forment non seulement en solution aqueuse, mais aussi dans des solvants organiques. Dans ce dernier cas, l'orientation de la molécule dans la micelle est

telle que le groupe polaire qui se soustrait de la solution. On parlera alors de micelle inverse **(Lindman et *al.* 1980).**

On peut considérer que la micelle possède une surface ou une palissade, dont la composition est en équilibre dynamique avec la solution, de façon tout-à-fait similaire à une surface libre ou une interface (**Barathi et *al* .2001 ; Jacques et *al* .2005).**

En particulier, on utilise la CMC comme mesure de l'hydrophilie relative d'un tensioactif ou d'un mélange, dans un environnement physicochimique donné (**Jacques et al. 2005).**

C. Solubilité

La connaissance de la solubilité des tensioactifs dans l'eau permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases.

La solubilité des tensioactifs dépend fortement de la température. Cette dépendance se manifeste par deux températures caractéristiques : température de Krafft pour les tensioactifs ioniques et température du point trouble pour les tensioactifs non ioniques (**Briant 1989).**

- **Point de Krafft**

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de la laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles (**Evans et *al.* 1999)**. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. De plus, le point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température composition du binaire eau-tensioactif ionique **(figure II.9)**. Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, par exemple, le laurylsulfate de sodium (TK = 16°C) et le dodécanoate de sodium (TK = 36°C). Dans de nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation (**Mitchell et *al.* 1976).**

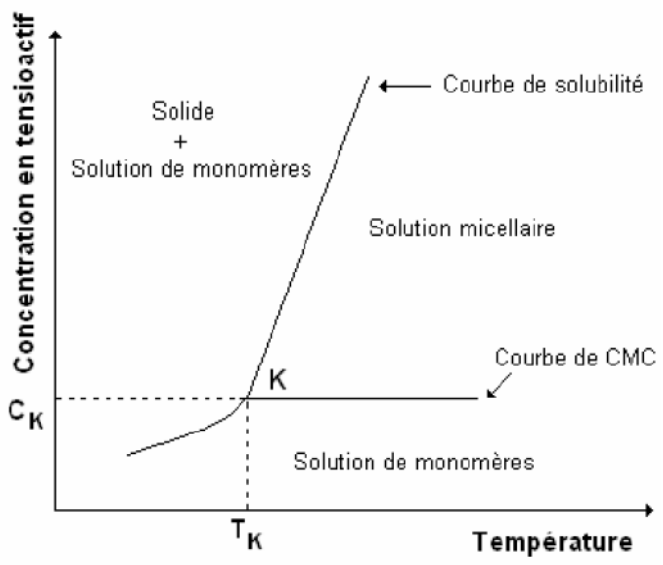


Figure II.9 : Diagramme des phases du système eau-tensioactif ionique (**Mitchell et *al.*1976).**

- **Point trouble**

Le point trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et d'oxyde d'éthylène (**Briant 1989**). Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système, en équilibre se sépare en deux phases : une phase plus concentrée en tensioactif (coacervat) et une phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine à la CMC **(figure II.10)**.

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence importante sur le point de trouble, et que cette température est très sensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques (**Briant 1989**).

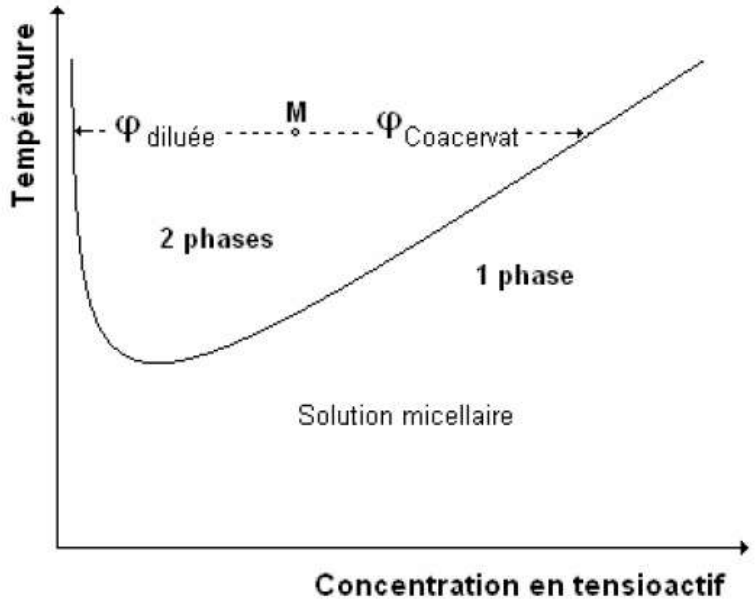
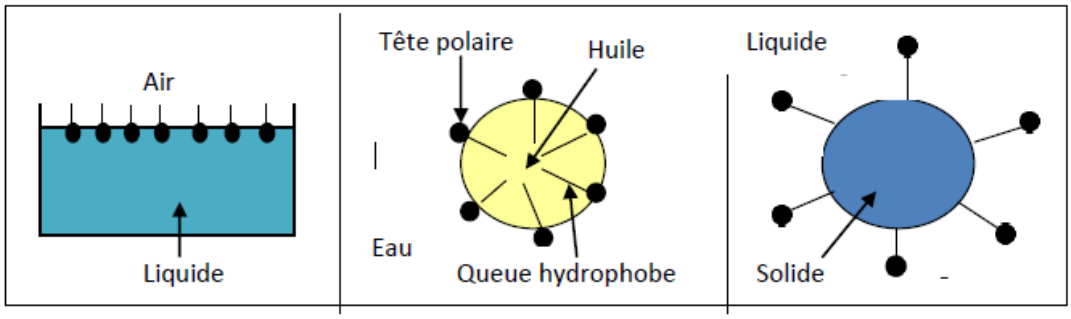


Figure II.10 : Diagramme des phases d'un système eau-tensioactif non ionique (**Briant 1989**).

D. Adsorption

La structure des agents de surface entraîne une orientation préférentielle aux interfaces (**Figure II.11**). Elle est responsable de la plupart des propriétés tensioactives :

- Stabilisation des émulsions et des microémulsions (interface liquide – liquide).
- Utilisation comme agents mouillants et comme détergents (interface solide-liquide).
- Formation de mousses (interface liquide-gaz).



a-Adsorption du tensioactif à l'interface (liquide-air)

b- adsorption du tensioactif à l'interface (liquide-liquide

c- adsorption du tensioactif à l'interface (liquide- solide)

Figure II.11 : Différents mécanismes d'adsorption de ces tensioactifs **(Paria 2008).**

E. Solubilisation

Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de tensioactif: leur pouvoir solubilisant. La figure II.12 montre la variation de la concentration d'hydrocarbure solubilisée en fonction de la concentration d'une solution de tensioactif. On constate qu'à partir de la CMC la solubilisation augmente considérablement grâce à la migration d'hydrocarbure au centre apolaire des micelles. La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes. Elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau et vice versa, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, la vectorisation de médicaments, la séparation ou l'extraction sélective, ….etc.

Selon plusieurs auteurs, la solubilisation est le mécanisme privilégié dans les différentes techniques de lavage désignées par SER (Surfactant Enhanced Remediation) (**Paria 2008 ; Chun et *al.* 2002 ; Zhaob et *al.* 2005).**

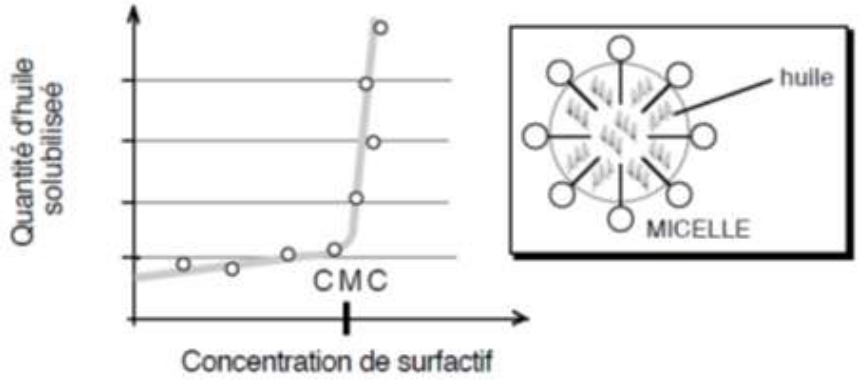


Figure II.12 : Solubilisation de l'huile dans une solution tensioactive **(Chun et *al.* 2002).**

Dans certains cas la solubilisation peut prendre des valeurs considérables, et les micelles peuvent se gonfler à tel point qu'il y ait une grande quantité du liquide solubilisé à l'intérieur des micelles que du liquide solubilisant à l'extérieur de celles-ci.

II.1.4.2. Propriétés pratiques

A. Le mouillage

Le pouvoir mouillant se définit par la faculté d'étalement du liquide sur un substrat donné et par son pouvoir de pénétration dans les pores du tissu.

B. Le moussage

La mousse est un film dans lequel le tensioactif est adsorbé aux deux interfaces eau/air formant une double couche.

C. La dispersion

Pour maintenir des particules dispersées, deux techniques sont possibles : soit on les enrobe d'un film colloïdal protecteur soit on utilise un électrolyte qui produit leur répulsion mutuelle.

D. L'émulsion

L'émulsion est définie comme étant une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible.

E. La solubilisation

Les tensioactifs ont la propriété de dissoudre les liquides organiques insolubles dans l'eau. Cette solubilisation résulte de l'encapsulation de ces derniers par les micelles suivant l'orientation préférentielle des tensioactifs.

II.2. Biosurfactants

II.2.1. Définition

Les biosurfactants sont des molécules amphiphiles constituées d'une partie hydrophile polaire et d'une partie hydrophobe non polaire. Généralement, le groupement hydrophile est constitué d'acides aminés, peptides ou de polysaccharides (mono ou di) ; le groupement hydrophobe est constituée d'acides gras saturés ou non saturés **(Desai et *al.* 1997).**

Ces molécules de haute énergie se répartissent à l'interface entre liquides non miscibles réduisant ainsi l'énergie libre du système **(Mulligan, 2009)** et formant des microémulsions des solutions aqueuses ou des mélanges d'hydrocarbures **(Prommachan 2002).** Au cours des dernières années, en raison de leurs propriétés uniques comme la spécificité, une faible toxicité et une facilité de préparation, ces biomolécules tensio-actifs ont attiré beaucoup d'intérêt **(Volkering *et al.* 1998).**

Par rapport aux tensioactifs chimiques ou synthétiques, les biosurfactants ont gagné plusieurs avantages, y compris leur biodégradabilité, la biocompatibilité et la

digestibilité. Les biosurfactants peuvent être utilisés dans le nettoyage de l'environnement par la biodégradation et la détoxification d'effluents industriels et dans la biorestauration des sols contaminés. Leur spécificité et la disponibilité des matières premières ont également fait des tensioactifs les plus préférés **(Olivera et *al.*2003).**

II.2.2. Classification

Les tensioactifs synthétisés chimiquement sont généralement classés en fonction de leur polarité, alors que les biosurfactants sont généralement classés selon leur origine microbienne et la composition chimique de la manière suivante. On distingue cinq grandes classes de biosurfactants **(Tableau II.2)**: les glycolipides, les lipopeptides, les phospholipides, les liposaccharides et les lipides neutres **(Healyet *al.*1996).**

II.2.2.1. Les glycolipides

Sont constitués d'hydrates de carbone en combinaison avec une longue chaîne d'acides aliphatiques ou d'acides hydroxyaliphatiques. Les glycolipides les plus utilisés sont les rhamnolipides, les tréhalolipides et les sophorolipides (**Rosenberg 2002**).

II.2.2.2. Les lipopeptides

Ils sont composés d'un lipide attaché à une chaîne polypeptidique. Parmi lesquels on peut citer les lipides d'ornitine **(Healyet *al.* 1996).**

II.2.2.3. Les phospholipides

Sont formés de groupements alcool et phosphate et d'une chaîne lipidique (**Bognolo 1999)** et sont présents dans tous les micro-organismes.

II.2.2.4. Les lipopolysaccharides ou polymériques

Ils sont constitués d'une ou plusieurs unités saccharides et d'acides gras (**Healy et *al.* 1996**).

II.2.2.5. Les acides gras et les lipides neutres

Ce sont des biosurfactants qui possèdent une masse molaire la plus élevée **(Healy et *al.* 1996).** Du fait de leur forte production et de leurs propriétés tensioactives

importantes, les biosurfactants les plus connus et les plus utilisés sont les glycolipides et les phospholipides **(Desai et *al.*1997).**

Tableau II.2 : Principaux types de surfactants biologiques **(Banat et *al.* 2000).**

Groupe	Biosurfactant	Micro-organisme
Glycolipides	Rhamnolipides	*Pseudomonas aeruginosa*
	Trehalolipides	*Rhodococcus sp., Nocardia, Mycobacterium*
	Sophorolipides	*Candida bombicola, Candida antartica*
Lipopeptides et lipoprotéines	Surfactine Viscosine	*Bacillus subtilis* *Pseudomonas fluorescens*
Phospholipides	Phospholipide	*Corynebacterium insidiosum*
Acides gras	Acide gras	*Corynebacterium lepus*
Lipides neutres	Lipides neutres	*Clostridium pasteurianum*
Lipopolysaccharides ou polymériques	Emulsan	*Acinetobacter calcoaceticus*

II.2.3. Propriétés physico-chimiques des biosurfactants

II.2.3.1. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Les micelles se forment lorsque les portions hydrophobes, incapables de former des liaisons hydrogène en phase aqueuse, créent une forte augmentation de l'énergie libre du système. Une façon de diminuer cette énergie est d'isoler la partie hydrophobe de l'eau par adsorption sur des matrices organiques ou de former des micelles **(Haigh 1996).**

En effet, dans les micelles, les parties hydrophobes se regroupent vers le centre, et les parties hydrophiles restent en contact avec l'eau **(Figure II.13)**.

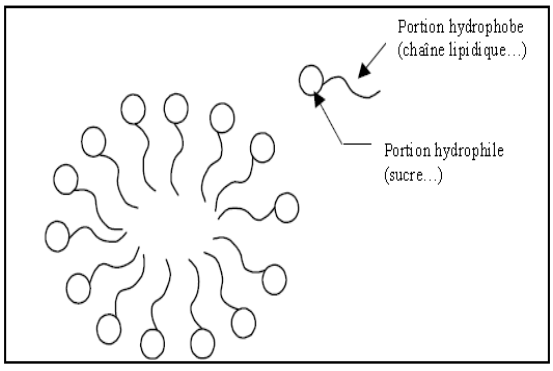


Figure II.13 : Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant **(Gabet 2004).**

La CMC d'un biosurfactant varie avec sa structure, la température de la solution, la présence d'électrolytes ou des composés organiques **(Edwards et *al.* 1991).**

Les activités des biosurfactants dépendent de la concentration des composés tensio-actifs jusqu'à ce que la concentration micellaire critique (CMC) soit obtenue. A des concentrations supérieures à la CMC, les molécules tensioactives s'associent pour former des micelles et des vésicules bicouches **(figure II.14) (Magdalena et *al* .2011)**.

