REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Département : Génie des Procèdes et Environnement

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Contribution à la dépollution d'un effluent pharmaceutique par des déchets agricoles activés

Présenté par

SEBSI Ilhem

Proposé et Dirigé par

Dr BENAISSA Faiza

Promotion 2022

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant maitre des cieux et de la terre qui ma permis de mener ce travail Très vivement.

Je remercie ma promotrice ***Dr. BENAISSA.F*** *maitre de conférence à l'université yahia fares de MEDEA d'avoir accepté de diriger ce travail. Sa bonne volonté et ses conseils pratiques que j'ai beaucoup inspirés.*

Je remercie ***Mme Yousef.Toumi Selma*** *pour son soutien et sa motivation et de m'avoir soutenu dans les moments les plus difficiles. Je veux remercier toute l'équipe du hall technologique de l'université Yahia .Fares de Médéa qui nous a aidées avec tous les moyens disponibles pour réaliser ce projet.*

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie sincèrement tous les enseignants du département du génie des procédés qui ont contribué à ma formation.

Enfin, tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Dédicace

À ma mère,

Tu m'as donné la vie, La tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

À mon père,

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

À mon petit prince mon fils ***wassim****.*

À mes adorables frères Ali, Ahmed, Mohamed et Soufiane.

À la source d'amour à mon mari Abdeslam qui m'a toujours encouragé et qui a été toujours avec moi

À Mes sœurs YOUCEF TOUMI SELMA et HAMMOUCHE Raouia

À chers cousines

À toute la famille SEBSI et BOUHYAHYI

À mes professeur surtout institutrice HANNACHI.N.

Résumé

L'objectif de ce travail et de valoriser les tiges de dattes brutes et activées dans l'éliminer les antibiotiques (l'amoxicilline et la pénicilline). L'adsorption des antibiotiques sur la poudre des TD brutes a montré des taux d'élimination de 74 % pour l'amoxicilline, et 82% pour le PNG aux conditions optimales suivantes : pH naturels des solutions, une masse de biosorbant de 0.1 g, une concentration initiale de 10mg/l, et un temps de 30 minutes. L'étude de l'effet des TD activées sur la biosorption des antibiotiques a montré une amélioration notable des taux d'élimination avec des taux maximaux observés pour les TD traitée par H_2SO_4, TD traité par méthanol et TD traité par anhydride acétique et qui dépasse 90%.

Mots clés : Tiges de dattes, amoxicilline, pénicilline G, antibiotiques, adsorption

Abstract

The objective of this work and to valorize the stems of raw and activated dates in the elimination of antibiotics (amoxicillin and penicillin). The adsorption of antibiotics on the powder of raw TD showed elimination rates of 74% for amoxicillin, and 82% for PNG under the following optimal conditions: natural pH of the solutions, a mass of biosorbants of 0.1 g, an initial concentration of 10mg/l, and a time of 30 minutes. The study of the effect of activated TD on the biosorption of antibiotics showed a notable improvement in the elimination rates with maximum rates observed for TDs treated with H_2SO_4, TDs treated with methanol and TD treated with acetic anhydride and which exceeds 90%.

Key words: Date stems, amoxicillin, penicillin G, antibiotics, adsorption.

ملخص

الهدف من هذا العمل وتثمين سيقان التمور الخام والمفعلة في القضاء على المضادات الحيوية (أموكسيسيلين والبنسلين). امتزاز المضادات الحيوية على مسحوق الخام سيقان التمور أظهرت معدلات التخلص من الأموكسيسيلين 74٪ و 82٪ لـ PNG تحت المعدل الأمثل التالي الشروط: الأس الهيدروجيني الطبيعي للمحاليل ، كتلة من مادة الامتصاص الحيوي 0.1 جم ، تركيز أولي قدره 10 ملجم / لتر ، ومدة 30 دقيقة. دراسة تأثير سيقان التمور المنشط على الامتصاص الحيوي لـأظهرت المضادات الحيوية تحسنًا ملحوظًا في معدلات التخلص مع المعدلات القصوى التي لوحظت بالنسبة لسيقان التمور المعالجة بـ H_2SO_4، سيقان التمور المعالجة بالميثانول وسيقان التمور المعالجة باستخدام أنهيدريد الخل يتجاوز 90٪.

الكلمات المفتاحية: سيقان التمر ، أموكسيسيلين ، بنسلين جي ، مضادات حيوية ، خيار الامتزاز.

Sommaire:

Remerciements

Dedicace

Resume

Sommaire

Liste d'abreviation

Liste des symbols

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction generale

Chapitre I:

I.1.Introduction……. **1**

I.2. Définition des effluents pharmaceutiques……...

I.3.Origine des effluents pharmaceutiques

I.4.Réglementation concernant les rejets pharmaceutiques (les effluents pharmaceutiques)

I.5. Les médicaments

I.5.1.La pollution par les produits pharmaceutiques

I.5.2. Classification des médicaments

I.6. Les antibiotiques

I.6.1. Classification des antibiotiques

I.7.Bêta- lactamine

I.7.1.Classification des Bêta_ lactamine

I.7.1.1. Les pénicillines

I.7.1.1.1.Benzylpénicilline

I.7.1.1.1.a.la structure chimique de pénicilline

I.7.1.1.1.b. Propriétés physico-chimiques

I.7.1.1.2. Pénicillines du groupe A(Amoxicilline)

I.7.1.1.2.A. La structure chimique de l'amoxicilline

I.7.1.1.2.B. La propriété physico-chimique de l'amoxicilline

I.8.Concentrations des antibiotiques dans les eaux usées

I.9.Risques et impact sur l'environnement

I.9.1.Les risques pour l'environnement

I.9.2. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

I.9.3. Les risque pour l'homme

a. Nocivité directe:

b. Nocivité indirecte

Chapitre II

II.1.Matériaux adsorbants

II.1.1. Déchets de fruits et agricoles

II.1.2. Déchets industriels

II.1.3. Déchets d'algues et de fruits de mer

II.2. Théorie d'adsorption

II.2.1. Généralité

II.2.2. Les types d'adsorption

A. L'Adsorption chimique (ou chimisorption)

B.L'Adsorption physique (ou physisorption)

II.2.3. Mécanisme d'adsorption

II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption

a) Facteurs liés à l'adsorbant

b) Facteurs liés à l'adsorbat

c) Facteurs liés aux conditions opératoires

II.2.5.Description du phénomène d'adsorption

II.3.Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

II.4.Modélisation des isothermes d'adsorption

a) Isotherme de Langmuir

b) Isotherme de Freundlich

c) Isotherme d'Elovich

d) L'isotherme de Temkin

e) Isotherme de Dubinin-Radushkevich

II.5.Adsorption de la pénicilline G et d'amoxicilline

II.5.1.Adsorption de la pénicilline G

II.5.2.Adsorption du l'amoxicilline

II.6.Les modèles cinétiques d'adsorption

II.6.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)
II.6.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre
II.6.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Chapitre III

Introduction
III.1.Matériels et produits
III.1.1.Produits et solution utilisée
III.1.2. Matériels
III.2.1.Préparation des tiges de palmier
III.2.2.Préparation de la poudre des tiges
III.3.Etude granulométrique
III.4.Caractérisation physico-chimique de la biomasse utilisée
III.4.1Mesure PH
III.4.2.Mesure de conductivité
III.4.3.Taux d'humidité
III.4.4.Taux de cendre
III.4.5.Capacité de rétention d'eau
III.5.Activation des matériaux
III.5.1.Traitement thermique (Calcination)
III.5.2.Traitement par l’acide sulfurique
III.5.3.Traitement avec de la soude caustique
III.5.4.Traitement avec le Méthanol (Estérification)
III.5.5.Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)
III.5.6.Traitement avec l’anhydride acétique (Acétylation)
III.6.Caractérisation structural par spectroscopie infrarouge(FTIR)
III.7.Analyse spectroscopique UV/Visible
III.7.1.Préparation des solutions pour spectromètre
III.7.2. Détermination de la longueur d'onde maximale
III.7.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage
III.8.Résultat et discussion
III.8.1.Caractérisation physico-chimique de la poudre de tiges des dattes
III.8.2.Caractérisation infrarouge(IR)
III.8.3.Biosorption des antibiotiques sur la poudre des tiges des dattes

III.8.3.1.Effet de temps de contact
III.8.3.2.Effet du PH initial
III.8.3.3.Effet de la masse des TD
III.8.3.4.Effet de concentration initiale
III.8.3.5.Effet de la température
III.8.4. Cinétiques d'adsorption des Antibiotiques
III.8.5 La désorption des tiges des dattes
Conclusion
Conclusion générale **62**
Références bibliographiques

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Adsorption**.**

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat ($mg.L^{-1}$)**.**

Ce : Concentration d'adsorbat à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)**.**

Ct : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L)**.**

Cte : Constante**.**

DO: la densité optique.