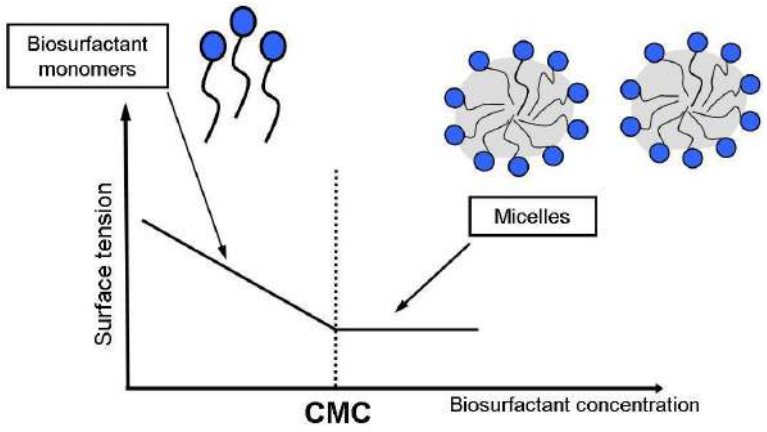


Figure II.14 : Relation entre la concentration en agent tensio-actif, la tension superficielle et la formation de micelles **(Magdalena et *al.* 2011).**

La formation de micelles permet aux biotensioactifs de réduire la tension superficielle et d'augmenter la solubilité et la biodisponibilité des composés organiques hydrophobes. La CMC est couramment utilisée pour mesurer l'efficacité du surfactant. Les biosurfactants efficaces ont une faible CMC. La formation de micelles a un rôle important dans la formation de microémulsion. Les microémulsions sont des mélanges liquides transparents et stables séparés par des monocouches ou des agrégats d'agents tensio-actifs. Les microémulsions se forment quand une phase liquide est dispersée sous forme de gouttelettes dans une phase liquide, par exemple de l'huile dispersée dans l'eau (microémulsion directe) ou l'eau dispersée dans l'huile (micro-émulsion inverse) **(Magdalena et al. 2011)**

II.2.3.4. Tolérance de température et de pH

La production de biosurfactants extrêmophiles a attirée l'attention en dernières décennies pour leur intérêt commercial considéré. La plupart des biosurfactants et leur

activité de surface sont résistantes aux facteurs environnementaux tels que la température et le pH **(Mc Inerney et *al.* 1990).**

II.2.3.5. Biodégradabilité

La biodégradabilité des composés microbiens dérivés peut être facilement dégradée par rapport aux tensioactifs synthétiques et sont adaptés pour des applications environnementales telles que la bioremédiation / biosorption **(Mulligan et *al.* 2001).**

Une méthode prometteuse qui peut améliorer la biorestauration et l'efficacité des environnements contaminés par des effluents est l'utilisation de biosurfactants. Ils peuvent améliorer la biorestauration des effluents par deux mécanismes. Le premier comprend l'augmentation de la biodisponibilité du substrat pour les micro-organismes, tandis que l'autre implique une interaction avec la surface de la cellule qui augmente le caractère hydrophobe de la surface des substrats hydrophobes permettant d'associer plus facilement avec les cellules bactériennes.

Le mécanisme de mobilisation se produit à des concentrations inférieures à la CMC des biosurfactants. A de telles concentrations, les tensioactifs réduisent la tension superficielle entre l'air / eau (**Figure II.15)** et les systèmes sol / eau. En raison de la réduction de la force interfaciale, contact biosurfactants avec le système sol / huile augmente l'angle de contact et réduit la force capillaire de stockage d'huile et le sol. Au-dessus de la CMC, le processus de solubilisation a lieu **(Magdalena et *al.* 2011).**

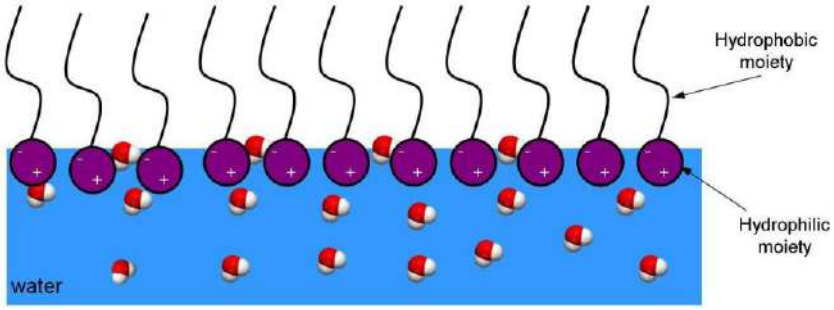


Figure II.15 : Accumulation d'agents tensioactifs à l'interface entre le liquide et l'air **(Magdalena et *al.* 2011).**

II.2.3.6. Toxicité

Les biosurfactants sont généralement considérés comme des produits à faible ou non-toxiques et sont appropriés pour des usages pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires (**Poremba et *al.* 1991).**

II.2.4. Les différentes applications des biosurfactants

Compte tenu de leurs potentialités et de leur innocuité, les biosurfactants sont aujourd'hui utilisés dans différents domaines d'applications tels que :

A. Les industries alimentaires

Les biosurfactants peuvent avoir diverses applications dans les industries alimentaires, en plus de leur rôle comme des agents responsables qui diminuent la tension superficielle ou interfaciale, facilitant ainsi la formation et la stabilisation des émulsions. Par exemple, pour contrôler l'agrégation des globules de matière grasse, la stabilisation des systèmes aérés, l'amélioration de la texture et la durée de vie des produits contenant de l'amidon, la modification des propriétés rhéologiques de la pâte de blé et l'amélioration de la constance et la texture des produits à base de graisse **(Kachholz et *al.*1987).**

B. La bioremèdiation

La bioremèdiation des sites contaminés par les hydrocarbures, les polluants organiques et les métaux lourds **(Raza et *al.* 2007)** et dans le traitement des eaux usées **(Samadi et *al.* 2007).**

C. L'industrie pétrolière

L'industrie pétrolière et particulièrement dans l'amélioration de récupération, transport dans les pipelines et dans les opérations de nettoyage des bacs de stockage du pétrole (**Banat 1995 ; Meylheuc et *al.* 2001).**

D. L'industrie pharmaceutique

Comme agents thérapeutiques présentant des activités antibactériennes, antifungiques et antivirales pour combattre les différentes maladies infectieuses (**Rodrigues et *al.* 2006**).

E. Le secteur de haute technologie

Comme l'impression électronique, l'enregistrement magnétique, la micro-électronique **(Marqués et *al.* 2009)** ainsi que dans les nanotechnologies, tel que la fabrication des nanoparticules d'argent etc (**Mulligan 2009).**

Chapitre III

Procédure expérimentale

Procédure expérimentale

III.1. OBJECTIF

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dû aux interactions entre les particules de l'interface fluides et solides. Elle est utilisée dans de nombreux procédés tels que l'épuration et la dépollution des eaux. L'objectif de notre travail consiste en l'étude de l'adsorption en mode statique à partir d'un milieu aqueux complexe constitué de deux effluents pharmaceutiques en l'occurrence l'Amoxicilline et l'Ampicilline au moyen d'un tensioactif produit par voie biologique au niveau de laboratoire de recherche de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT), université de Médéa .

D'autre part, de tester l'efficacité de la rétention des effluents sur le biosurfactant et de mettre en évidence l'intérêt que présente en tant qu'adsorbant. La première étape de nos essais expérimentaux a eu pour but de suivre les cinétiques d'adsorption des deux effluents pharmaceutiques. La seconde étape a porté sur l'étude de différents paramètres pouvant influencer le processus d'élimination des antibiotiques à savoir le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de l'adsorbant, de l'adsorbat, la température et le pH du milieu ainsi que la présence des sels.

III.2. MATERIELS ET METHODES

III.2.1. Matériels

- **Balance :** les masses utilisées ont été pesées à l'aide d'une balance analytique de type Sartorius N : 13505622.

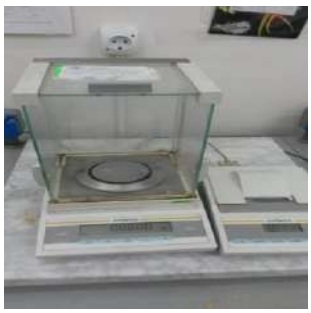


Figure III.1 : balance analytique.

- **Bain ultrason** : le bain ultrason utilisé dans notre travail est du type Fisher Scientific (FB 15052) dans le but de faciliter la solubilisation du biosurfactant

lors de la préparation des différentes solutions, ainsi que pour l'opération de dégazage.



Figure III.2 : le bain ultrason.

- **Agitateur (plaque chauffante)** : L'agitation a été assurée par un agitateur magnétique de type Magnetic Stirrer, Velp, Scientifica.

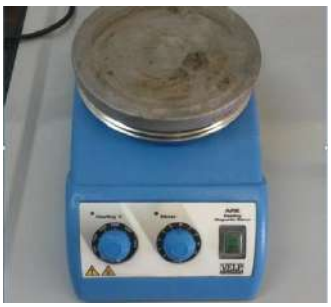


Figure III.3 :L'agitateur utilisé.

- **Dispositif de filtration (sous vide) :** Le dispositif de filtration utilisé est du type Supelco.



Figure III.4 : dispositif de filtration.

- **Papiers filtres :** de type Supelco (0.45µm x 4.7mm) ont été utilisé pour filtrer la phase mobile après chaque usage et même nous avons utilisé des filtres seringue

certifiés avec membrane hydrophile en PVDF de porosité 0.45 µm pour filtrer nos solutions avant les injections.



Figure III.5: papiers filtres.

- **pH-mètre :** La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type METROHM (827 pH lab). Le pH-mètre a été préalablement étalonné avec des solutions tampons.



Figure III.6 : PH mètre.

- **Conductimètre** : de type : HANNA (EC 214-02).



Figure III.7 : Conductimètre.

- **Spectrophotomètre UV-Visible** : de type Perkin Elmer. Les analyses ont été faites dans des cuves en quartz de largeur 1cm.



Figure III.8 : spectrophotomètre UV-visible.

- **une source lumineuse :** une lampe de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm.
- **des Fentes :** ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon.
- **un sélecteur de longueur d'onde :** une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.
- **une cuvette :** de forme rectangulaire et de largeur de 1 cm contenant les échantillons en solution.

- **Spectrophotomètre infrarouge à transformer de Fourrier:** utilisé pour l'identification du groupement fonctionnel du biosurfactant .



FigureIII.9: Spectrophotomètre infrarouge.

- **Appareil de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :** de type Shimadzu LC-10A.



Figure III.10: Chromatographe HPLC.

L'appareil est composé de :

- **détecteur** : modèle SPD-10AVvp muni d'une lampe en Deutérium (spectre d'absorption 190 à 350 nm) (Shimadzu Corporation 2002).
- **pompe :** C'est l'unité dissolvante de la livraison de la HPLC, elle est de type LC-10 ADVP (Shimadzu Corporation, 2002). Ce type de pompe maintient et protège facilement les échantillons à analyser contre l'interaction et la contamination.
- **dégazeur** : modèle DGU-12A (Shimadzu Corporation, 2006), est un dégazeur en ligne qui utilise la membrane de fluoro-éthylene, sa capacité interne représente 1/25 de la valeur des autres modèles des dégazeurs, et le temps d'attente ou replacement et la stabilisation de phase mobile peuvent être sensiblement réduit.
- **intégrateur :** le contrôleur du système utilisé au niveau de laboratoire 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 multiple du HPLC d'être relié à un ordinateur muni d'un logiciel puissant de chromatographie (CLASS-VPTM) pour mieux analyser les graphes.

- **Le logiciel** : CLASS-VP est conçu pour piloter les systèmes HPLC Shimadzu de type (LC-10A). Il est connecté au contrôleur de système SCL-10 Avp, ce dernier contrôle tous les modules de l'appareil (HPLC) et transmet le chromatogramme au logiciel.
- **le four de la colonne** : Le four contient l'élément clé de la séparation chromatographique, c'est la colonne analytique, de type (CTO-10 Avp). La colonne utilisée est de type en phase inverse C_{18} (125 x 4.6 mm), c'est une colonne remplie de gel de silice greffé .

- **boucle d'injection** : Le volume maximum qu'on peut injecter dans cette vanne est de 20 µl, pour cela on utilise une seringue bien adaptée.
- **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.
- **ordinateur** : il joue un rôle d'intégrateur, grâce au logiciel intégré (CLASS VP), il permet de manipuler et d'analyser d'une manière très aisée le graphe obtenu.

III.2.2. Produits utilisés

Les produits utilisés durant la réalisation de notre projet sont présentés sur le tableau III.1 ci dessous:

Tableau III.1 : Produits utilisés.

Nom	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Fournisseur
Ampicilline sodique	$C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$	371.4	SAIDAL Antibiotical de MEDEA
Amoxicilline sodique	$C_{16}H_{18}N_3NaO_5S$	387.4	SAIDAL Antibiotical de MEDEA
Ampicilline tryhydratée	$C_{16}H_{19}N_3O_4S, 3H_2O$	403.5	SAIDAL Antibiotical de MEDEA
Amoxicilline tryhydratée	$C_{16}H_{19}N_3O_5S.3H_2O$	419.4	SAIDAL Antibiotical de MEDEA
Acide chlorhydrique	HCL	36.4694	SharLab
Soude	NAOH	39.997	Riedel de Haen
Chlorure de sodium	NACL	58.443	Sigma Aldrich
Carbonate de sodium	NA_2CO_3	105 .98	Sigma Aldrich
Tétraborate de sodium	$NA_2B_4O_7.10H_2O$	404.3	Sigma Aldrich
Hydroxyde de potassium	KOH	56.1	Sigma Aldrich
Dihydrogénophosphate de Potassium	KH_2PO_4	136.07	*Riedel-deHaën*
Acétonétrile	CH_3CN	41	Panreac
Eau distillée	H_2O	18	Un distillateur de type GEL

III.2.3. Méthodes

III.2.3.1. Caractérisation des antibiotiques par UV-Visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible.

Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert, qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution d'antibiotique est soumise aux rayonnements dont la longueur est comprise dans l'intervalle 200 - 400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400 - 800 nm (domaine de la lumière visible) lorsque la solution placée dans un spectroscope reçoit un rayonnement, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre.

Le spectrophotomètre mesure ainsi l'absorbance (A) d'une solution d'antibiotique, l'absorbance est reliée à la concentration de l'échantillon par la relation de Beer-Lambert (Eq III.1):

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

Avec:

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent **(A)** ;

$\mathbf{I_0}$: intensité du faisceau incident **(A)** ;

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

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

l : épaisseur de la cuve **(cm).**

III.2.3.2. Elaboration des spectres électroniques

Deux solutions de 200 mg /L ont été préparées en dissolvant une masse de 20 mg d'amoxicilline et une autre avec l'ampicilline dans une fiole de 100 ml en complétant avec l'eau distillée. L'absorbance des deux solutions préparées ont été déterminées dans un intervalle de longueur d'onde allant de 190 à 400 nm.

Le maximum d'absorption est obtenue pour une valeur de longueur d'onde $\lambda_{max} =$ **268** nm pour l'ampicilline, et une valeur de $\lambda_{max} = 274$ **nm** pour l'amoxicilline. (λmax est lue directement sur l'appareil).

III.2. 3.3. 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)].

Afin d'obtenir une solution mère d'ATB de concentration 200 mg/L, une quantité de 20 mg de cet échantillon est introduite dans une fiole jaugée de 100 ml, nous complétons avec l'eau distillée.

Par dilution de la solution mère, diverses concentrations ont été préparées en utilisant des pipettes et des éprouvettes, en vue d'obtenir des dilutions à des concentrations connues. L'absorbance correspondante à chaque concentration a été mesurée pour chacune d'elles par spectrophotomètrie UV-visible, en fixant la longueur d'onde au maximum d'absorption déjà obtenu.

III.2.3.4. Caractérisation du biosurfactant par IR

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde on observe des variations. Chaque pic est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

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.

III.2.3.5.Détermination de la CMC du biosurfactant

En chimie la concentration micellaire critique CMC est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément. La détermination des CMC est basée sur la mesure du suivi d'une des

propriétés physiques (Conductimétrie, Viscosimétrie, Tensiométrie ,etc...), Nous avons choisi la méthode tensiométrique pour déterminer la CMC du biosurfactant .

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 (biosurfactant) à la surface cette force diminue. Donc, la mesure de la tension superficielle permet de déterminer la concentration d'un soluté par unité d'aire. Notre objectif est de mesurer la tension superficielle, pour cela on a préparé une solution mère de concentration de 150 mg/l, ensuite, on a préparé, par dilution, des solutions filles dans des fioles de 50 ml qu'on a mesuré pour chacune la tension superficielle .

La tension du surface est calculée à partir de l'équation suivante ;

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad ; \text{ Avec } \quad l = 2(2\pi r) \qquad \textbf{(III.2)}$$

Avec ; γ = coefficient de la tension de surface

F = force de liquide exercée sur l'anneau au moment de l'arrachement

l = périmètre de l'anneau ; ET r = rayon de l'anneau

III.3. Etude de l'élimination des antibiotiques

III.3.1. Etude par UV-Visible

Une solution d'antibiotiques à une concentration initiale de 2×10^{-3} g/L pour chaque antibiotique est mise en contact avec une quantité de biosurfactant correspondant à 0.01 g/L dans 100 ml d'eau distillée, sous une agitation de 400 tours/min. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de 5 min, puis analysés par le spectrophotomètre UV.

III.3.2. Etude par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La méthode chromatographique en phase liquide a été choisie, en raison de sa fiabilité dans l'identification et la quantification des antibiotiques étudiés. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange par entraînement au moyen d'une phase mobile liquide le long d'une phase stationnaire.

Les composés à séparer (amoxicilline et ampicilline) sont mis en solution dans un solvant (eau distillée). Ce mélange est injecté par l'intermédiaire d'une vanne, puis transporté au travers du système chromatographique par la phase mobile liquide (éluant). Cette dernière, poussée par une pompe à haute pression, parcourt en permanence le système chromatographique.

Les différences d'affinités des divers constituants du mélange pour ces deux phases vont entraîner des différences entre les vitesses de migration de ces composés au sein de la colonne, d'où une possibilité de séparation.

Une bonne séparation en chromatographie liquide implique que :

- les divers constituants du mélange soient retenus dans la colonne, donc présentent une affinité 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.

III.3.2.1. Préparation des échantillons

La méthode retenue pour l'étude de l'élimination des antibiotiques au moyen de biosurfactant comporte les étapes suivantes :

a. Préparation de deux solutions mères :

Une quantité de 2 10^{-3} mg du standard pur (amoxicilline trihydratée) a été introduite dans un volume de 100 ml d'eau distillée afin d'obtenir une solution mère d'une concentration de 0.02 g/l de standard. Par la suite, deux solutions mères de concentration 0.02 g/l de chaque antibiotique (témoin) ont été préparées afin de quantifier le titre par rapport au standard.

Dans le cas de l'ampicilline trihydratée, le même protocole expérimental a été utilisé pour déterminer le titre.

b. Une quantité de 5 10^{-3} g du biosurfactant de concentration de 5 10^{-2} g/l a été introduite dans un volume de 100 ml d'eau distillée. Ce dernier est mis dans un bain ultrason .Une fois la dissolution du biosurfactant s'est réalisée, une quantité

de 2 10^{-3} g de chaque antibiotique en l'occurrence l'amoxicilline et l'ampicilline a été ajoutée au mélange.

c. Le mélange a été soumis sous agitation à différentes vitesse (300 ,400 et 500 trs/min). Des prélèvements de la solution résiduelle sont pris au moyen d'une seringue à des intervalles de temps de 5 min. Ces échantillons sont filtrés sur un filtre à seringue, les filtrats sont transférés dans des flacons HPLC en verre (vials) pour être analysés par la suite.

III.3.2.2. Préparation de la phase mobile

La phase mobile a été préparée en mélangeant : 100 ml d'acétonitrile est a été ajouté au 900 ml de la solution tampon préparée par la dissolution de 13.6 g de KH_2PO_4 dans un litre d'eau distillée .L'ajustement du pH a été effectué par utilisation de solution aqueuse de KOH sous agitation jusqu'à avoir un pH égal à 5,3. Il est impératif de passer la phase mobile dans le dispositif de filtration en utilisant des filtres de 0.45 m puis la dégazer dans le bain à ultrason afin d'éviter les pics parasites de l'eau distillée.

III.3.2.3. Conditions d'analyses HPLC

Les conditions d'analyse ci-dessous ont été appliquées :

- Composition de la phase mobile : 10% acétonitrile ; 90% tampon aqueux.
- Débit de la phase mobile : 1.5 ml/mn.
- pH de la phase mobile : 5.3.
- longueur d'onde du détecteur UV : 230 nm.

III.3.2.4. Calcul de titre en HPLC

La quantification des deux antibiotiques a été réalisée à l'aide de deux calibrations, une avec un standard d'ampicilline trihydratée, et l'autre avec un standard d'amoxcilline trihydratée.

Le titre de nos produits a été calculé selon la formule ci-dessous retenue à partir de l'USP

$$T = P_s / P_e * A_e / A_s * P$$

Ps = pesée du standard **(mg)** ;

Pe : pesée d'échantillon **(mg)** ;

Ae : l'aire de l'échantillon.

As : l'aire du standard ;

P : pureté du standard **(g/mg ou %)** ;

T : Titre **(%)**.

III.4. Protocole expérimental

Les essais de l'adsorption des antibiotiques à savoir l'amoxicilline et l'ampicilline au moyen de biosurfactant synthétisé au niveau de laboratoire de biomatériaux et phénomène de transport (LBMPT) ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires ont été étudiés. Ce dispositif est composé d'un bécher de capacité de 1 litre, placé au dessus d'un agitateur électrique et agité mécaniquement .la vitesse d'agitation est réglée entre 0 et 1400 tours /min.

Toutes les expériences ont été réalisées suivant ce dispositif.

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un bécher parfaitement agité. Ces essais permettent de juger l'efficacité des biosurfactants en tant qu'adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption.

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un réacteur batch agité. Une concentration de 0.1 g/L de biosurfactant est introduite dans un becher à laquelle est ajoutée 100 ml d'une solution contenant l'antibiotique à la concentration C_0 (g/l) portée auparavant à des valeurs de température et du pH désirées. Le mélange est soumis à une agitation magnétique.

Après un temps d'agitation donné, la concentration résiduelle de l'échantillon est suivie par spectrophotométrie UV-visible à des longueurs d'ondes maximale de 274 nm, 268 après établissement des courbes d'étalonnage.

III.4.1. Calcul des quantités adsorbées

Dans une série d'érlenmeyers de 500 ml ; différentes concentrations d'adsorbant variant de (2 à 6 g/L) ont été préparés et introduites dans un volume de 100 ml de la solution à décontaminer de concentration égal à 0.24 g/l.

Ces flacons sont soigneusement fermés et laissés sous agitation pendant le temps nécessaire à la saturation qui est d'une heure.

Des prélevements des quantités de la solution surnageante ont été effectués afin de déterminer les concentrations correspondantes à l'équilibre. La quantité du soluté adsorbée par unité de masse a été calculée par la formule suivante :

$$\boldsymbol{Qe = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - Ce)V}{m}} \qquad (\mathbf{III.3})$$

Avec :

Qe : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse, **(mg/g)** ; $\mathbf{C_0}$ et **Ce** : les concentrations des solutions initiales et à l'équilibre, **(mg/l)** Respectivement ; m: masse l'adsorbant **(g)** ; **V**: Volume de la solution **(ml).** La courbe des isothermes d'adsorption est :

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

L'organigramme ci dessous montre les différentes étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

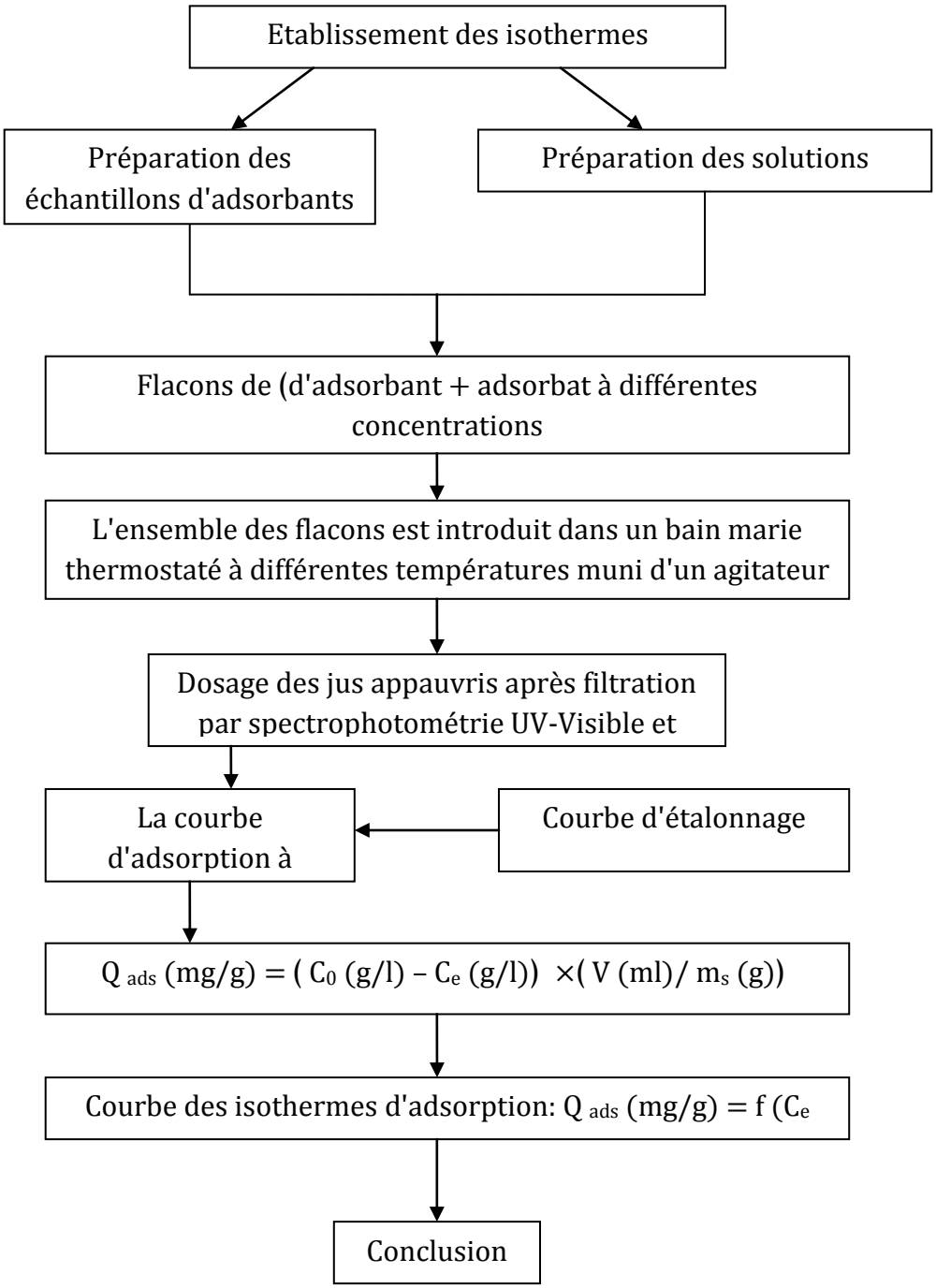


Figure III.11: Organigramme d'établissement des isothermes.

III.4.2. Formulation mathématique du problème

Dans cette étude, nous nous sommes attelés à vérifier certains modèles mathématiques permettant la description concernant l'adsorption de l'amoxicilline et de l'ampicilline sur le biosurfactant.

III.4.2.1. Modèle de LANGMUIR

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

$$\frac{Qe}{Qm} = \frac{KCe}{KCe + 1} \qquad \text{(III. 4)}$$

Où **Qm** est la capacité maximale d'adsorption nécessaire à la formation d'une couche mono moléculaire.

La linéarisation de cette équation nous conduit à :

$$\boldsymbol{Ce/Qe = [1/Q_m] . Ce \quad + 1/(K_L . Q_m)} \qquad \textbf{(III. 5)}$$

III.4.2.2. Modèle de FREUNDLICH

L'équation de Freundlich est donnée par la formule empirique suivante :

$$Qe = k\, C^{\,1/n} \qquad \text{(III. 6)}$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich :

$$Ln\ Qe = 1/n\ \ Ln\ Ce + Ln\ k_F \qquad \text{(III. 7)}$$

Où $\mathbf{1/n}$ et $\mathbf{K_F}$ représentent les constantes caractéristiques de l'isotherme de Freundlich qui dépendent du couple adsorbat-adsorbant.

III.4.2.3. 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:

$$q_e = (RT / b_T)\ln(a_T C_e) \qquad \text{(III.8)}$$

Où :

a_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin.

III.4.2.4. 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:

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR}\varepsilon^2 \qquad \text{(III.9)}$$

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 : $\varepsilon = RT \ln\left(1 + 1/C_e\right)$

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Résultats et Discussion

IV.1. Caractérisation des antibiotiques par UV-Visible

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

On prépare plusieurs dilutions à partir de la solution mère de 200mg/l pour obtenir des solutions qui ont des concentrations connues, et on mesure, par le spectrophotomètre **UV,** l'absorbance correspondante à chaque concentration en fixant la longueur d'onde au maximum d'absorption déjà obtenue, les valeurs de la densité optique sont reportées sur les **tableaux IV.1, IV.2** et **IV.3** ci-dessous.

Tableau IV.1. Absorbances de l'amoxicilline (λ= 274nm).

C(mg/l)	2	5	10	20	25	30	40	50	80	100	200
DO_{Amx}	0.0402	0.0336	0.0495	0.0851	0.1032	0.1237	0.1611	0.1965	0.2467	0.3	0.6822

Tableau IV.2. Absorbances de l'ampicilline (λ= 268nm).

C (mg/l)	5	10	25	30	40	50	80	100	200
DO_{Amp}	0,0032	0,0043	0,0102	0,0122	0,0176	0,0189	0,0338	0,0352	0,0744

Tableau IV.3. Absorbances du mélange d'amoxicilline et d'ampicilline (λ= 271 nm).

C (mg/L)	2	5	10	20	25	30	40	50	80	100	200
$DO_{Amx+Amp}$	0.0262	0.0224	0.0093	0.0568	0.0358	0.0428	0.0612	0.0885	0.01408	0.1687	0.3325

Les **figures IV .1, IV.2** et **IV.3,** représentent la variation de l'absorbance en fonction de la concentration [A = f(C)].

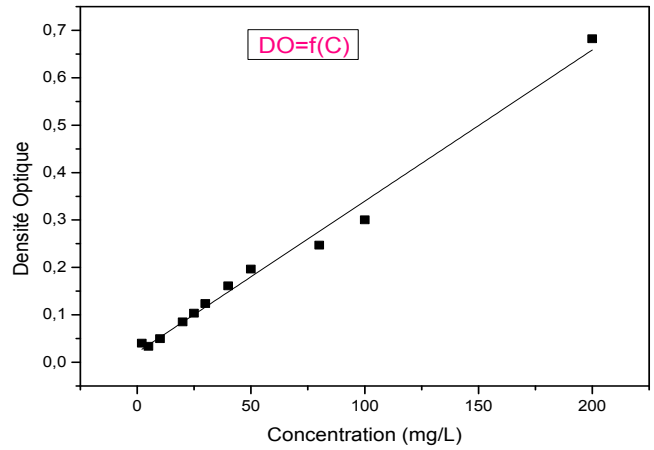


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.

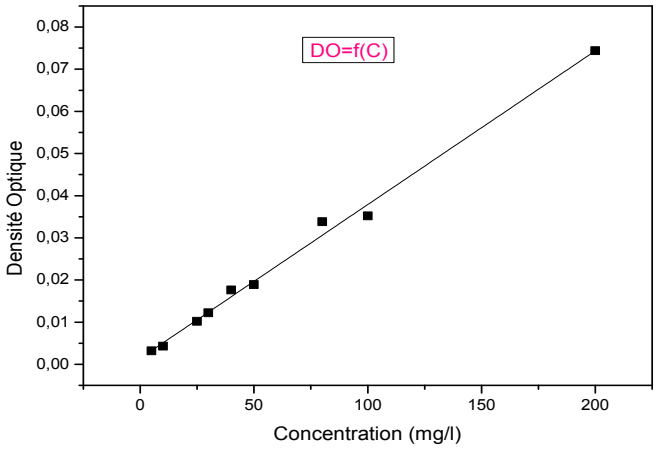


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'ampicilline.