ΔG°: L'enthalpie libre standard**.**

ΔS°: L'entropie standard**.**

ΔH°: L'enthalpie standard**.**

H%: Le taux d'humidité**.**

HCl: Acide chlorhydrique**.**

IR : Infrarouge**.**

IRTF : spectres Infrarouges par Transformée de Fourier**.**

K1 : Constante de vitesse du modèle de Lagergren (min^{-1})**.**

K2 : Constante de vitesse du modèle du 2eme ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)**.**

KL : Constante de Langmuir (relative a l'énergie d'adsorption) ($l.mg^{-1}$)**.**

KF : Constante de Freundlich**.**

m : Masse du support (g).

m f: masse d'un feuilles des palmiers dattiers (g)**.**

N: La normalité**.**

NaOH: Hydroxyde de sodium**.**

PTD : Poudre de tige des dattes**.**

Q : Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$) **.**

Qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)**.**

R : Le rendement**.**

t : Temps (min)**.**

T : Température (°C, K).

TD: Tige de datte**.**

UV : Ultraviolet.

λmax: longueur d'onde maximum.

Liste des figures

Figure I.1	Les dérivés de l'acide 6-amino-pénicillinique…….	7
Figure I.2	Noyau β-lactame……..	8
Figure I.3	Les pénicillines G……	9
Figure I.4	Structure de la pénicilline G……	10
Figure I.5	Pénicillines du groupe A(Amoxicilline)……..	11
Figure I.6	La structure chimique de l'amoxicilline……...	12
Figure II.1	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert et al, 2002)……..	21
FigureIII.1	Etapes de préparation de la biomasse……..	31
FigureIII.2	Les tiges de dattes après lavage et séchage……..	32
FigureIII.3	Broyage au mortier……	32
FigureIII.4	La poudre de TD……..	32
FigureIII.5	Tamiseuse de type RETSCH……	33
Figue.III.6.	Les tiges de datte en poudre obtenue après tamisage……..	33
FigureIII.7	pH – mètre……...	34
FigureIII.8	Conductimètre……..	34
FigureIII.9	Dessiccateur…….	35
FigureIII.10	Four à moufle (550°C)…….	36
FigureIII.11	Poudre calciné……..	36
FigureIII.12	Four à moffle 500°C……...	37
FigureIII.13	Dessiccateur…….	37
FigureIII.14	Poudre calciné……..	38
FigureIII.15	Les étapes de Traitement par l'acide sulfurique……..	39
FigureIII.16	Poudre activé par l'acide sulfurique…….	39
FigureIII.17	lavage jusqu'à l'obtention de la neutralité……...	40
FigureIII.18	Poudre activé avec la soude caustique…….	40
FigureIII.19	Poudre traité par le Méthanol……...	41
FigureIII.20	Montage de refroidissement…….	42
FigureIII.21	Poudre activé par formaldéhyde……..	42
FigureIII.22	Etape d'agitation le mélange……	43
FigureIII.23	Poudre activé avec l'anhydride acétique……..	43

FigureIII.24	Spectrophotomètre FTIR-8400……	44
FigureIII.25	Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240……...	45
FigureIII.26	Spectre UV/Visible d'amoxicilline à λ_{max}……	45
FigureIII.27	Courbe d'étalonnage d'amoxicilline à λ_{max}…….	46
FigureIII.28	Courbe d'étalonnage de PNG à λ_{max}……...	46
FigureIII.29	Spectre FTIR des tiges de datte brute et activées……...	48
FigureIII.30	L'effet du temps de contact sur l'adsorption des antibiotiques sur les TD.(C0 = 10mg/l, T=22.4°C, m=0.1g, pH initiale =6.97)…….	51
FigureIII.31	Les différents pH de TD……..	52
FigureIII.32	Effet du pH initial sur l'adsorption d'amoxicilline sur les tiges de dattes. (C0 =20mg/L et m= 0.1g de PTD)……..	53
FigureIII.33	Effet du pH initial sur l'adsorption de PNG sur les tiges de dattes. (C0 =20mg/L et m= 0.1g de PTD)……...	53
FigureIII.34	Les différentes masses de TD……..	54
FigureIII.35	Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur TD (C0 = 10g/L, T=23.5°C, pH initial=6.94)……	55
FigureIII.36	Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur TD (C0 = 10g/L, T=25°C, pH initial=6.94)……...	55
FigureIII.37	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline (m=0.1g, T=22.4°C, pH initial=6.94)……	56
FigureIII.38	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG (m=0.1g, T=22.4°C, pH initial=6.94)……..	57
FigureIII.39	Effet de la température sur l'adsorption d'Amoxicilline (Co=10mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.94)……...	58
FigureIII.40	Effet de la température sur l'adsorption de PNG (Co=10mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.94)……...	58
FigureIII.41	Les solutions avant d'adsorption des antibiotiques sur les TD activées…….	59
FigureIII.42	Les solutions après d'adsorption des antibiotiques sur les TD activées……	59
FigureIII.43	Cinétique d'adsorption d'amoxicilline sur les TD (C0=10 mg/l, m=2g, T=22.4°C, pH=6.97)……..	59

FigureIII.44 Cinétique d'adsorption de PNG sur les TD
(C0=10 mg/l, m=2g, T=22.4°C, pH=6.83)…….. 60

Liste des tableaux:

Tableau I.1	Les principales classes d'antibiotiques.	25
Tableau II.1	Avantages et inconvénients des procédés chimiques	34
Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.	35
Tableau III.2	Attributions des bandes IR pour les TD brute et activées	36

Introduction générale

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse).

L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les politiques **[1].**

Depuis les années 80 un certains nombres d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces recherches ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques. Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux et des métaux lourds dans les eaux usées depuis un certains nombres d'années est parmi les sujets de préoccupation majeurs **[2].**

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption **[3].**

Les objectifs de cette étude sont :

- La valorisation des tiges des dattes en adsorbant (hydroxyapatite).
- L'élimination de polluants d'origine pharmaceutique (Amoxicilline et Pénicilline G) à partir de solutions aqueuses par adsorption sur l'adsorbant préparé tout en focalisant notre intérêt sur les facteurs qui ont une grande influence sur le phénomène en question pour élucider son mécanisme.

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est destiné une généralité sur les effluents pharmaceutiques.
- Le deuxième chapitre décrit et définit en détails le procédé de la biosorption ainsi

que l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption et les différentes modifications apportées aux matériaux (biosorbants) afin d'améliorer leurs capacités de rétention pour différents types de polluants. Ceci est suivi par une discussion de l'aspect physicochimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du

mécanisme et de l'équilibre d'adsorption/désorption, des différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus, etc…

- Le troisième chapitre, expérimentale, nous présentons le matériel utilisé, ainsi que les méthodes et le mode de préparation des à partir des tiges des dattes (lavage, broyage, tamisage, activation, carbonisation) et la préparation des solutions. Nous avons commencé par étudier l'effet de certains paramètres important ayant une influence sur le pouvoir d'adsorption du matériau utilisé, en l'occurrence, la concentration initiale de l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, le pH du milieu et la température, nous avons étudié la cinétique, les isothermes d'adsorption des antibiotiques de la valorisation des tiges de dattes .Dans la dernière partie ,nous tentons d'interpréter les résultats issus de ces expériences après avoir optimisé les paramètres opératoires.

Enfin, nous terminons par une conclusion et perspectives.