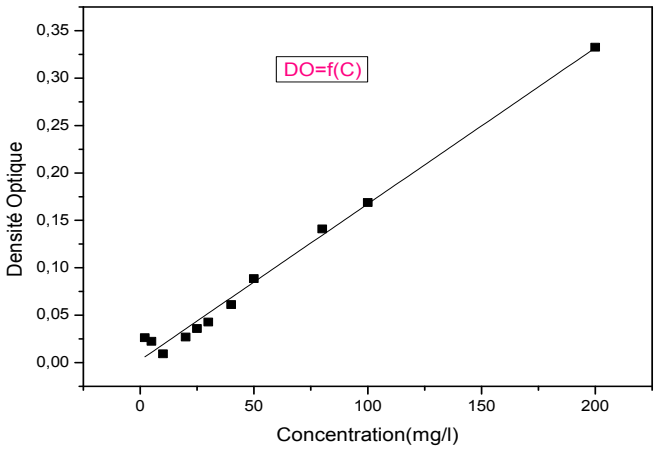


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du mélange (Amp+Amx).

A partrir des courbes **A = f (C),** on remarque que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les trois courbes d'étalonnage obtenues.
La régression linéaire de ces résultats sont présentés dans le **tableau IV.4**.

Tableau IV.4: résultats de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage

Antibiotique	Coefficient d'absorption (ε)	Coefficient de corrélation (R^2)
Amoxicilline	0.0032	0.990
Ampicilline	0.0004	0.994
Amoxicilline+ Ampicilline	0.0016	0.994

IV.2. Caractérisation du biosurfactant par IR

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.

Le spectre obtenu **(Figure IV.4)** démontre deux régions avec deux pics d'absorbance maximale caractéristique 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 deuxième 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}. Tandis que la deuxième région porte un pic d'une forte intensité de bande étroite qui absorbe vers 1105 cm^{-1}. De plus la bande caractéristique des acides carboxyliques se distingue aisément de celle de l'alcool par son absorbance abaissée et élargie couvrant les bandes C – H au contraire de celle de l'alcool, qui est symétrique à 3420 cm^{-1} et 1105 cm^{-1}. Outre ses bandes, le spectre montre deux bandes de 2862,46 cm^{-1} et 2926,11cm^{-1} (bandes caractéristiques de CH de type CH_2 – CH_3 des chaines hydrocarbonées). Aussi, d'autres bandes à 1647,26 cm^{-1} (caractéristiques des groupements C = O des esters), une bande vers 1454,38 cm^{-1} (caractéristiques des groupes C – H asymétriques des CH_3). Les bandes étendues C–O absorbants vers

1105,25 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 des groupements – OH et les bandes suivantes 881,50 cm^{-1} et 698,25 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements CH_2 du cycle Rhamnose. Ainsi, les bandes obtenues par ce spectre sont conformes aux caractéristiques d'un **rhamnolipide**.

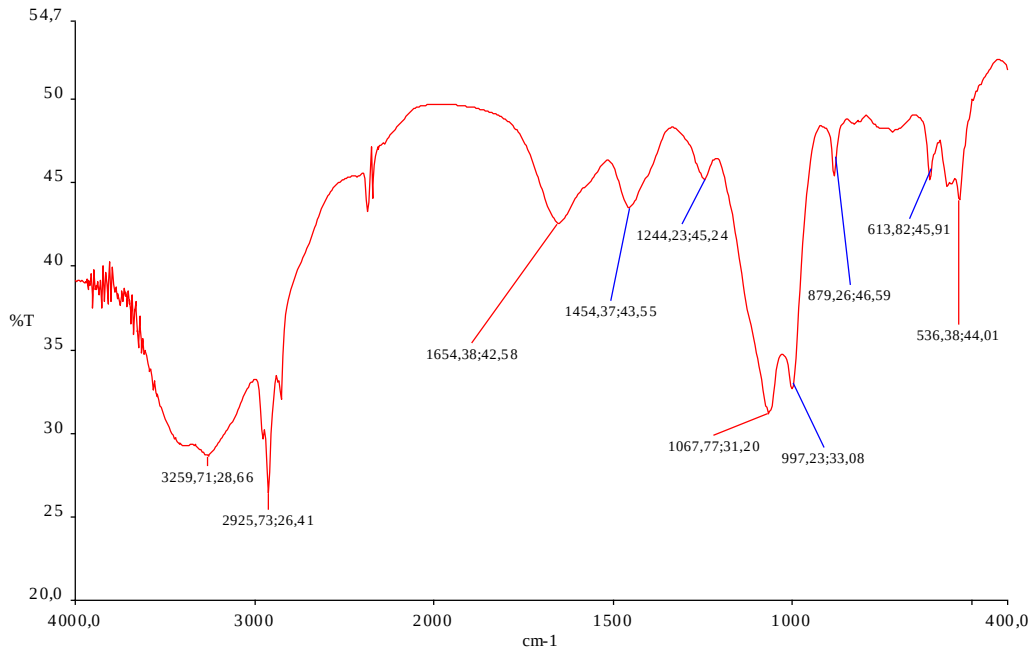


Figure IV.4 : Spectre infrarouge de biosurfactant.

IV.3 Détermination de la CMC du biosurfactant

Les résultats de la méthode tensiométrique sont reportés sur les tableaux ci-dessous (**Tableau IV.5**).

Tableau IV.5 : la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant

C (m/l)	0	1.17	2.34	4.68	9.37	18.75	37.5	75	150
Gamma (mN/m)	71.97	60.27	58.28	56.29	55.41	52.31	51.59	50.79	50.63

La **figure IV.5** illustre la variation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant en solution, ceci permet de déterminer la concentration micellaire critique du biosurfactant utilisé grâce au point de rupture des droites. Ainsi, on estime la CMC à 24 mg/l.

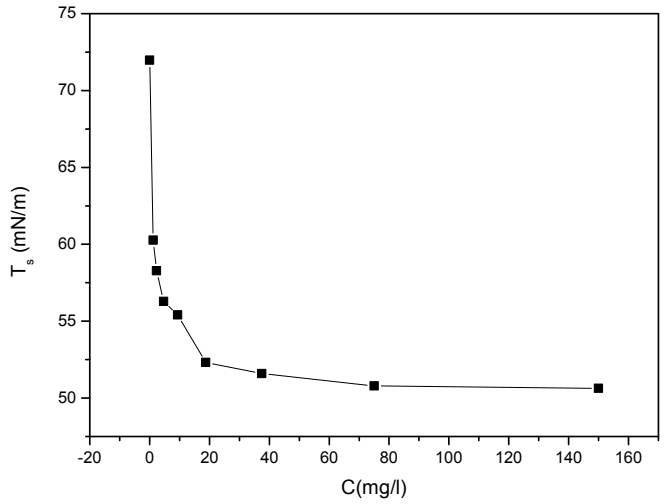


Figure IV.5. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant.

On constate que la tension de surface décroit avec la concentration en biosurfactant, cette diminution devient de plus en plus moins 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 de tensioactif, 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 la CMC.

IV.4. Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'élimination des antibiotiques

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons étudié le temps de contact, la température, le pH du milieu, la concentration initiale de l'antibiotique à savoir l'amoxicilline et l'ampicilline et celle du biosurfactant et l'effet du sel sur le pouvoir d'élimination des effluents liquides.

IV.4.1. Détermination du temps de contact

La cinétique d'adsorption sert à la description du processus d'adsorption jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Cet équilibre est caractérisé par une concentration constante du soluté en solution au cours du temps.

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de cet équilibre, on mesure la quantité de soluté adsorbé en fonction du temps de contact correspondant à l'équilibre de l'adsorption **(Figure IV.6)**. Ce temps servira à la planification temporaire des expériences d'adsorption. Il constitue par ailleurs, un paramètre caractéristique de l'absorption sur notre adsorbant utilisé. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de chaque antibiotique de concentration initiale de 0.02g/l en contact avec le biosurfactant.

Les autres paramètres sont maintenus constants : une température de 25°C, la vitesse d'agitation est égale à 400 tr/min.

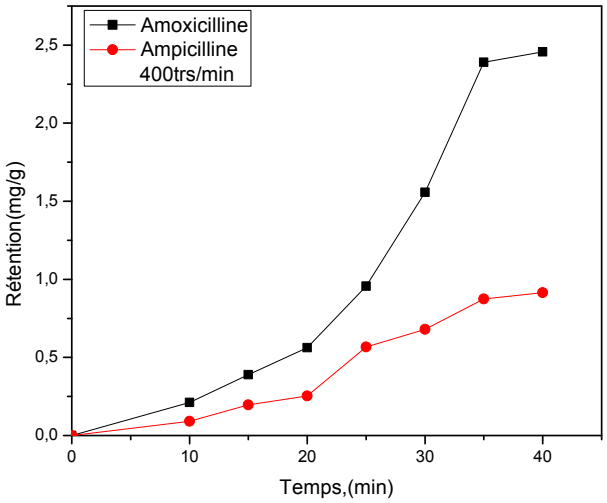


Figure IV.6 : Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à 400 trs/min.

A l'instar de la figure ci-dessus, On constate que la capacité de rétention des antibiotiques augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un certain palier d'équilibre à partir de 35 minutes indiquant la saturation des micelles du biosurfactant par les effluents. Le temps de contact optimal est ainsi estimé à 40 minutes.

IV.4.2. Effet de la vitesse d'agitation

Les résultats de la mesure de la capacité d'élimination des antibiotiques par le biosurfactant aux différentes vitesses d'agitations testés sont donnés dans les **tableaux IV.6, IV.7,** et **IV.8** et représentés par la **figure IV.7**.

Tableau IV.6: Capacité de la rétention du biosurfactant à w=400 trs/min.

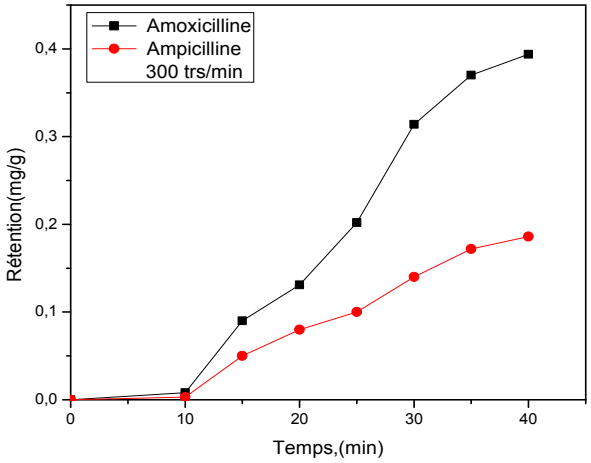
Temps (min)	Q_{ads} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0	0
15	0,008	0,003
20	0,09	0,05
25	0,131	0,08
30	0,202	0,1
35	0,314	0,14
40	0,37	0,172

Tableau IV.7 : capacité de la rétention du biosurfactant à w=400 trs/min

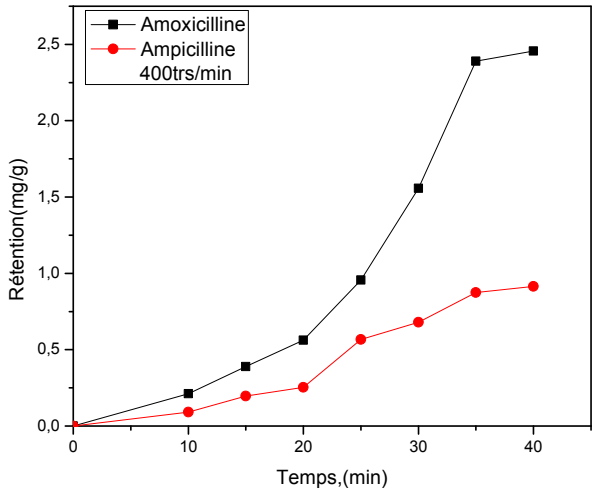
Temps (min)	Q_{ads} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.011	0.009
15	0.039	0.096
20	0.563	0.254
25	0.756	0.667
30	1.558	0.680
35	2.390	0.874
40	2.456	0.914

Tableau IV.8 : Capacité de la rétention du biosurfactant à 500 trs/min

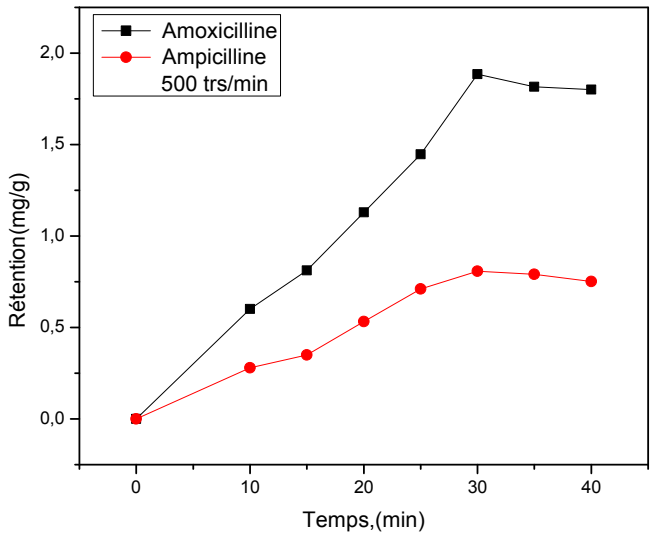
Temps (min)	Q_{ads} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.601	0,280
15	0.811	0,350
20	1.129	0,532
25	1.447	0,710
30	1.885	0,807
35	1.816	0,791
40	1.801	0,752



(a)



(b)



(c)

Figure IV.7 : Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à 300 trs/min **(a)**, 400 trs/min **(b)** et 500 trs/min **(c)**.

Les résultats issus des essais de traitement conduits à 300 trs/min et 400 trs/min donnent les même allures de variation de la capacité de rétention en fonction du temps en correspondant à un temps de contact de 40 min, cependant, la plus grande vitesse d'agitation testée (500 trs/min) permet d'accélérer le procédé d'élimination des antibiotiques en atteignant un maximum de rétention au bout d'un temps de 30 min. Ceci revient, à priori, à un phénomène de désorption des molécules d'effluent capté par

le biosurfactant favorisé par l'énergie excédentaire fournie par la grande vitesse d'agitation utilisée.

- **Variation de la capacité de rétention maximale en fonction de la température**

La variation des maxima de rétention en fonction de la vitesse d'agitation est présentée dans la **figure IV.8** suivante :

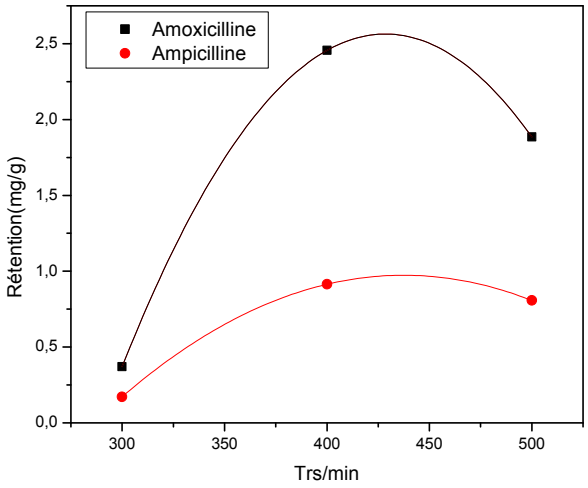


Figure IV.8: Effet de la concentration initiale en effluent sur la capacité de rétention.

La figure ci-dessus montre que l'efficacité du traitement dépend de la vitesse d'agitation de la solution. En effet, l'élimination des antibiotiques par le biosurfactant est meilleure à 400 tr/min avec une capacité de rétention de 2,456 mg/g pour l'amoxicilline et 0.914 mg/g pour l'ampicilline.

IV.4.3. Effet de la température

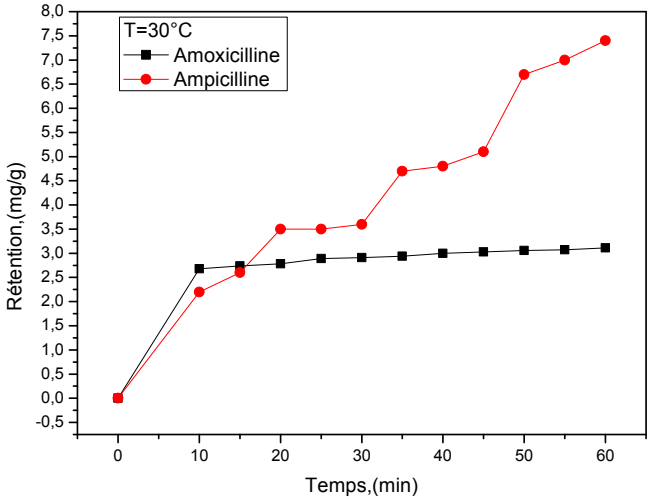
L'étude de l'adsorption des deux antibiotiques au moyen du biosurfactant à différentes températures a été envisagée. La cinétique d'adsorption a été suivie à des températures de 30 et 40°C. Les résultats des expériences sont consignés sur les **tableaux IV.9** et **IV.10** et illustrés sur la **figure IV.9**.

Tableau IV.9: Capacité de rétention du biosurfactant à T= 30°C.

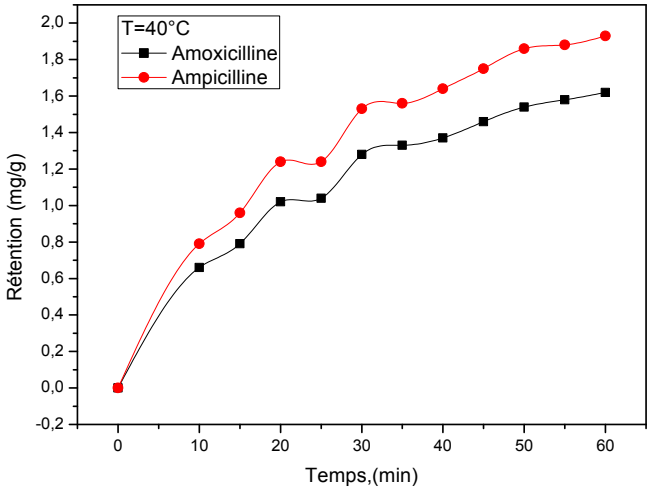
Temps(min)	Q_{ads} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	2.68	0.022
15	2.74	0.026
20	2.78	0.035
25	2.89	0.035
30	2.91	0.036
35	2.94	0.047
40	3	0.048
45	3.03	0.051
50	3.06	0.067
55	3.07	0.070
60	3.11	0.074

Tableau IV.10 : Capacité de rétention du biosurfactant à T= 40°c

Temps (min)	Q_{ads} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.66	0.079
15	0.79	0.096
20	1.02	0.124
25	1.04	0.124
30	1.28	0.153
35	1.33	0.156
40	1.37	0.164
45	1.46	0.175
50	1.54	0.186
55	1.58	0.188
60	1.62	0.193



(a)



(b)

Figure IV.9: capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à T=30°C **(a)** et T=40°C **(b)**.

- **Variation de la capacité de rétention maximale en fonction de la température**

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le **tableau IV.11**.

Tableau IV.11: Capacité de la rétention maximale à différentes températures

Température (K)	Q_{max} (mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
293	0.645	0.0919
303	3.11	0.074
313	1 .62	0.193

Afin de visualiser l'effet de la température, on a tracé la capacité d'élimination de l'amoxicilline, de l'ampicilline en fonction de la température pendant 60 min de contact. Les résultats sont illustrés sur la **figure IV.10** ci dessous.

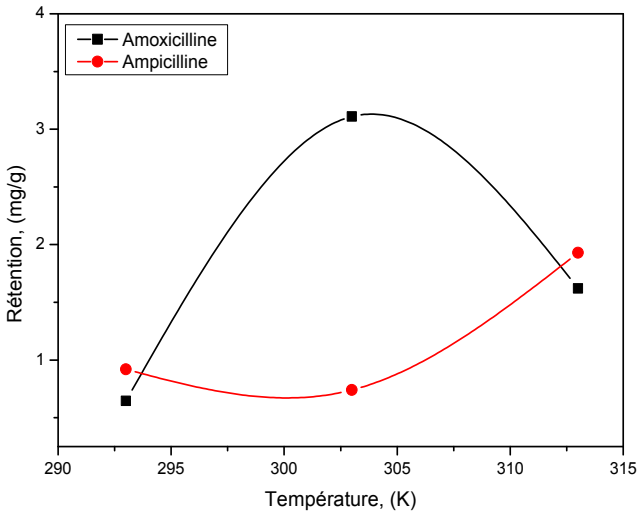


Figure IV.10: Capacité de rétention maximale en fonction de la température.

L'analyse de la figure ci-dessus, montre que l'élimination dans le cas de l'amoxicilline atteint son maximum à la température de 30°C. Au delà de cette température, l'élimination en antibiotique décroit avec l'augmentation de cette dernière. Dans le cas de l'ampicilline, l'adsorption est favorisée aux températures plus élevées. Une température du processus de 40°C est recommandée.

IV.4.4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, l'effet du pH sur le mécanisme d'adsorption a été envisagé en variant le pH entre 4 et 9 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N).

Les résultats des expériences sont consignés sur les **tableaux IV.12** à **IV.16** et illustrés sur la **figure IV. 11**

Tableau IV.12: Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=4.

Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.03	0.001
15	0.42	0.044
20	0.82	0.094
25	1.33	0.151
30	1.68	0.196
35	1.77	0.214
40	1.89	0.226

Tableau IV.13 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=5.

Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	6 .42	0.47
15	6.43	0.48
20	7.06	0.55
25	7.26	0.58
30	7.29	0.59
35	7.48	0.60
40	7.69	0.63

Tableau IV.14 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=6.

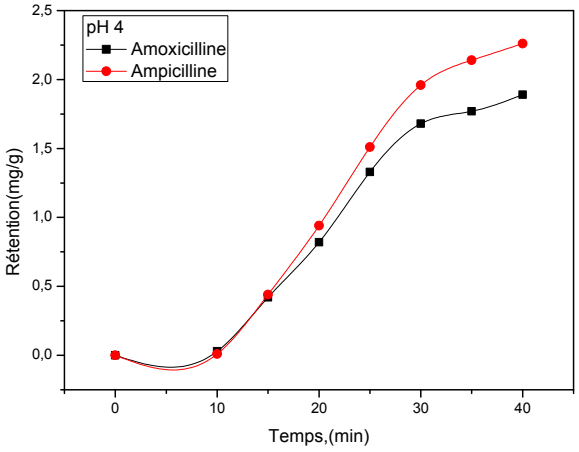
Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.01	0.0006
15	0.08	0.005
20	0.36	0.038
25	0.37	0.043
30	0.45	0.050
35	0.52	0.059
40	0.54	0.060

Tableau IV.15 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=7.

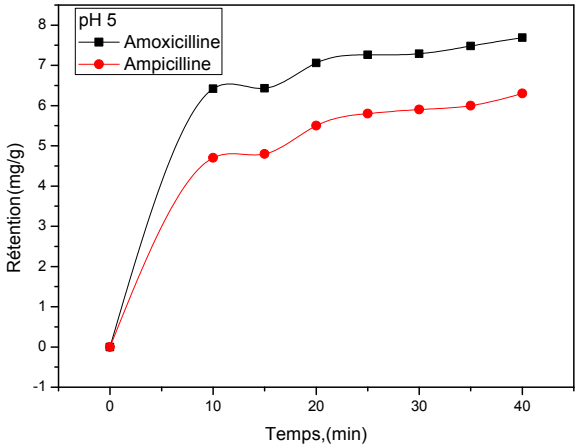
Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.18	0.016
15	0.23	0.018
20	0.24	0.019
25	0.26	0.023
30	0.27	0.031
35	0.29	0.034
40	0.45	0.055

Tableau IV.16 : Capacité de la rétention du biosurfactant à pH=9.

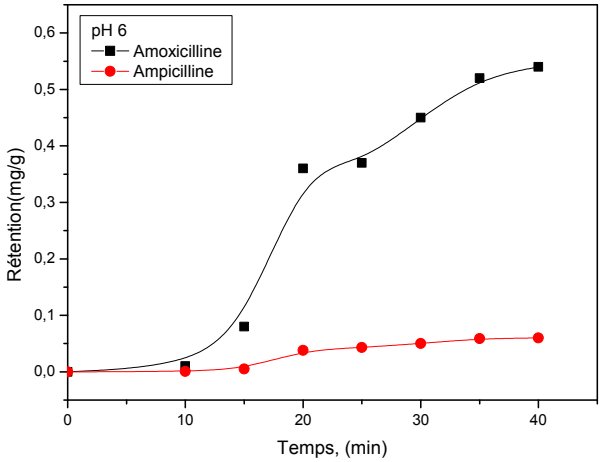
Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	1.07	0.09
15	1.57	0.13
20	1.69	0.14
25	1.86	0.15
30	1.87	0 .16
35	1.91	0.17
40	2 .06	0.18


pH 4
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention(mg/g)
Temps,(min)

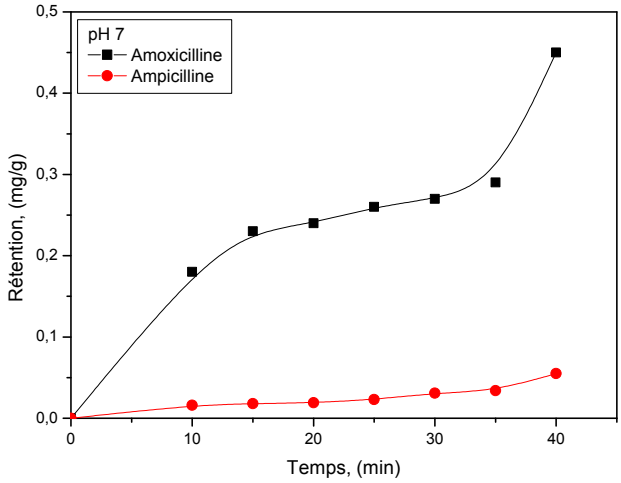
(a)


pH 5
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention(mg/g)
Temps,(min)

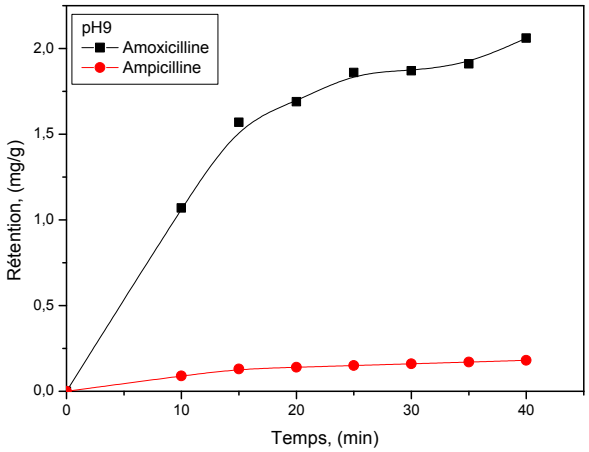
(b)


pH 6
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention(mg/g)
Temps, (min)

(c)



(d)



(e)

Figure IV.11: Capacité de la rétention du biosurfactant en fonction du temps à pH 4 **(a)**, pH 5 **(b)**, pH 6 **(c)**, pH 7 **(d)**, pH 9 **(e)**.

L'analyse des figures ce dessous, montrent l'importance de la nature du milieu sur le taux de rétention de l'amoxicilline, ampicilline par le biosurfactant. En effet, une meilleure rétention a été obtenue dans le cas des deux antibiotiques, ce qui permet de conclure que l'adsorption est plus favorable en milieu acide pH5. Les taux de rétention sont de l'ordre de 7.69, 0.63 mg/g pour l'amoxicilline, ampicilline respectivement.

➢ **Variation de la capacité de rétention maximale en fonction du pH**

Afin de mieux visualiser l'effet du pH sur la capacité maximale de rétention, les résultats expérimentaux sont regroupés dans le **tableau IV.17** et illustrés sur la **figure IV.12.**

Tableau IV.17: Capacité de rétention maximale à différent pH.

pH	Q_{max}(mg/l)	
	Amoxicilline	Ampicilline
4	1.89	0.226
5	7.69	0.63
6	0.54	0.060
7	0.645	0.0919
9	0.45	0.055

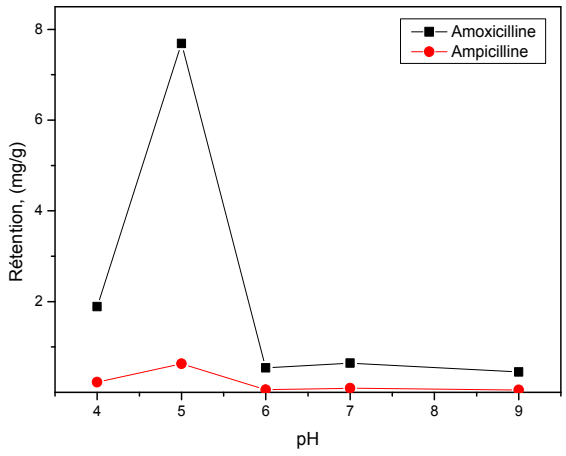


Figure IV.12: Capacité de rétention maximale en fonction du pH.

A la lumière des résultats trouvés, une grande affinité du biosurfactant vis-à-vis l'amoxicilline par rapport à l'ampicilline. Le maximum d'adsorption est observé et est de l'ordre de 8mg/g.

IV.4.5. Effet de la concentration du biosurfactant

L'effet de la concentration en biosurfactant sur le taux de rétention a été étudié dans le but d'optimiser la quantité de biosurfactant nécessaire pour l'élimination des antibiotiques à partir des effluents aqueux. Pour ce faire, plusieurs concentrations en biosurfactant ont été testées à savoir : 0.05, 0.15 et 0.2g/L.

Les résultats obtenus sont représentées dans les **tableaux IV.18, IV.19** et **IV.20**.

Tableau IV.18: Capacité de rétention du biosurfactant à 0.05g/l.

Temps (min)	Q_{ads}(mg/l)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.66	0.025
15	1.005	0.046
20	1.155	0.048
25	1.21	0.051
30	1.215	0.055
35	1.23	0.057
40	1.294	0.066

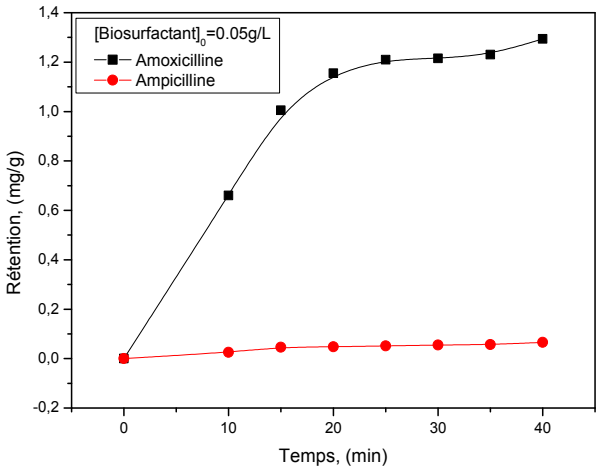
Tableau IV.19 : Capacité de rétention du biosurfactant à 0.15 g/L .

Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.006	0.066
15	0.096	0.067
20	0.148	0.080
25	0.153	0.081
30	0.173	0.084
35	0.176	0.085
40	0.206	0.088

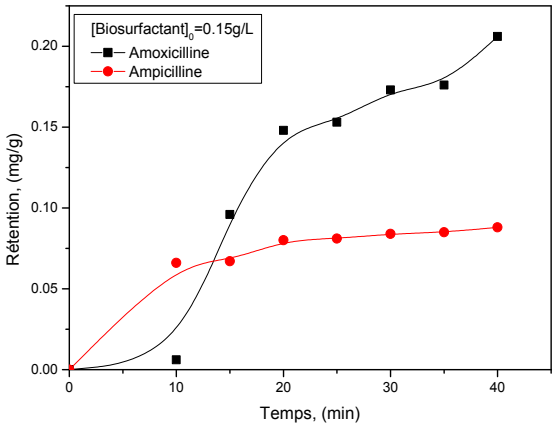
Tableau IV.20: Capacité de rétention du biosurfactant à 0.2g/l.