I.1.Introduction

Récemment, les substances pharmaceutiques ont été considérées comme des polluants potentiels de l'environnement lorsqu'elles se retrouvent dans les eaux de rejet. Les effluents pharmaceutiques sont générés par les industries pharmaceutiques, ils proviennent principalement des procédés industriels dont l'eau fait partie intégrante tel que le procédé de production ou de nettoyage. Ces effluents chargés des différents produits utilisés dans le processus de fabrication (principe actif, excipients, solvants…) doivent être traités et épurés avant d'être rejetés ou recyclés.

L'industrie pharmaceutique est le secteur économique stratégique qui regroupe les activités de recherche, de fabrication et de commercialisation des médicaments pour la médecine humaine ou vétérinaire. Dans le monde, elle est classée 5éme des industries les plus rentables et importantes économiquement. Cette activité est exercée par les laboratoires pharmaceutiques et les sociétés de biotechnologie et reste un secteur clé et un important moteur de croissance de l'économie mondiale Toute réussite d'une politique pharmaceutique requiert des professionnels qualifiés et diversifiés ainsi que le respect des réglementations en vigueur (pharmaceutiques, environnementales, etc.). En effet, face au risque environnemental, les industries pharmaceutiques doivent de nos jours répondre à de nombreuses législations et lois pour le contrôle de leurs rejets liquides. Elles doivent donc s'équiper d'installations adéquates pour le traitement de leurs effluents. Afin d'optimiser les opérations d'épuration, les techniques de traitement et de séparation, mettant en œuvre des membranes, suscitent ces quatre dernières décennies d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans les secteurs d'activités des industries pharmaceutiques. Ce développement est lié aux avantages que ces procédés présentent. La valorisation des composants d'un effluent pharmaceutique reste par contre un secteur non exploité. En effet, après épuration, les déchets récoltés sont considérés comme dangereux, et sont donc incinérés en général.

I.2. Définition des effluents pharmaceutiques

Un effluent désigne une eau résiduaire urbaine ou industrielle, et plus généralement tout rejet liquide véhiculant une certaine charge polluante (dissoute, colloïdale ou particulaire). Les activités d'une industrie pharmaceutique génèrent des rejets liquides dont la composition varie selon la nature des matières premières, du produit manufacturé, et du procédé utilisé. Selon EPA **(Environnemental Protection Agency 2003**) et la banque

mondiale, les principaux polluants pouvant être rencontrés dans les rejets des industries pharmaceutiques sont :

- les polluants organiques de diverses natures.

.- les solvants.

- les métaux lourds. **[5].**

I.3.Origine des effluents pharmaceutiques

Les entreprises pharmaceutiques constituent la première étape du circuit du médicament. A partir de cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses dans les eaux usées urbaines. Cette industrie se divise en deux secteurs :

1. L'industrie de phase primaire, chargée de l'obtention des principes actifs qui composent le médicament.
2. L'industrie de phase secondaire, ou façonnage, chargée plus spécifiquement de la mise en forme du médicament.

La nature et l'origine de la pollution sont différentes selon l'activité de l'entreprise. Pour une industrie de phase primaire, la charge polluante en substances médicamenteuses est essentiellement issue des eaux de procédés. Elles sont constituées des eaux provenant des opérations d'extraction du principe actif des milieux de culture. Le rejet est quasi continu du fait des nombreux réacteurs utilisés. Pour une industrie de façonnage, la pollution provient des eaux de lavage des cuves de mélange. Les premières eaux de lavage peuvent être très concentrées. Les rejets sont variables au cours de l'année en fonction de la demande. Une étude américaine estime que 1 à 5% du produit fini est rejeté par l'industrie pharmaceutique pendant le processus de fabrication, ce qui pourrait tout de même avoir un impact non négligeable, compte tenu des quantités produites et rejetées en un endroit réduit. **[6].**

I.4.Réglementation concernant les rejets pharmaceutiques (les effluents pharmaceutiques)

Le rejet des effluents industriels est strictement encadré et réglementé. Afin de contrôler et d'estimer l'évolution des principaux rejets industriels, plusieurs extraits du journal officiel Algérien traitent des mesures à prendre pour limiter les effets nocifs causés par ces

polluants. Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels:

Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

I.5. Les médicaments

L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens **[7].**

I.5.1.La pollution par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale décontamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction).

I.5.2. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques selon les pathologies traitées. En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des

médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allie les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite **[8].**

I.6. Les antibiotiques

Les antibiotiques sont des substances anti bactériennes d'activité sélective et non toxique pour l'hôte. Ils ont un site d'actions bien définies et un mécanisme précis permettant leur utilisation dans le traitement de la majorité des infections **[9].**

Actuellement, il existe plus de 10 000 molécules d'antibiotiques, mais seulement une centaine (dont un quart sont des pénicillines) sont efficaces et utilisables pour des applications thérapeutiques. Les autres sont trop toxiques, trop instables ou ont une biodisponibilité insuffisante chez l'Homme. La plupart des antibiotiques sont des molécules naturelles, synthétisées par des procaryotes, des champignons, des végétaux supérieurs, des animaux ou des lichens.

I.6.1. Classification des antibiotiques

Dans le tableau(I.2) sont présenté quelques familles d'antibiotiques dont les tétracyclines et les quinolones **[10].**

Tableau I.1: Les principales classes d'antibiotiques.

Familles d'antibiotiques	Examples
Betalactamines	Penicilline G,Amoxicilline
Aminosides	Streptomycine
Phenicoles	Chloramphenicol
Tetracyclines	Doxycycline
Macrolides	Erythromycine
Glycopeptides	Vancomycine
Polypeptides	Colistine
Sulfamides	Sulfamethizol
Quinolones	Ciprofloxacine

I.7.Bêta- lactamine

Les bêta-lactamines (β-lactamines) ou antibiotiques β-lactame sont une large classe d'antibiotiques qui comprennent les dérivés de la pénicilline, les céphalosporines, iywles monobactames, les carbapénèmes et les inhibiteurs de la β-lactamase, en bref, tout antibiotique qui contient un noyau β-lactame dans sa structure moléculaire*.

Ces molécules possèdent un noyau (cycle bêta-lactame) qui est la partie efficace de la molécule. Des variations au niveau de la chaîne latérale naturelle ou greffée permettent de modifier les propriétés de la molécule antibiotique.

Par exemple, l'apport d'une chaîne greffée entraîne une résistance aux acides (suc gastrique) et permet l'ingestion de l'antibiotique par voie orale. Cette méthode augmente la diversité et le spectre d'action en contournant des résistances des bactéries et de leurs enzymes de dégradation (bêta-lactamases).

I.7.1.Classification des Bêta_ lactamine

Les **β-lactamines** sont classées en fonction de la nature du noyau entrant dans leur structure de base. La structure du noyau de base, qui comporte toujours le cycle β-lactame, permet de répartir ces produits en trois grands groupes**;**

<table>
<tr><th colspan="3">Les béta-lactamines</th></tr>
<tr><th colspan="2">Les dérivés de l'acide 6-amino-pénicillanique</th><th>Les dérivés de l'acide 7-amino-céphalosporanique</th><th>Les monobactames</th></tr>
<tr><td rowspan="7">Les pénames</td><td>Les pénicillines du groupe G</td><td>Les céphalosporines de 1ère génération</td><td rowspan="8"></td></tr>
<tr><td>Les pénicillines du groupe M</td><td>Les céphalosporines de 2ème génération</td></tr>
<tr><td>Les pénicillines du groupe A</td><td>Les céphalosporines de 3ème génération</td></tr>
<tr><td>Les carboxypénicillines</td><td>Les céphalosporines de 4ème génération</td></tr>
<tr><td>Les acyluréidopénicillines</td><td>Les nouvelles céphalosporines</td></tr>
<tr><td>Les amidinopénicillines</td><td>Les oxacéphèmes</td></tr>
<tr><td>Les pénicillines sulfones</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">Les oxapénames</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">Les carbapénèmes</td><td></td></tr>
</table>

Figure I.1.Les dérivés de l'acide 6-amino-pénicillinique

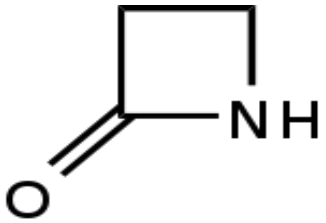


Figure I.2.Noyau β-lactame

I.7.1.1. Les pénicillines

Ce sont les antibiotiques les plus anciens. Les pénicillines se divisent en plusieurs catégories en fonction de leur spectre d'activité : les pénicillines de type G sont actives sur une moins grande variété de germes que les pénicillines de type A (amoxicilline, ampicilline). L'amoxicilline est parfois associé à l'acide clavulanique qui permet d'empêcher sa destruction par certaines bactéries. Ces antibiotiques sont largement utilisés en médecine générale, notamment pour traiter les infections des poumons, des bronches, du nez, de la gorge ou des oreilles, de l'appareil digestif ou urinaire, des voies génitales, des gencives et des dents. Ils peuvent être utilisés chez la femme enceinte ou qui allaite.

Leurs effets indésirables sont limités. Ils peuvent néanmoins être responsables de réactions allergiques parfois graves. Un antécédent de réaction allergique à une pénicilline contre-indique la réutilisation d'un médicament de la même famille**.**

I.7.1.1.1.Benzylpénicilline

La benzylpénicilline, couramment appelée pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire comme traitement de la méningite, l'endocardite, la pneumonie aiguë, l'arthrite septique, le sepsis (septicémie) chez l'enfant, la diphtérie, la gangrène, la syphilis et la blennorragie (gonorrhée).

Son instabilité à l'acidité de l'estomac contraint de l'administrer par voie parentérale, ce qui permet en retour d'obtenir des concentrations tissulaires plus élevées qu'avec la phénoxyméthylpénicilline (pénicilline V), d'où une activité antibactérienne accrue. Elle est active sur les bactéries à Gram positif ainsi que sur les bacilles anaérobies, les coques et les spirochètes à Gram négatif, et plus particulièrement :

- le bacille du charbon (Bacillus anthracis) ;
- le méningocoque (Neisseria meningitidis) ;
- le pneumocoque (Streptococcus pneumoniae) ;

- le tréponème pâle (Treponema pallidum) ;
- les streptocoques α- et β-hémolytiques ;
- les staphylocoques qui ne produisent pas de β-lactamase (environ 20 % des souches) ;
- le genre Corynebacterium ;
- le genre Clostridium ;
- le genre Borrelia ;
- le genre Leptospira ;
- le genre Bacteroides hormis l'espèce Bacteroides fragilis.

Le nombre de souches résistantes à la pénicilline G tend à s'accroître, notamment chez le gonocoque.

Ce médicament a été découvert en 1928 par Alexander Fleming à partir de Penicillium notatum et est à l'origine de la famille des pénicillines. La pénicilline G est de nos jours encore obtenue par fermentation de cette moisissure. Elle est administrée sous forme de sel de sodium ou de potassium, qui sont très solubles dans l'eau et permettent l'élaboration de solutions pour injections.

La pénicilline G injectée par voie intramusculaire se libère lentement en fournissant des taux plasmatiques constants. Une administration intraveineuse permet d'atteindre des taux plasmatiques plus élevés. Le taux de liaison aux protéines plasmatiques est de l'ordre de 50 %, la demi-vie d'élimination est de 30 à 40 minutes. Environ 90 % du volume injecté est excrété par voie urinaire. Lors d'une injection intraveineuse, le produit est éliminé tel quel à hauteur de 50 à 70 % tandis que 20 % supplémentaires sont éliminés sous forme de produits de dégradation inactifs.

On retrouve dans le liquide cérébrospinal jusqu'à 50 % de la concentration plasmatique de pénicilline G, tandis que des concentrations thérapeutiques sont atteintes dans la circulation fœtale et dans le liquide amniotique. Le lait maternel peut en contenir de 2 à 15 %.

Toutes ces pénicillines ont une activité identique contre les cocci à Gram positif et négatif, ainsi que contre quelques bacilles à Gram positif comme les Corynébactéries ou les Clostridium. Les bacilles à Gram négatif, naturellement résistants par imperméabilité, ne sont inhibés que par de très fortes concentrations qui ne peuvent pas être atteintes en thérapeutique. Les pénicillines G et V sont inactives sur les staphylocoques producteurs de pénicillinase.



Figure I.3.Les pénicillines G

I.7.1.1.1.a.la structure chimique de pénicilline

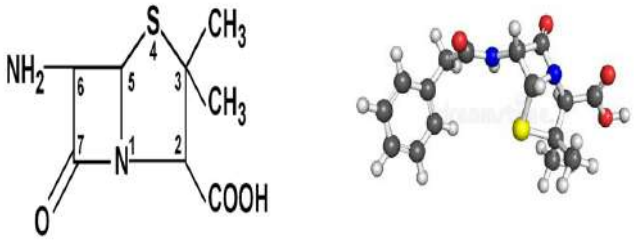


Figure I.4.Structure de la pénicilline G

I.7.1.1.1.b. Propriétés physico-chimiques

Propriétés chimiques	
Formule	$C_{16}H_{18}N_2O_4S$ [Isomères]
Masse molaire1	334,39 ± 0,021 g/mol C 57,47 %, H 5,43 %, N 8,38 %, O 19,14 %, S 9,59 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	**80 à 87 °C**

I.7.1.1.2. Pénicillines du groupe A(Amoxicilline)



Figure I.5.Pénicillines du groupe A(Amoxicilline)

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

L'amoxicilline est parfois utilisée en combinaison avec une autre molécule, l'acide clavulanique, un inhibiteur de la bêta-lactamase. Cette association a pour but de stopper l'inactivation de l'antibiotique (amoxicilline) par les bêta-lactamases, et ainsi de lui permettre d'être actif sur les germes résistants par production des bêta-lactamases à sérine active, pénicillinases plasmidiques (type TE), des pénicillinases chromosomiques et des céphalosporinases chromosomiques.

Il est utilisé dans le traitement de diverses maladies infectieuses, notamment celles des poumons, des bronches, du nez, de la gorge ou des oreilles, du sang, de l'appareil digestif ou urinaire, des voies génitales, des gencives et des dents. Il est également utilisé dans le cadre de l'éradication d'Helicobacter pylori (responsable d'ulcères gastro-duodénaux récidivants), dans la maladie de Lyme et dans la prévention de l'endocardite bactérienne.

I.7.1.1.2.A. La structure chimique de l'amoxicilline

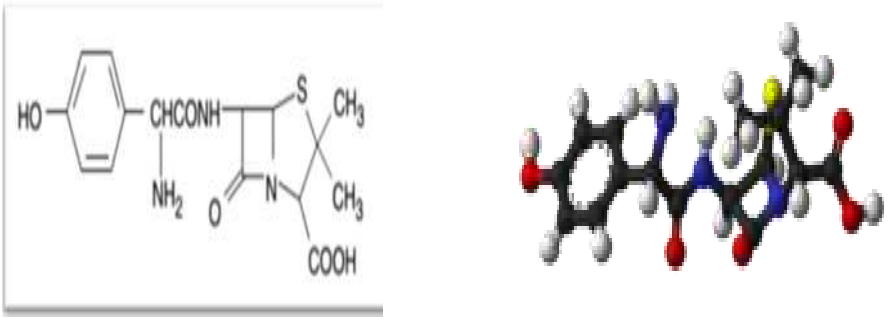


Figure I.6.La structure chimique de l'amoxicilline

I.7.1.1.2.B. La propriété physico-chimique de l'amoxicilline

Propriétés chimiques	
Formule	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$ [Isomères]
Masse molaire1	365,404 ± 0,021 g/mol C 52,59 %, H 5,24 %, N 11,5 %, O 21,89 %, S 8,78 %,
pKa	2,8
Propriétés physiques	
T° fusion	194 °C
Solubilité	3 430 mg L^{-1} eau à 25 °C
Masse volumique	g cm^{-3}
Pression de vapeur saturante	4,69 × 10^{-17} mmHg à 25 °C

I.8.Concentrations des antibiotiques dans les eaux usées

Les concentrations en antibiotiques dans les eaux usées urbaines sont fonction de la Consommation d'antibiotiques par les populations, du taux d'excrétion après métabolisme et de la persistance des molécules dans l'environnement. Dans les stations d'épuration urbaines,

les concentrations minimales en antibiotiques de la famille des macrolides varient de [0,07-0,45 µg/L], les concentrations médianes entre [0,11-0,63 µg/L] **[11].**

Les effluents des industries pharmaceutiques sont beaucoup plus concentrés. Ils peuvent atteindre jusqu'à 30 mg/L. Quant aux effluents hospitaliers, ils sont assez concentrés en antibiotiques. Il s'agit surtout de la famille fluoré-quinolones, dont la concentration peut atteindre 87µg/L et celles des macrolides est de 3,2 µg/L **[12]**.