Temps (min)	Q_{ads}(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
10	0.036	0.004
15	0.045	0.011
20	0.107	0.016
25	0.116	0.016
30	0.133	0.018
35	0.137	0.020
40	0.147	0.022

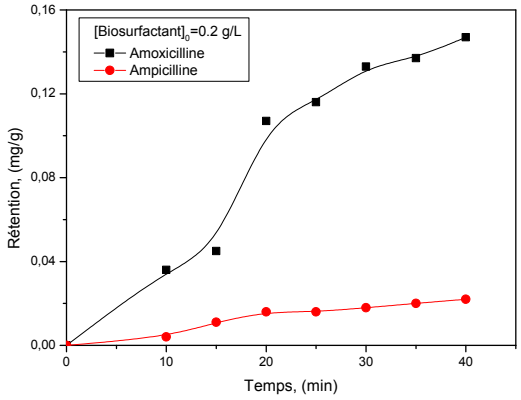
La **figure IV.13** montre l'effet de la concentration en biosurfactant sur le rendement d'élimination des antibiotiques.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.13: Capacité de la rétention en fonction du temps à différentes concentrations de biosurfactant : 0,05 g/l **(a)**, 0,15 g/l **(b)**, 0,20 g/l **(c)**

A la lumière des résultats trouvés, on remarque que le taux de rétention des antibiotiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant. Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté dans la solution.

Un rendement élevé a été obtenu de l'ordre de 1.29mg/g pour l'amoxicilline, de 0.066mg/g pour l'ampicilline pour une concentration en biosurfactant égale 0.05g/L.

- **Variation de la capacité de rétention maximale en fonction de la concentration du biosurfactant**

Afin de mieux visualiser l'effet de la concentration du biosurfactant sur la capacité maximale de rétention, les résultats expérimentaux sont regroupés dans le **tableau IV.21** et illustrés sur la **figure IV.14**.

Tableau IV.21 : Capacité de rétention maximale à différentes concentrations initiales de biosurfactant

C(mg/L)	Qmax(mg/g)	
	Amoxicilline	Ampicilline
0.05	1.295	0.022
0.15	0.206	0.088
0.2	0.147	0.066

L'analyse de la figure permet de confirmer l'affinité du biosurfactant vis-à-vis l'amoxicilline par rapport à l'ampicilline. Le maximum d'adsorption est observé et est de l'ordre de 1.4 mg/g.

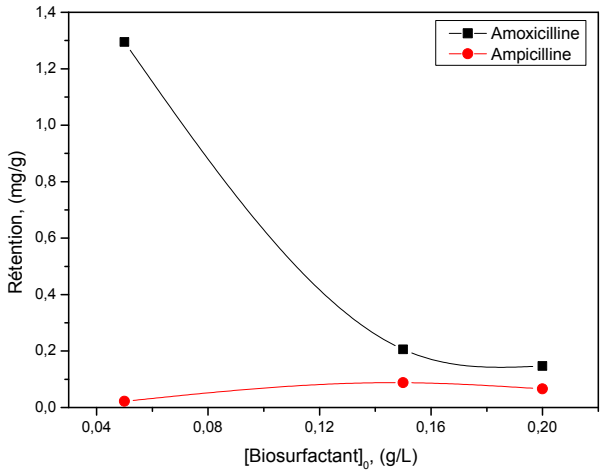


Figure IV.14: Capacité de rétention maximale en fonction de la concentration initiale de biosurfactant.

IV.4.6. Influence de la présence des sels

Dans le but de mieux comprendre l'influence de l'ajout des sels sur le processus d'adsorption des antibiotiques par le biosurfactant, les mêmes expériences ont été

effectuées en ajoutant à chaque solution une quantité précise de Chlorure de sodium (NaCl), carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

a. Cas du Chlorure de sodium (NaCl)

Les résultats expérimentaux sont consignés sur les **tableaux IV.22**, **IV.23** et **IV.24** et illustrés sur la **figure IV.15**.

Tableau IV.22: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (10 mg/L).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.065	0.009	0.014
15	0.095	0.013	0.020
20	0.120	0.016	0.029
25	0.122	0.017	0.030
30	0.295	0.027	0.058
35	0.335	0.035	0.068
40	0.345	0.036	0.072
45	0.397	0.037	0.079
50	0.547	0.039	0.116

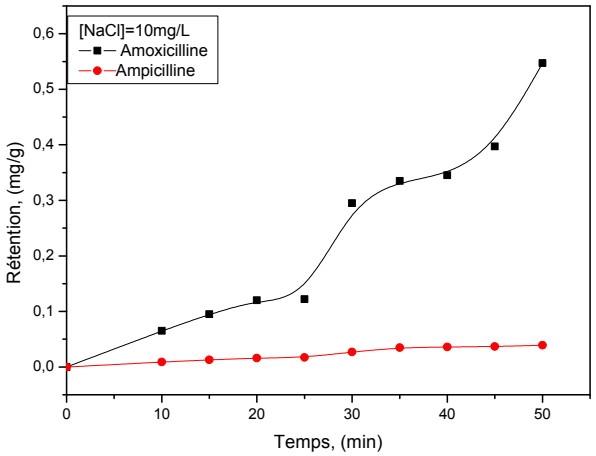
Tableau IV.23: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (50mg/L).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.265	0.031	0.067
15	0.272	0.033	0.068
20	0.297	0.034	0.072
25	0.305	0.035	0.074
30	0.312	0.036	0.075
35	0.390	0.045	0.095
40	0.492	0.064	0.125
45	0.552	0.067	0.134
50	0.620	0.077	0.152

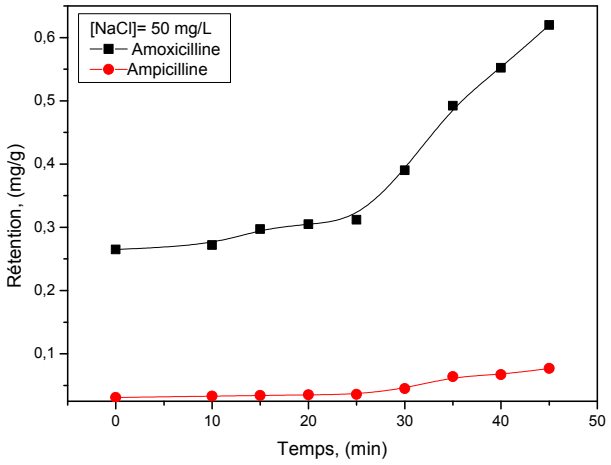
Tableau IV.24: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de NaCl (100mg/L).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.050	0.002	0.002
15	0.062	0.012	0.016
20	0.122	0.021	0.032
25	0.240	0.030	0.058
30	0.347	0.040	0.082
35	0.357	0.041	0.083
40	0.360	0.042	0.086
45	0.402	0.058	0.104
50	0.472	0.065	0.124

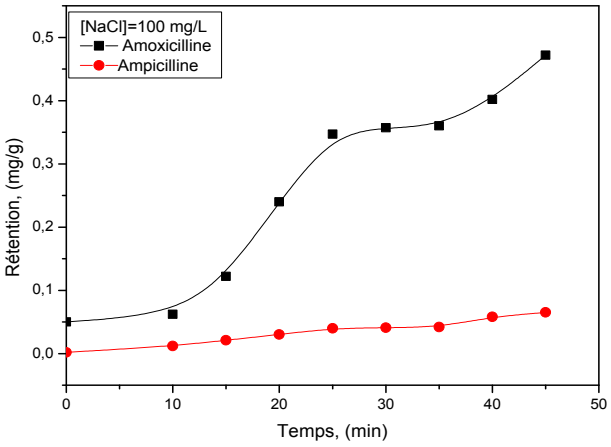
D'après les résultats trouvés, on remarque que le chlorure de sodium influe sur le phénomène d'adsorption et augmente considérablement le taux de rétention de l'amoxicilline pour atteindre une valeur de 0.62 mg/g au bout de 50 min pour une concentration en NaCl égale à 50 g/L.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.15 : Effet de la présence de NaCl sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.

b. Cas du Carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les **tableaux (IV.25, IV.26 et IV.27)** et illustrés sur la **figure IV.16**.

Tableau IV.25 : Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (10mg/L).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.157	0.011	0.028
15	0.170	0.015	0.034
20	0.270	0.024	0.056
25	0.325	0.029	0.073
30	0.362	0.040	0.074
35	0.365	0.041	0.079
40	0.387	0.042	0.085
45	0.390	0.046	0.089
50	0.477	0.056	0.109

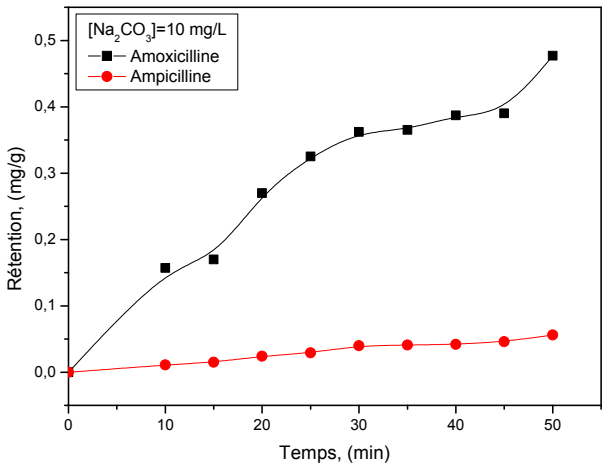
Tableau IV.26 : Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (50mg/L).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.01	0.003	0.001
15	0.08	0.004	0.002
20	0.23	0.02	0.03
25	0.43	0.032	0.07
30	0.62	0.042	0.10
35	0.84	0.059	0.14
40	1.01	0.074	0.17
45	1.30	0.091	0.22
50	1.48	0.0105	0.25

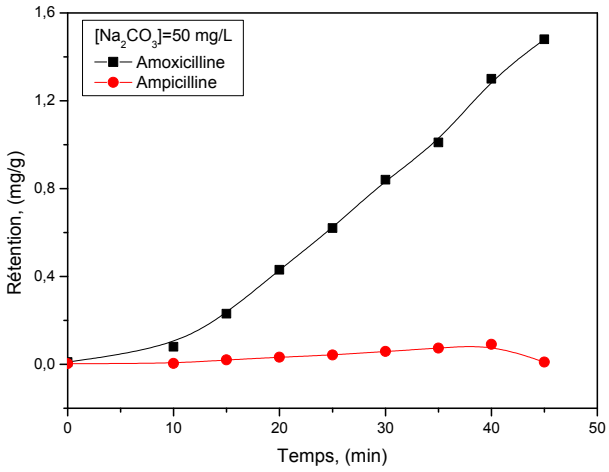
Tableau IV.27: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de Na_2CO_3 (100mg/l).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.03	0.0009	0.002
15	0.057	0.0047	0.005
20	0.257	0.0056	0.037
25	0.357	0.0281	0.070
30	0.442	0.0316	0.088
35	0.492	0.0397	0.091
40	0.480	0.0506	0.104
45	0.607	0.0613	0.127
50	0.845	0.800	0.171

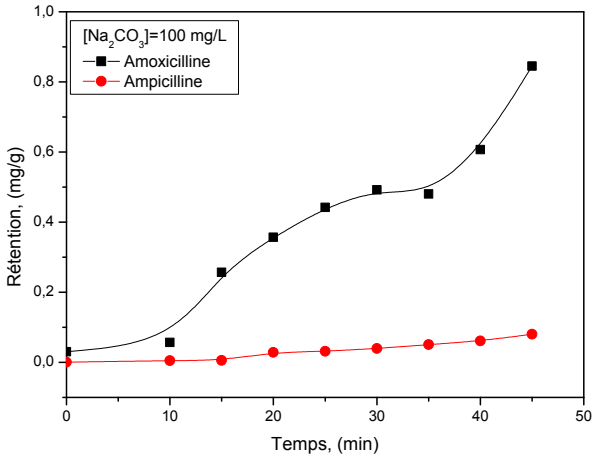
L'étude de l'influence du carbonate de sodium sur le rendement d'adsorption des antibiotiques au moyen de biosurfactant montre que le Na_2CO_3 pour une concentration de 50g/L a un effet positif et améliore nettement le taux de rétention de l'amoxicilline jusqu'à atteindre un pourcentage de 1.48mg/g.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.16 : Effet de la présence de Na_2CO_3 sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.

c. Cas du tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les **tableaux IV.28**, **IV.29** et **IV.30** et illustrés sur la **figure IV.17**.

Tableau IV.28: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (10mg/l).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.020	0.005	0.006
15	0.077	0.0091	0.0144
20	0.092	0.0138	0.0275
25	0.105	0.0181	0.0341
30	0.132	0.0216	0.0371
35	0.135	0.0222	0.0377
40	0.155	0.0225	0.0413
45	0.162	0.0234	0.0431
50	0.172	0.0250	0.0434

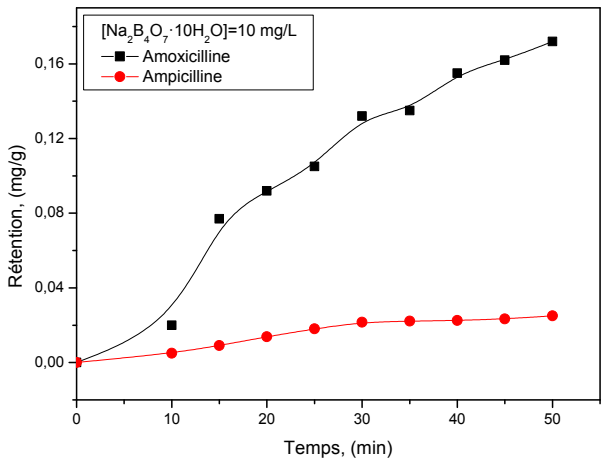
Tableau IV.29: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (50mg/l).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.060	0.016	0.0293
15	0.065	0.019	0.0335
20	0.067	0.022	0.0341
25	0.170	0.032	0.0569
30	0.242	0.042	0.0802
35	0.292	0.047	0.0908
40	0.410	0.055	0.1024
45	0.437	0.063	0.1186
50	0.535	0.074	0.1371

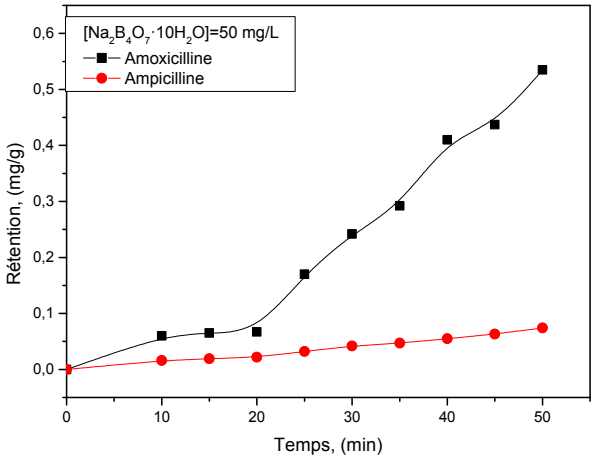
Tableau IV.30: Capacité de rétention de biosurfactant en présence de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (100mg/l).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.022	0.001	0.0066
15	0.095	0.010	0.0251
20	0.1	0.012	0.0257
25	0.140	0.013	0.0287
30	0.172	0.015	0.323
35	0.177	0.017	0.0365
40	0.207	0.018	0.0425
45	0.215	0.020	0.0437
50	0.230	0.021	0.0461

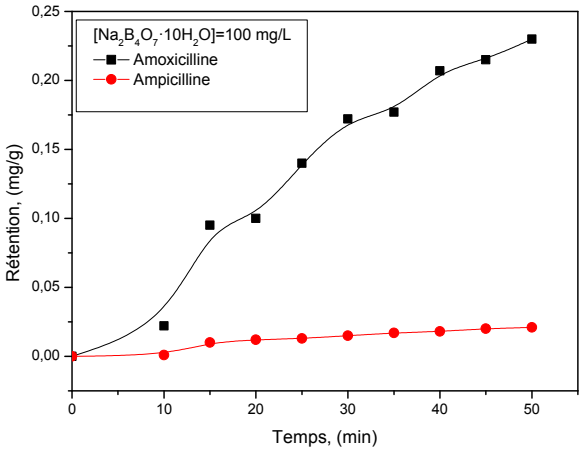
L'effet du tétraborate de sodium sur la capacité d'adsorption des antibiotiques a été envisagé. Les résultats de cette étude ont montré que pour une concentration en tetraborate de sodium de l'ordre de 50 g/L permet d'avoir un taux d'élimination de l'amoxicilline de 0.53mg/g.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.17 : Effet de la présence de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ sur la capacité de rétention à différentes concentrations : 10 mg/l **(a)**, 50 mg/l **(b)** et 100 50 mg/l **(c)**.