Tableau I.4: Quelques antibiotiques présents dans les eaux usées [13].

Substance	Classe d'antibiotique	Concentration dans les eaux usées (µg/L)	Référence
Ciprofloxacine	Quinolone	<0.019	[Nakata et al., 2005]
Norfloxacine	Quinolone	<0.045	[Nakata et al., 2005]
Ofloxacin	Quinolone	0.100-0.204	[Nakata et al., 2005]
Lomefloxacin	Quinolone	<0.041	[Nakata et al., 2005]
Sulfaméthoxazole (Médecine humaine & vétérinaire)	Sulfonamide	0,90	[Heberer, 2002 a]
Tétracycline	Tétracycline	(>) 4,5	[Heberer, 2002 b]
Sulfaméthizole	Sulfonamide	0.023	[Focazioa et al., 2008]
Trimethoprim	Tétracycline	0.01	[Kolpin et al., 2004]

I.9.Risques et impact sur l'environnement

I.9.1.Les risques pour l'environnement

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance **[14].** Leur présence dans les milieux aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydro solubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie.

En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les Stations d'épurations (STEP).La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter

des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire.

I.9.2. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

La plupart des antibiotiques ont un Facteur de Bioconcentration (FBC) autour de «3» comme dans le cas de l'amoxicilline **[15].** D'après Levi (2006), l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des
Dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement (Levi, 2006).

Un autre problème qui doit faire l'objet d'une évaluation est la relation avec la présence de bactéries antibiorésistance. L'antibiorésistance s'explique par l'existence, chez les bactéries, de gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. Parmi les sources de transfert à l'homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs. La présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols. Ils agiraient de deux manières:

- En perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques
- En créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire crées dans le tube digestif des animaux traités **[16].**

I.9.3. Les risque pour l'homme

Des études récentes ont démontré que les effets sur la santé humaine sont possibles surtout pour les fœtus et les enfants **[17],** lorsqu'on considère l'effet combiné des mélanges des pharmaceutiques. Yargeau et ses collaborateurs ont démontré que l'exposition des cellules humaines à des produits de dégradation de l'ozonation de sulfaméthoxazole peut causer des changements de morphologie, indiquant ainsi la possibilité des effets sur la santé humaine par l'ingestion d'eau potable contaminée [**18].** Ternak **[19]** a aussi proposé une hypothèse d'après laquelle les traces des antibiotiques dans la nourriture et l'eau potable pourraient agir comme des promoteurs de la croissance et de l'obésité chez les humains, de façon similaire comme il est observé chez les animaux.

a. Nocivité directe

Un des risques pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés avec le risque d'altérer la flore intestinale normale ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistantes **[20].** Cette ingestion, qui concerne aussi les viandes, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques sont au contact cutané, intestinal et pulmonaire **[21**].

L'ingestion d'antibiotiques par l'eau du robinet est également possible puisqu'une étude italienne à montrer que la tyrosine y est présente à des teneurs de 0,6 à 1,7 µg/L **[22].**

b. Nocivité indirecte

Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques **[22].** Mais le risque le plus important, voir le danger principal de l'utilisation des antibiotiques dans l'alimentation des animaux provient de la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance à l'homme **[22**].Au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à Salmonella typhimurium DT104 **[22],** cette souche bactérienne provenant d'une viande de porc contaminée. Des observations similaires ont été faites pour les Campylobacters, même aux Etats-Unis, une augmentation des infections acquises à Campylobacter résistants aux antibiotiques s'est également observée **[23].** Il est souhaitable que des contrôles de la qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les substances médicamenteuses, essentiellement les antibiotiques, ne devrait pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

Conclusion

Ce chapitre nous présente de manière générale les médicaments, leur provenance, leur développement, ainsi que leur fabrication. Il nous renseigne également sur les effluents pharmaceutiques, plus particulièrement les effluents d'amoxicilline et de PNG qui font l'objet de notre étude.

Cette recherche nous permet de mieux comprendre l'origine des polluants contenus dans les effluents des industries pharmaceutiques, ainsi que leur nature. Ces connaissances vont nous aider à mieux cibler les méthodes de traitement et de récupération.

II.1.Matériaux adsorbants

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est couteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature. Dans les paragraphes suivants, il sera mis en relief certains de ces adsorbants naturels. Par ailleurs, la caractérisation d'un matériau est une étape nécessaire pour justifier son application dans le traitement des eaux ; elle permet d'expliquer les résultats obtenus et d'en déduire les raisons de l'efficacité de ce matériau voire du traitement d'adsorption employé. La caractérisation passe par l'identification d'un certain nombre de paramètres comme par exemple : la granulométrie qui donne l'uniformité et la perméabilité de l'adsorbant, la porosité, la surface spécifique, la composition chimique etc.…

II.1.1. Déchets de fruits et agricoles

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot et de pêche etc. pour l'élimination de l'eau de colorants et bien d'autres composés organiques et inorganiques toxiques. Par exemple, **Nasser et al 1996[24],** ont étudiés les fruits de palme pour l'élimination de colorant basique (BR18). La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir le : Remazol bleu R160 (BR 160), Ruby S2G (R S2G) et le Remazol rouge 5R (RR5) **Vieira et al, 2011[25].** Récemment **Cardoso et al, 2011[26]**, ont étudié l'élimination d'un colorant textile (remazol noir B) de l'eau par Araucaria angustifolia, une coquille de fruit de pin d'origine brésilienne. Quant à **Benaissa, 2012[27]**, il a travaillé sur l'adsorption de colorants sur la peau de grenade et d'orange. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économique. **Nawar et Doma, 1989[28]**, ont travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants textiles sur des coques de riz. La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène **(Xiuli et al, 2011) [29]. Sun et Xu, 1997[30]**, ont examiné l'efficacité du tournesol et ses tiges comme adsorbants pour deux colorants basiques (Bleu de méthylène et rouge direct) et deux colorants directs (Rouge Congo et bleu direct 71).

Orhan et Buyukgungor 1993[31], ont étudié les capacités d'adsorption de coquille d'écrou et de noix, déchets de thé et café et ont effectué une comparaison avec le charbon actif, ils ont montré que les capacités d'adsorption des produits contenant du tannin étaient légèrement inférieures a celles du charbon actif. **McKay et al, 1999[32]**, ont étudié l'adsorption de colorants cationique (bleu de safranine et bleu de méthylène) avec du coton, cheveux et charbon de riz. En fin**, Zhou et al, 2010[33]**, ont étudié l'élimination de colorant (rouge neutre) de l'eau en utilisant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très répandu en chine. Quelques autres sous-produits agricoles riches en tannin ont été examinés comme adsorbants a faible cout **(Djilani et al, 2012).**

II.1.2. Déchets industriels

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production on retrouve une infinité d'application possible. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies, et leurs combustion incontrôlée qui peut mener a un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures poly aromatiques (PAH) et phénol dans l'atmosphère (ENDS, 1990). **Lucchesi et Maschio, 1983[34]**, ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon. Récemment plusieurs travaux **[35]** ont été menés sur l'adsorption de divers colorants et phénols sur du charbon dérivé des caoutchoucs de pneu. Dans l'industrie avicole, **Banat et Al-Asheh, 2000[36]** ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol de l'eau. Les boues de traitement peuvent être réutilisées à des fins de nouveaux traitements ; par exemple la boue produite lors de la combustion de carburant liquide dans les usines d'engrais a été convertie en charbon peu couteux par **Srivastava et al, 1989**[**37**]. De même que la boue rouge qui est un déchet formé pendant la production d'alumine, elle peut avoir sa propre utilité malgré sa toxicité spécifique. Une usine de fabrication produit de grande quantité de boue rouge 1-2 tonnes par tonne d'alumine **(Akay et al, 1998) [38]**, **Lopez et al, 1998[39]**, ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux résiduaire. Récemment **Bhatnagar et al, 2011[40]** ont étudié l'efficacité de l'élimination de polluants sur la boue rouge, ils concluent que c'est un bon adsorbant pour différents types de colorants. Pour les industries du sucre, elles produisent un grande charge de polluante en termes de matières en suspension, matière organique, boue, cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau. Les cendres volantes sont un résidu inorganique avec une composition chimique comme suit : 40-50% (w/w) slice SiO2,

20-35 % (w/w) alumine Al2O3, 5-12 % (w/w) oxyde de fer FeO_3 et ils contiennent également 12-30% (w/w) de carbone et résidu non brulé **(Ferraiolo et al, 1990) [41]. McKay et al, 1997[42]**, a étudié l'adsorption de deux colorants acides (Rouge acide 114 et bleu acide 25) sur la moelle de bagasse, qui est un déchet significatif de l'industrie de sucre de canne. **Srivastava et al, 1995[43],** a travaillé sur l'adsorption de phénols. **Gupta et al, 2000[44] et Gupta et Ali, 2001 [45]** ont réussi à éliminer avec succès sur ces cendres volantes de bagasse, des colorants basiques Rhodamine B et Bleu de méthylène des eaux usées.

II.1.3. Déchets d'algues et de fruits de mer

Certaines algues comme les algues brunes présente des propriétés d'échange ionique significatif et cela est lié à leur contenu en polysaccharide. **Gupta et al, 2001[46**] ont employé des bactéries Aeromonas formicans pour l'élimination de la DCO des eaux usées de l'usine de fabrication de pâte a papier. **Rathinam et al, 2011[47]** ont étudié la biomasse d'algue comme précurseur d'activation du charbon. Des algues vertes ont été aussi employées dans l'élimination de Bleu de méthylène **(Lim et al, 2010) [48].** Un autre matériau (déchet) examiné pour sa nature absorbante est la chitine, qui semble être plus économique en tant qu'adsorbant à cause de son abondance dans la nature. La chitine est retrouvé dans les exosquelettes des crabes et d'autres arthropodes et aussi dans la paroi cellulaire de quelques champignons **(Berkeley, 1979 ; Roorer et al, 1993) [49]. Liu et al, 2010 [50],** ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination du Bleu de Méthylène.

II.2. Théorie d'adsorption

II.2.1. Généralité

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant **[51]**.

II.2.2. Les types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

A. L'Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

B.L'Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées **[52].**

II.2.3. Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption, les liaisons (composes-adsorbant) sont de deux types: Liaisons de fortes énergies (>80 kJ. mol^{-1}): liaisons ioniques et échanges de ligands. Liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol^{-1}) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes. Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingué:

- ✓ Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions
- ✓ Adsorption par liaison hydrogène.
- ✓ Adsorption par les forces de Van der Walls.
- ✓ Rétention hydrophobe **[53]**.

II.2.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires **[54].**

a) Facteurs liés à l'adsorbant

- ✓ La nature des groupements fonctionnels;
- ✓ La surface spécifique;
- ✓ La distribution des diamètres des pores;
- ✓ La masse de l'adsorbant.

b) Facteurs liés à l'adsorbat

- ✓ La solubilité de l'adsorbat;
- ✓ La polarité;
- ✓ La masse molaire;
- ✓ La taille des particules.

c) Facteurs liés aux conditions opératoires

- ✓ Le pH;
- ✓ La température du milieu ;
- ✓ La vitesse d'agitation du milieu réactionnel;
- ✓ La compétition entre les espèces présentes dans le milieu;
- ✓ Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant;
- ✓ La force ionique.

II.2.5.Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-15 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide **[55].**

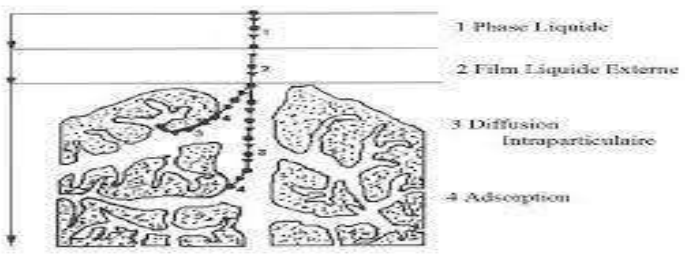


Figure II.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [56].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes **[57]:**

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.3.Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

Le tableau **(II.1)** résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de réalisation et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre certaines d'entre elles difficilement accessibles.

Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues.

Tableau II.1. Avantages et inconvénients des procédés chimiques

Procédés	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement	Production de boue importante ; faible

	simple	sélectivité vis-à-vis des pollutants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

II.4.Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich **[58].**

a) Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes:

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini d'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées). Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

La forme non linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par

$$qe = \frac{qm.b.Ce}{1+b.Ce} \qquad (II.1)$$

Avec :

$\mathbf{q_e}$: la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L).

$\mathbf{q_m}$: la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : la constante d'équilibre de Langmuir, liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme (**b.Ce**) peut être très inférieur à 1et il est alors négligé.

La relation de Langmuir devient :

$$\mathbf{q_e = (q_m.b.C_e)} \qquad \text{.(II-2)}$$

Des développements de l'équation de Langmuir ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées **[58,59]:**

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm} Ce + \frac{1}{qm.b} \qquad \text{(II.3)}$$

b) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est la suivante:

$$\mathbf{qe} = \mathbf{K_F}.\ Ce^{1/n} \qquad \text{(II.4)}$$

Où :

$\mathbf{q_e}$: la quantité d'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre.

$\mathbf{C_e}$: la concentration à l'équilibre mg/l).

$\mathbf{K_F}$**.** et $\mathbf{1/n}$: les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire **[60]:**

$$\mathbf{Ln\ qe = LnK_F + \frac{1}{n} LnCe} \qquad \text{(II.5)}$$

c) Isotherme d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est basée sur un principe cinétique en supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui impliqu une adsorption multicouche **[61]**.

$$\frac{qe}{qm} = \mathbf{KE.\ Ce.\ exp}\left(\frac{qe}{qm}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

Où :

$\mathbf{K_E}$ **:** Constante d'Elovich en (L/mg).

q_m : La capacité maximal d'Elovich (mg/g).

La linéarisation de l'équation d'Elovich conduit à l'équation [18]:

$$\mathbf{Ln\left(\frac{qe}{Ce}\right)=Ln(K_E.q_m)-\frac{qe}{qm}} \quad \textbf{(II.7)}$$

d) L'isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption et suggèrent qu'à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroit linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule **[62]**

$$\mathbf{qe= B\ ln(A\ ce)} \quad \text{(II.8)}$$

Linéarité sous la forme

$$\Theta = \frac{q_e}{qm} = \frac{RT}{bT}\mathbf{LnAt} + \frac{RT}{bT}\mathbf{LnC_e} \quad \text{(II.9)}$$

Où :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).

T : température (K).

b_t : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

Θ : Taux de recouvrement de la surface ($\Theta = \frac{q_e}{qm}$).

e) Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Elle est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie sur une surface hétérogène **[63,64]**.

$$\mathbf{q_e=q_m\ exp(-K_{DR}\ \varepsilon^2)} \quad \text{(II.10)}$$

$$\mathbf{Ln\ q_e=ln\ q_m-(K_{DR}\ \varepsilon^2)} \quad \text{(II.11)}$$

K_{DR} : constante de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich (mol^2/kJ^2) liée à l'énergie d'adsorption selon la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2BDR}} \quad \text{(II.12)}$$

La valeur de l'énergie **E** donne une indication sur le mécanisme d'adsorption :

-Pour les valeurs de **E** comprises entre **8** et **16** KJ.mol^{-1} : il s'agit d'une chimisorption par échange d'ions.

- Pour **E< 8** KJ.mol^{-1} : Il s'agit d'un processus physique.

Le potentiel de Polanyi est donné par la relation :

$$\varepsilon = R\ T\ \ln\left(1+\frac{1}{Ce}\right) \qquad \text{(II.13)}$$

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T: temperature absolue (K).

Le tracé de la courbe ln q_e vs ε^2 permet de déterminer q_m et E.