IV.4.7. Influence de la concentration initiale en effluent

Pour examiner l'effet de la concentration initiale en antibiotique sur son élimination, des tests ont été effectués à différentes concentrations initiales de 1, 5, 10 et 20 g/l pour chaque effluent.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les **tableaux IV.31**, **IV.32**. **IV.33** et **IV.34et** illustrés sur la **figure IV.18**.

Tableau IV.31 : Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (1 mg/l).

Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.060	0.008	0.01
15	0.125	0.016	0.03
20	0.127	0.018	0.031
25	0.170	0.024	0.044
30	0.182	0.026	0.045
35	0.227	0.027	0.047
40	0.252	0.033	0.051
45	0.270	0.034	0.061
50	0.272	0.035	0.062

Tableau IV.32 : Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (5 mg/l).

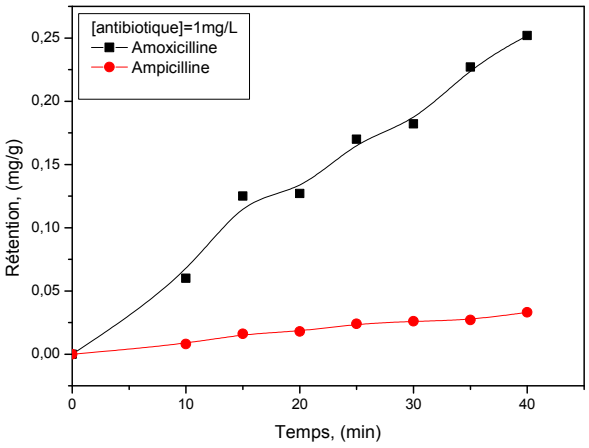
Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.162	0.027	0.047
15	0.260	0.03	0.065
2 0	0.285	0.038	0.07
25	0.287	0.04	0.072
30	0.297	0.042	0.076
35	0.385	0.051	0.097
40	0.500	0.068	0.125
45	0.527	0.069	0.127
50	0.562	0.072	0.136

Tableau IV.33 : Capacité de rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (10 mg/l).

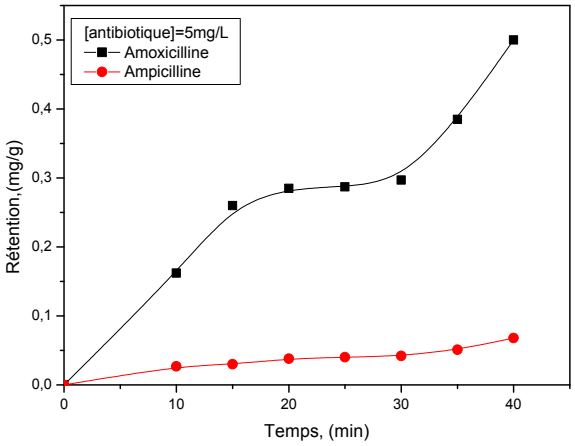
Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.125	0.0222	0.041
15	0.262	0.0394	0.068
20	0.455	0.0688	0.123
25	0.505	0.0750	0.135
30	0.507	0.0753	0.138
35	0.535	0.0781	0.143
40	0.645	0.0919	0.170

Tableau IV.34: Capacité de la rétention du biosurfactant à une concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline (20 mg/l).

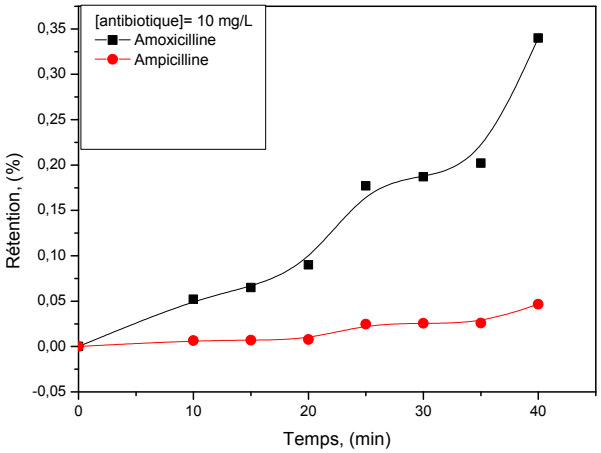
Temps (min)	Q_{ads}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
10	0.052	0.0066	0.010
15	0.065	0.0069	0.014
20	0.09	0.0078	0.019
25	0.177	0.0247	0.043
30	0.187	0.0256	0.044
35	0.202	0.0259	0.046
40	0.340	0.0466	0.082


[antibiotique]=1mg/L
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention, (mg/g)
Temps, (min)

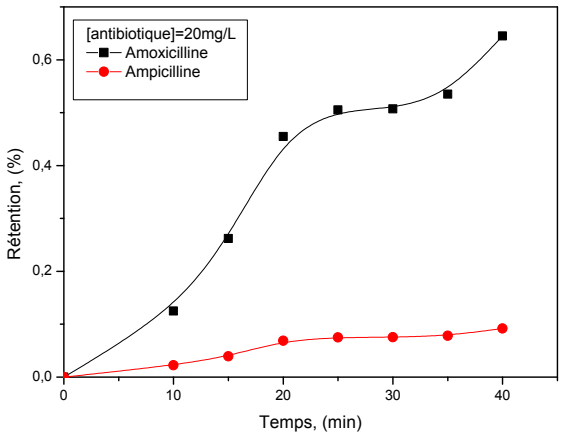
(a)


[antibiotique]=5mg/L
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention,(mg/g)
Temps, (min)

(b)


[antibiotique]= 10 mg/L
Amoxicilline
Ampicilline
Rétention, (%)
Temps, (min)

(c)



(d)

Figure IV.18 : Capacité de rétention en fonction du temps à différentes concentrations initiales en effluents : 1 mg/l **(a)**, 5 mg/l **(b)**,10 **(c)** et 20 mg/l **(d)**.

A partir des figures, la capacité d'adsorption de l'amoxicilline augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Dans le cas de l'amoxicilline, la rétention augmente pour une concentration de 10 g/l pour atteindre un rendement de 0.645mg/g. Ceci peut être 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 toutes les particules peuvent être retenues par l'adsorbant et éliminées de la solution.

- **Variation de la capacité de rétention maximale en fonction de la concentration initiale de l'amoxicilline et de l'ampicilline**

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau IV.35** et illustrés sur la **figure IV.19.**

Tableau IV.35: Capacité de rétention maximale à différentes concentrations initiales en effluent.

C (mg/l)	Q_{max}		
	Amoxicilline	Ampicilline	Mélange
1	0.272	0.0466	0.082
5	0.562	0.0919	0.170
10	0.645	0.072	0.136
20	0.340	0.035	0.062

La **figure III.19** représente la capacité maximale de rétention en fonction de la concentration initiale des antibiotiques. L'influence de la concentration en effluent aqueux sur la quantité du biosurfactant adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des deux supports.

L'analyse de la figure montre que les rendements maximum d'adsorption obtenus dans le cas de l'amoxicilline, de l'ampicilline ont été obtenus pour une concentration en antibiotique égale à 10 mg/l.

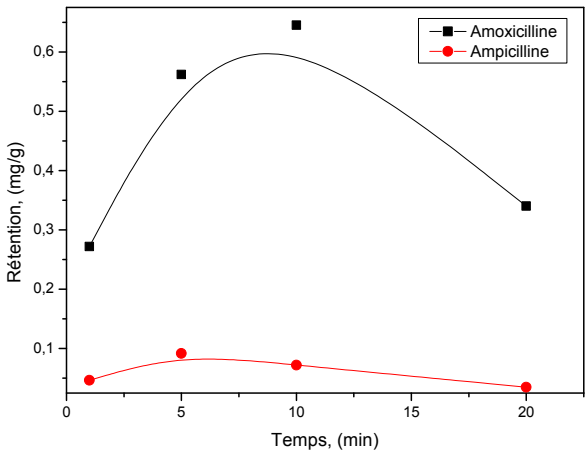


Figure IV.19: Capacité de rétention maximale en fonction de la concentration initiale en effluent.

IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des deux effluents etudiés sont représentés ci-dessous **(Figure III.20)**

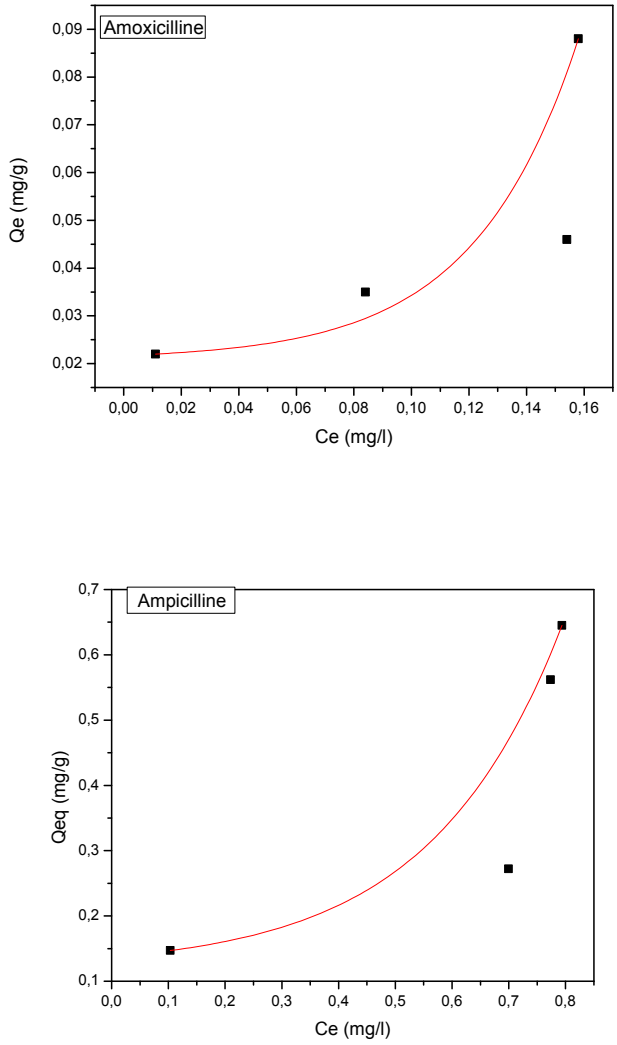


Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption de l'amoxicilline **(a)** et de l'ampicilline **(b)** sur le biosurfactant.

En observant l'allure de la variation de (**Qe**) en fonction de (**Ce**) pour chaque antibiotique, on constate que l'adsorption des deux effluents étudiés au moyen du biosurfactant suit une isotherme de **type III**. L'application des modèles usuels décrivant l'adsorption donne les résultats suivants **(Figure III.21 et III.22).**

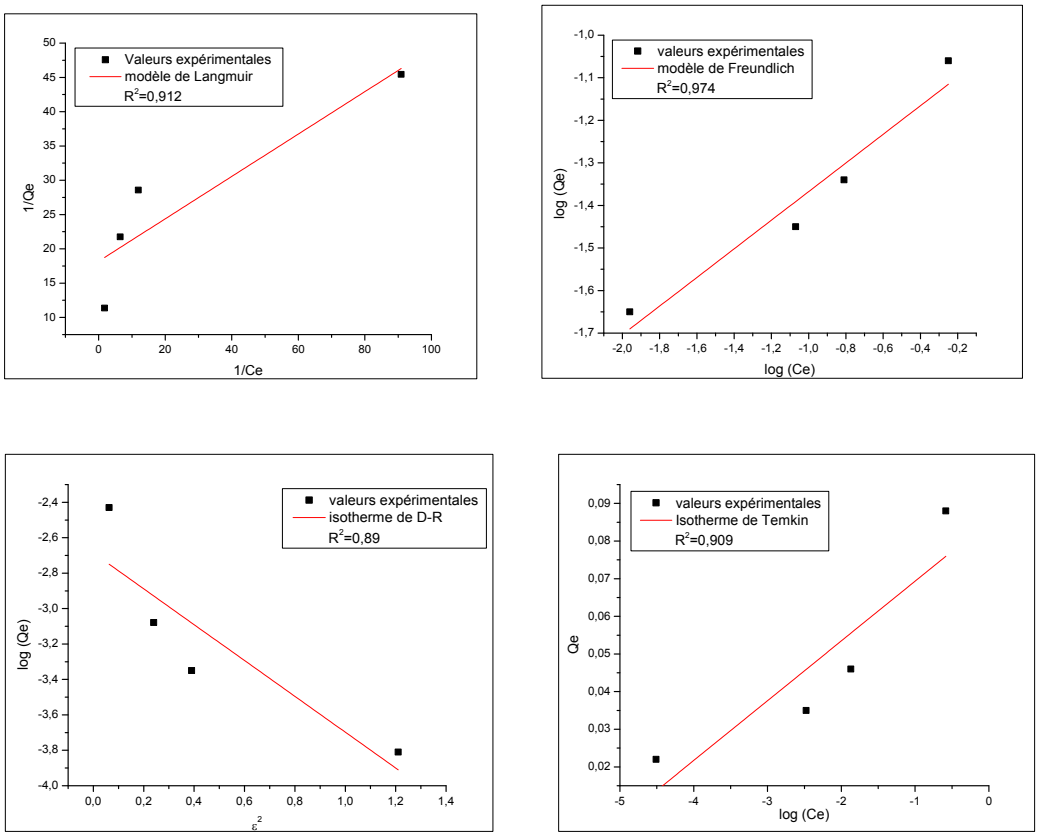


Figure IV.21 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de **l'amoxicilline** par le biosurfactant.

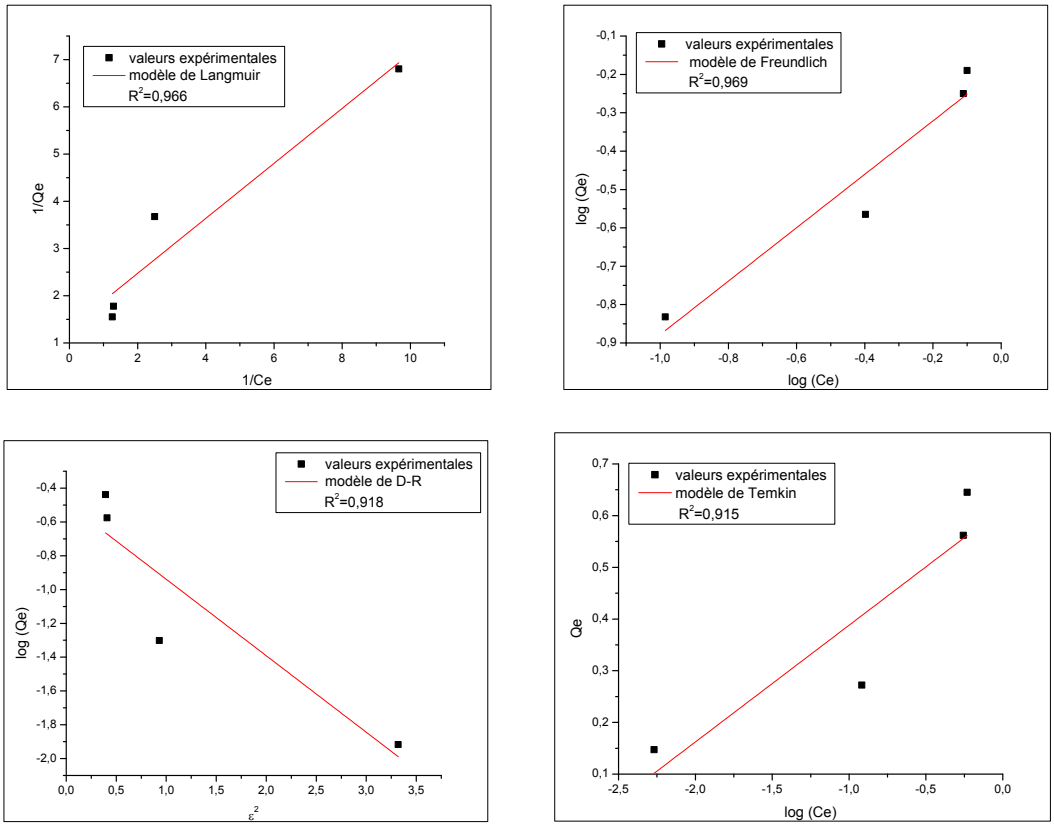


Figure IV.22 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de **l'ampicilline** par le biosurfactant.