II.5. Travaux antérieurs sur l'adsorption de la pénicilline G et d'amoxicilline

II.5.1. Adsorption de la pénicilline G

- **H. Nourmoradi et al (2019) [65]** ont d'étudié la possibilité d'utiliser la montmorillonite modifiée au bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (HDTMA-Mt) comme adsorbant peu coûteux et approprié pour l'élimination de la pénicilline G des solutions aqueuses. Les expériences ont été réalisés en batch. Les effets de différents variables (la charge de surfactant sur l'argile, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration de l'adsorbat et la température) ont été étudiés. Les propriétés de surface de l'argile ont été évaluées en utilisant la DRX et l'analyse FTIR. Diverses isothermes (Langmuir et Freundlich) et cinétiques (PS1, PS2 et modèles de diffusion intra-particulaire) de l'adsorption ont été étudiées pour l'évaluation des données. Les résultats ont indiqué que la capacité de sorption de l'argile modifiée était de 88,5 mg.g^{-1} sur un temps de contact de 60 min à pH=9. Le modèle de PS2 (R2= 0,999) et l'isotherme de Freundlich (R2= 0,915) correspondaient le mieux au données expérimentales de la pénicilline G par l'adsorbant. Les valeurs négatives de ΔG° à une température plus élevée et la valeur positive de ΔH° ont montré une sorption endothermique et spontanée du médicament par l'argile.

  L'argile modifiée peut être considérée comme un sorbant bon marché et respectueux de l'environnement pour l'élimination de la pénicilline G de l'eau et des eaux usées.

- **J.A.Muthanna (2017) [66] ont étudié** l'adsorption des antibiotiques : les tétracyclines , les quinolones et les pénicillines par un charbon actif a examinée. Selon les données collectées, des capacités d'adsorption maximales de 1340.8, 638.6 et 570.4 $mg.g^{-1}$ ont été rapportées pour les tétracyclines, les quinolones et les pénicillines, respectivement. Les valeurs de n pour l'isotherme de Freundlich étaient inférieures à l'unité, ce qui suggère que l'adsorption était non linéaire et favorable. La cinétique d'adsorption a suivi de près le modèle du PS2 et l'analyse utilisant le modèle de Weber-Morris a révélé que la diffusion intra-particule n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse. L'adsorption par le charbon actif a démontré des performances supérieures pour tous les médicaments sélectionnés, constituant ainsi une technologie efficace pour le traitement de ces polluants.

- **D. Balarak et al (2016) [67]** Cette étude a examiné la capacité de lentilles d'eau séchées (Lemna minor) à éliminer la pénicilline G soluble d'une solution aqueuse. Des expériences en batch ont été menées pour étudier les effets du pH, du temps de contact, de la concentration initiale de pénicilline G, de la dose de la biomasse et de la température. La capacité d'adsorption maximale de la lentille d'eau était de 36,18$mg.g^{-1}$ et 94,6% de la pénicilline G a été éliminée. Les équilibres d'adsorption ont été analysés par des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et BET. Il a été constaté que les données correspondaient mieux à l'isotherme de Langmuir. Des expériences cinétiques en batch ont montré que l'adsorption suivait un modèle cinétique de PS2 avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. La capacité d'adsorption de la pénicilline G a augmenté de 31,11 à 41,82 $mg.g^{-1}$ avec l'augmentation de la température de 20 à 50°C, indiquant que le processus est endothermique.

- **Z.Aksu,Ö.Tunç (2005)[68]** La biosorption/adsorption de la pénicilline G sur : Rhizopus arrhizus (champignon) séché et la boue activée comme substitut du charbon actif en poudre a été étudiée dans un système discontinu. La solution aqueuse a été examinée en considérant la décomposition de la pénicilline G en fonction du pH, de la température et de la concentration initiale. La décomposition de la pénicilline G dépendait fortement du pH et de la température de la phase aqueuse. La capacité d'absorption de la pénicilline G a été déterminée à 330,0 $mg.g^{-1}$ pour les boues activées, 459,0 $mg.g^{-1}$ pour R. arrhizus et 375,0 $mg.g^{-1}$pour le charbon actif à pH=6 et à 35°C. L'adéquation des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson et Koble – Corrigan aux données d'équilibre a également été étudiée à différentes températures pour les trois sorbants. Pour tous les

systèmes de pénicilline G-sorbant, la cinétique d'adsorption a suivi un modèle cinétique de PS2 et de type saturation plutôt qu'un modèle cinétique de PS1 à toutes les températures étudiées. L'énergie d'activation de l'adsorption a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius en utilisant des constantes cinétiques de type saturation pour chaque système sorbate-sorbant. En utilisant les coefficients d'équilibre thermodynamique obtenus à différentes températures, les constantes thermodynamiques de chaque processus de sorption (**$\Delta G°$**, **$\Delta H°$** et **$\Delta S°$**) ont également été évaluées.

II.5.2.Adsorption du l'amoxicilline

- **L. Limousy et al (2017) [69]** a préparé le charbon actif par activation chimique des noyaux d'olive par l'acide phosphorique. Le CAC a été caractérisé à l'aide de diverses techniques analytiques et évalué pour l'élimination de l'amoxicilline des solutions aqueuses dans différentes conditions de fonctionnement (concentration initiale, 12,5–100 $mg.L^{-1}$, température 20–25 ° C, temps de contact, 0–7000 min). La caractérisation du CA a indiqué qu'il s'agit d'un carbone microporeux ayant une surface spécifique de 1174 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0,46 $cm^3.g^{-1}$ et contenant des fonctions essentiellement acides. Les tests d'adsorption ont indiqué que 93% d'amoxicilline ont été éliminés à 20 °C pour une concentration initiale de 25 $mg.L^{-1}$. De plus, il a été constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et la température. L'étude cinétique a montré que la corrélation la plus élevée a été obtenue pour le modèle cinétique de PS2, ce qui confirme que le processus d'adsorption de l'amoxicilline est principalement la chimisorption. L'analyse des données d'équilibre a montré que les modèles Sips et Langmuir correspondaient bien aux données expérimentales avec des capacités d'adsorption maximales de 67,7 et 57 $mg.g^{-1}$, respectivement, à 25 °C M.

- **Andrea Espina de Franco et al (2017) [70]** a étudié l'adsorption de l'antibiotique amoxicilline sur un charbon actif a été étudiée. Des expériences d'adsorption en batch ont été développées afin de déterminer le temps d'équilibre et le modèle d'isotherme. Les modèles de PS1, PS2 et de diffusion intra-particulaire ont été appliqués aux données expérimentales pour déterminer la cinétique d'adsorption. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit le processus d'adsorption avec un R2 d'environ 0,99. L'isotherme d'adsorption obtenue a été mieux ajustée par le modèle Sips par rapport aux modèles de Langmuir et Freundlich. L'adsorption de l'amoxicilline a été également étudiée en mode dynamique. Les effets de la concentration d'amoxicilline à l'entrée (20–100 $mg.L^{-1}$), du

débit d'alimentation (3–5 $mL.min^{-1}$) et de la quantité du CA (0,5–1,0g) sur l'adsorption en lit fixe ont été déterminés par deux plan d'expérimentation factorielle de niveau. Les temps de percée (C/C_0 = 0,05) et de saturation (C/C_0 = 0,95) étaient plus élevés à des doses d'adsorbant plus élevées et à des débits inférieurs. L'augmentation de la concentration initiale d'amoxicilline a augmenté la percée mais a diminué les temps de saturation. Le volume d'effluent traité par gramme de CA était plus élevé à des concentrations initiales et un dosage d'adsorbant inférieurs. L'utilisation du lit fractionnaire (FBU) a augmenté avec un débit et une concentration d'amoxicilline plus élevée et une quantité plus faible de CA. Le modèle de Yan a mieux ajusté les données expérimentales des courbes de percée par rapport aux modèles de Thomas et Bohart-Adams.