A l'instar des coefficients de corrélation obtenus, on constate que les résultats de l'adsorption de l'amoxicilline sont bien décrits par le modèle de Freundlich, alors que l'adsorption de l'ampicilline obéit à la fois aux isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les paramètres de touts les modèles testés sont donnés ci-dessous **(Tableau III.36).**

Tableau IV.36 : Paramètres des modèles décrivant les isothermes d'adsorption des antibiotiques par le biosurfactant

Modèles	Amoxicilline	Ampicilline
Langmuir	Qm = 0.055 K_L = 58.879 R^2=0,912	Qm = 0.763 K_L = 2.248 R^2=0,966
Freundlich	K_f = 0.0948 n = 2.8993 R^2=0,974	K_f = 0.658 n = 1.4347 R^2=0,969
D-R	Qm = 0.0681 K_{DR} = 1.014*10^8 R^2=0,89	Qm = 0.6146 K_{DR} = 4.524 10^{-8} R^2=0,918
Temkin	b_T = 1.073*10^8 a_T = 214.426 R^2=0,909	b_T = 7.5474*10^6 a_T = 15.1572 R^2=0,915

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les études récentes ont montré que les antibiotiques peuvent être trouvés dans les eaux de surface et dans les rejets pharmaceutiques en présentant un risque potentiel pour les écosystèmes et la santé humaine. Les techniques traditionnelles utilisées pour l'élimination complète de ces polluants sont insuffisantes.

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la recherche des solutions pratiques pour remédier le problème de contamination des eaux résiduaires et industrielles et a pour objectif d'éliminer deux antibiotiques en l'occurrence l'ampicilline et l'amoxicilline présents dans un milieu aqueux complexe au moyen d'un biosurfactant, synthétisé au niveau du laboratoire de biomatériaux et phénomènes de transport (LBMPT).

La première contribution consiste en la caractérisation du biosurfactant par IR où le spectre obtenu a confirmé qu'il est de type *rhamnolipide*. De plus, la concentration micellaire critique (CMC) de notre tensioactif biologique a été déterminée par tensiométrie, la valeur trouvée est de l'ordre de 0.24 mg/L.

Les résultats obtenus permettent de confirmer la capacité du biosurfactant à éliminer les antibiotiques, avec une rétention qui atteint 2.46 mg/g pour l'amoxicilline et 0.91 mg/g pour l'ampicilline au bout d'un temps de contact de 40 min.

La deuxième contribution, consiste en l'étude de l'influence des différents paramètres physicochimiques sur le taux de rétention des antibiotiques. Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- la vitesse d'agitation de 400 trs/min permet d'avoir une adsorption d'une quantité élevée d'effluents,
- la capacité d'adsorption des antibiotiques augmente avec l'augmentation de leurs concentrations initiales.
- le taux de rétention des antibiotiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du biosurfactant.
- un pH optimal de 5 est recommandé pour une meilleure efficacité du traitement.
- une température de 30°C et 40°C permet d'atteindre une rétention maximale de l'amoxicilline et de l'ampicilline, respectivement.

L'étude des isothermes d'adsorption indique que le modèle de Freundlich est le plus représentatif des résultats de l'adsorption de l'ampicilline avec un coefficient de corrélation de 0,974. Alors que les deux modèles de Langmuir et Freundlich représentent les résultats de l'adsorption de l'amoxicilline avec des coefficients de corrélation voisins de l'ordre de 0,97.

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 biosrfactant.

Ce modeste travail ouvre un certain nombre de perspectives relatives à cette thématique de recherche qui concerne le traitement d'effluents complexes comportant une variété d'antibiotiques ainsi que de tester d'autre biosurfactants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Aftab, A. , Ayaz. M., Shaista. B., Siddiqi .A, (2015) Spectrophotometric methods for the determination of ampicillin by potassium permanganate and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene in pharmaceutical preparations, Arabian Journal of Chemistry, 8(2): 255-263.

Algros Emilie (2005), antibiotiques dans l'environnement, sources, concentrations, persistance, effets et risques potentiels Thèse de doctorat en Pharmacie, UHP-Université Henri Poincaré, France.

Banat I. M., (1995), Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: A Review. Bioresource Technology. 51: 1–12.

Banat M., Makkar R. S. Cameotra S. S., (2000), Potential commercial applications of microbial surfactants, Applied Microbiology and Biotechnology, 53: 495-508.

Barathi S.; Vasudevan, N (2001), Utilization of petroleum hydrocarbons by *Pseudomonas fluorescents* isolated from a petroleum-contaminated soil, Environment International, 26: 413-416.

Bernier D (2008), Etude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet sevré. Mémoire présenté à la Faculté de médecine vétérinaire en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences vétérinaires option biomédecine, Université de Montréal.

Berthod, A (1983), Mise au point : structures physicochimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions, Journal of Chemical. Physics. 80: (5), 407-423.

Bognolo G., (1999), Biosurfactant as emulsifying agents for hydrocarbons, Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects, 152 (1 2): 41-52.

Bouvier V., Durand .F., Remi G., (2010), Médicament et environnement , la régulation du médicament vis-à-vis du risque Environnemental .

Briant, J. (1989), Phénomènes d'interfaces, agents de surface : Principes et modes d'action, Editions. Technip, Paris, p. 340 p.

Brouqui P., (2005) Principes généraux de l'antibiothérapie,en gériatrie, Pharmacie centrale, CHU Besancon , p. 173.

Chun, C.L.; Lee, J.J.; Park, J.W. (2002).: Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants, Environment. Pollution. 118 : 307-313.

Chatelle MC., (2007), Modalités d'utilisation des antibiotiques en élevage bovin, enquête en Anjou. Thèse pour le doctorat vétérinaire, Ecole National Vétérinaire d'Alfort, Faculté de Medecine de Creteil.

Daghrir R., (2013), Développement d'un procédé d'oxydation photoéléctrocatalytique innovant utilisant des électrodes pour le traitement des effluents contaminés par des résidus médicamenteux., Thèse. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Doctorat en sciences de l'eau, 524 p.

Desai J. D., Banat I. M., (1997), Microbial production of surfactants and their commercial potential, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 61 (1) : 47-64.

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, Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement,Thèse de doctorat,Université Paris-est .

Edwards D. A., Luthy R.G. Liu Z., (1991), Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 25 : (1), 127- 133.

Evans, D. F.; Wennerstrom, H (1999), The Colloidal Domain, Where physics, chemistry, biology, and technology meet. Advanced Materials, 8: (3), p.260 .

Ferech M ., Coenen S., Malhotra-Kumar S., (2007), European surveillance of antimicrobial consumption (ESAC): outpatient antibiotic use in Europe., Quality and Safety in Health Care 16(6): 440–445.

Fisher, J.F., Meroueh, S.O., Mobashery, S., (2005), Bacterial resistance to beta-lactam antibiotics: compelling opportunism, compelling opportunity, Chemical Review;105(2):395-424.

Gabet,S (2004), Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse de doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau, Universite de Limoges, p. 177.

Haigh S.D, (1996), A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. The Science of the Total Environment, 185:161-170.

Healy M.G., Devine C.M. Murphy R., (1996), Microbial production of biosurfactants. Resources, Conservation and Recycling, 18: 41-57.

Hilliare B (2008), Pharmacologie médicale et thérapeutique générale, Les antibiotiques, Faculté de Médecine Montpellier-Nîmes.

Ho Tan Taï L (1999), Détergents et produits de soins corporels. Editon Paris : Dunod.

Hordé P (2015), La santé et de la médecine, Réalisé en collaboration avec des professionnels de la santé et de la médecine., Journal des Femmes.

Helali A (2005), Pharmacologie, fondamentale et clinique à l'usage des étudiants en médecine. CNPM.-ENAG.- 190 p. Alger.

Igargaziz N., (2012), Essai d'élaboration d'un alicament sous forme de comprimés de dattes entières et/ou dé sucrées additionnés d'extrait aqueux des feuilles d'olivier Algerien Mémoire de magister en Génie alimentaire , Faculté des sciences de l'ingénieur, 'université M'hamed Bougara de Boumerdes, Algérie .

Jacques, R.J.S.; Santos, E.C.; Bento, F.M.; Peralba, M.C.R.; Selbach, P.A.; Sá, E.L.S.; Camargo, F.A.O., (2005) , Anthracene biodegradation by Pseudomonas sp. isolated from a petrochemical sludge landfarming site, International. Biodeterioration and Biodegradation., 56, 143-150 .

Jolivet J.P (1994), L'interface oxyde-solution , chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254.

Kachholz, T. Schlingmann M.,(1987), Possible Food and Agricultural Applications of Microbial Surfactants: An Assessment. In: Biosurfactants and Biotechnology, Kosaric, N., W.L. Carns and N.C.C. Gray (Eds.). Marcel Dekker, New York, USA., pp: 183-210.

Lagha N (2015), Etude de la résistance aux antibiotiques des entérobactéries productrices de β-lactamases à spectre étendu (BLSE) isolées de l'hôpital de Laghouat, thèse de doctorat, http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/7203.

Lindman, B.; Wennerstrëm, H (1980), Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, 93.

Livermore D.M (1995), Beta-Lactamases in laboratory and clinical resistance. Clinical Microbiology Review. ;8(4):557-84 .

Magdalena Pacwa-Płociniczak ., Grażyna A. Płaza ., Zofia Piotrowska-Seget Swaranjit Singh Cameotra ,(2011), Environmental Applications of Biosurfactants, International journal of molecular. Sciences, 12(1), 633-654.

Marqués A.M., Pinazo A., Farfan M., Aranda F.J., Teruel J.A., Ortiz A., Manresa A., Espuny M.J., (2009) , The Physicochemical Properties And Chemical Composition Of Trehalose Lipids Produced By *Rhodococcus erythropolis* 51T7, Chemistry and. Physics of. Lipids, 158:.110–117.

Matagne, A., Dubus, A., Galleni, M., Frere, J.M (1999), the beta-lactamase cycle: a tale of selective pressure and bacterial ingenuity, Natural Product Reports. 16(1):1-19.

Mc Inerney, M.J., Javaheri M., Nagle DP.,(1990), Properties of the biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* strain JF-2. Journal of Indian Microbiology and Biotechnology ., 5: 95-101.

Mitchell,D. J, Israelachvili, J. N.;.; Ninham, B.W. (1976).: Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers.Journal of Chemistry Society., 2(72):, 1525-1568 .

Moreliere M., (2014), Étude de la prescription d'antibiotiques par les médecins généralistes français dans les angines, les bronchites aiguës, les états fébriles et les rhino-pharyngites., diplôme d'état de docteur en medecine , Académie de Versailles, université de Versailles saint-Quentin-En Yveline, Paris.

Mulligan C. N (2009), Recent Advances In The Environmental Applications Of Biosurfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 14, No. 5, p. 372-378.

Mulligan, C.N., R.N. Yong and B.F. Gibbs (2001), Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. Eng. Geol., 60: 193-207.

Mullo t U.,(2009) , Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers, .université paris-sud 11 faculté de pharmacie de châtenay-malabry, France.

Olivera, N.L., M.G. Commendatore, O. Delgado and J.L. Esteves, (2003), Microbial characterization and hydrocarbon biodegradation potential of natural bilge waste microflora. Journal of Indian Microbiology and Biotechnolgy., 30: 542-548 Opinion in Biotechnology, 3: 249-252.

Paria, S (2008) , Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water, Advanced in Colloid Interface Sciences, 138, 24-58.

PETIT .F (2012), Devenir des antibiotiques et des populations d'*Escherichia coli* et d'*Enterococcus* spp dans les hydrosytèmes de surface.

Poré, J. (1976). : Les dispersions aqueuses, Ed. *Technique des industries des corps Gras*.

Poremba, K., W. Gunkel, S. Lang and F. Wagner, (1991) , Toxicity testing of synthetic and biogenic surfactants on marine microorganisms. Environment of Toxicology and Water Quality., 6: 157-163.

Prommachan O (2002) , Production And Application Of Biosurfactant From *Bacillus* MUV4, Master of science thesis of biotechnology, Prince of songkla university.

Raza Z. A., Khan M. S., Khalid Z. M., (2007),Evaluation Of Distant Carbon Sources In Biosurfactant Production By A Gamma Ray-Induced *Pseudomonas putida* Mutant, Process Biochemistry, Vol. 42, p.686-692.

Rodrigues L., Banat I. M. , Teixeira J., Oliveira R. , (2006) , Biosurfactants : Potential Applications In Medicine, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, Vol. 57, no4, pp. 609-618.

Ron E.Z. ,Rosenberg E., (2002), Biosurfactants and oil remediation, Current Opinion in Biotechnology, 3: 249-252

Rondel C., (2009), Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives,Thèse de doctorat, L'université de Toulouse , France .

Salager R A., (1992), Contribution a l'étude du comportement de phase des systèmes : mélanges de surfactifs-eau-huile, thèse de doctorat, Université de Pau ET DES PAYS DE l'ADOUR, France.

Samadi N., Abadian N., Akhavan A., Fazeli M. R., Tahzibi A et Jamalifar H.,(2007), Biosurfactant Production By The Strain Isolated From Contaminated Soil, Journal of . Biology Sciences, 7(7): 1266-1269.

Schroeder, W.A., Locke, T.R., and Jensen, S.E (2002) , Resistance to beta-lactamase inhibitor protein does not parallel resistance to clavulanic acid in TEM beta-lactamase mutants. Antimicrob Agents Chemother, 46(11):3568-73.

Stalder Th., (2012), Implication des effluents d'activités hospitalières et de la filière carnée sur la dissémination de l'antibiorésistance : dynamique des intégrons de l'émission au rejet, thèse de Doctorat en sciences de l'environnement, université de limoges, France.

Sugihara ., Nakamaru A ., A.Nakashima ., T-H.Araki ., Y-L Okano et Fujiwara M (1997) Journal of Polymer Science, 257, p .790.

Targant H (2010), L'îlot de multirésistance aux antibiotiques, Salmonella Genmic Island 1(SGI1) : variabilité, diffusion interne-espéces et implication dans la virulence, Thèse de Doctorat en Sciences de la Vie et de la Santé, Université Claude Bernard de Lyon.

Taylor S.R (1964), Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim.Cosmochim. Acta , ,28, p 1273-1285.

Talber M., Willopoquet G., Labay D., (1998), Pharmaco (étudiants et professionnels paramédicaux), 3eme Edition Lamarre Guide. Ouvrage dirigé par Martine Shachtel.

Tuc Quoc D., (2012), Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire, Thèse de doctorat en Géosciences et ressources naturelles, Université de Paris.

Vander ., Stichele , R.H ., Elseviers , M.M ., Ferech, M., Blot, S., Goossens, H., and European Surveillance of Antibiotic Comsuption (ESAC) Project Group (2006), Hospital consumption of antibiotics in 15 European countries.

Velasquez, J.; Scorzza, C.; Vejar, F.; Forgiarini, A. M.; Anton, R. E.; Salager, J. L,(2010): Effect of the temperature and other variables on the optimum formulation of anionic extended surfactants–alkane–brine systems. Journal of Surfactants and Detergent.13, 69–73.

Velichkova AF (2014), Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, thèse de doctorat en génie de procédés et d'environnement université de Toulouse, France .

Volkering, F., A.M. Breure and W.H. Rulkens, (1998),Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. Biodegradation, 8: 401-417.

Zambrano Luis Fernando Delgado (2009), Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé.

Zhaob, B.; Zhu, L.; Li, W.; Che, B. (2005), Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic–nonionic surfactant solutions, *Chemosphere*. 58(1), 33-40