- **H.R. Pouretedal et al (2014) [71]** montre l'applicabilité des nanoparticules de carbone fabriquées à partir de bois de vigne comme adsorbant peu coûteux pour l'élimination de l'amoxicilline, de la céphalexine, de la tétracycline et de la pénicilline G des solutions aqueuses. L'activation des nanoparticules de carbone a été étudiée par des solutions aqueuses de NaOH, KOH, $ZnCl_2$, NaCl et HNO_3. La Spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons X (DRX), les méthodes BET et BJH et la microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour caractériser les matériaux étudiés. L'élimination des antibiotiques d'échantillons aqueux a été réalisée en utilisant une méthode modulaire. Les paramètres optimisés de pH= 2, une quantité d'adsorbant de 0,4 $g.L^{-1}$, une concentration de solution antibiotique de 20 mgL^{-1}, un temps de contact de 8h et une température de 45°C ont été obtenus de manière modulaire. Les études cinétiques ont confirmé que l'adsorption suivait une cinétique de réaction de PS2. Les études thermodynamiques ont révélé que le processus était spontané et endothermique. La réutilisabilité du sorbant a été obtenue en utilisant une solution de NaOH (5 p/p%) et un temps de récupération de 4h. L'efficacité d'élimination (R *%)* des polluants a montré que le NaOH peut être utilisé comme un activateur efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement (R % = 74–88).

Conclusion

D’après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l’adsorption solide- liquide reste l’une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles. Cette caractéristique a encore été renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies, et qui ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques d’origine agricole, industrielle ou aquatique, à être utilisés comme adsorbants et aussi être des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

III.1.Introduction

Dans le but d'utiliser les tiges de palmiers dans l'adsorption des antibiotiques (amoxicilline, PNG), divers échantillon de tiges de datte ont été préparés par activation chimique et physique.

Pour ce faire une caractérisation physico-chimique des tiges de dattes à savoir le pH, la conductivité, la granulométrie, le taux d'humidité et le taux de cendre.

Par la suite L'étude de biosorption des deux antibiotique sur les tiges de dattes, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux d'élimination des antibiotiques a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la masse d'adsorbant la concentration des antibiotique et la température).

Enfin nous examinons le pouvoir adsorbant des différents échantillons activées sur les antibiotiques étudié.

III.1.Matériels et produits

III.1.1.Produits et solution utilisée

1- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1N).

2- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N).

3-Solution d'acide sulfurique (H2SO4 1N).

4- bicarbonate de sodium (NaHCO 31%).

5-L'eau distillée.

6- les antibiotiques:

-Amoxicilline.

-Pénicilline G.

III.1.2. Matériels

1-Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).

2-Spectrophotomètre FTIR-8400.

3- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).

4- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, ...).

5-Agitateur magnétique et plaque chauffante.

6-Thermomètre.

7-Balance de précision, de marque (LAC 114, précision 0.1 mg).

8-Papier pH.

9-Etuve.

10- Tamiseuse, Portoirs.

11-Broyeur.

12- Chronomètre

III.2.1.Préparation des tiges de palmier

Nous avons utilisé une biomasse morte issu d'une industrie agroalimentaire formées des grains et des autres particules broyés au cours du procédé de production. Cette biomasse a subi des prétraitements avant son utilisation dans l'adsorption. Les étapes suivi pour la préparation du notre support d'adsorption sont illustrées sur la figure (III.1).

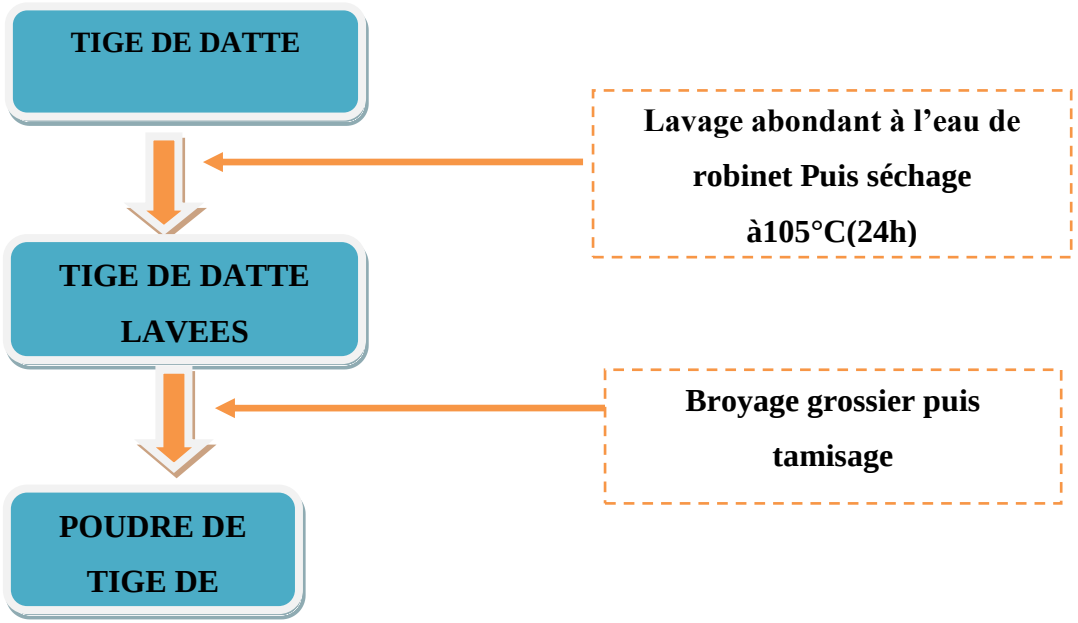


Figure III.1. Etapes de préparation de la biomasse



Figure III.2.Les tiges de dattes après lavage et séchage.

III.2.2.Préparation de la poudre des tiges

Afin d'obtenir la poudre de tiges de dattes, une quantité importante de cette substance a été moulue par mortier, donnant des grains de petite taille.



Figure III.3.Broyage au mortier.



Figure III.4.La poudre de TD

III.3.Etude granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution statistique des tailles d'une collection d'éléments finis de matière naturelle ou fractionnée. L'analyse granulométrique est l'ensemble des opérations permettant de déterminer la distribution des tailles des éléments composant la collection. Une fois la biomasse séché et broyés, elle subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de type (RETSCH) et de différentes ouvertures de maille (45 μm à 4 mm).



FigureIII.5.Tamiseuse de type RETSCH



Figue.III.6. Les tiges de datte en poudre obtenue après tamisage

La biomasse obtenue est conservée dans des flacons fermés hermétiquement pour les utilisés comme matière première dans ce travail.

III.4.Caractérisation physico-chimique de la biomasse utilisée

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurelles d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, désorption, échange ou autres. Dans ce but, les tiges de palmiers, ont été caractérisées en utilisant différents paramètres de caractérisation avec différentes techniques analytiques brièvement décrites ci-dessous**:**

III.4.1Mesure PH

Le pH est mesuré avec un pH- mètre dans le filtrat de 0.3 g de tiges de palmiers mis en contact avec 30 mL d'eau distillée préalablement agitées pendant 16 heures.



Figure III.7.pH - mètre.

III.4.2.Mesure de conductivité

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. On mélange 0.3g d'adsorbant activé avec 30 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.



Figure III.8.Conductimètre

III.4.3.Taux d'humidité

L'humidité est la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'air ou dans une substance (linge, pain, produit chimique, humidité du bois...).

Peser une masse de 5 g d'adsorbant puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 24 heures à une température de 105°C, l'échantillon séché est pesé. La teneur en eau exprimée en calculant l'humidité par la formule suivante:

$$H\ (\%) = \frac{M0-M1}{M0} .100 \qquad \text{(III.1)}$$

M_0: masse d'adsorbant avant séchage(g) ;

M_1: masse d'adsorbant après séchage(g).



Figure III.9.Dessiccateur.

III.4.4.Taux de cendre

Le taux de cendre brute ou matières minérales (MM) a été obtenu par calcination à 550 °C pendant 2h. Tous les résultats ont été exprimés en pourcentage du produit sec

$$Tc = \frac{m_{résidu}}{m_i} \times 100 \qquad \text{(III.2)}$$



Figure III.10.Four à moufle (550°C).



Figure III.11.Poudre calciné.

III.4.5.Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau a été déterminée en mettant en contact 0.3g de matériau (0.250mm) avec de l'eau distillée. La suspension a été agitée pendant 16 heures à 4°C au moyen d'un agitateur magnétique. Filtré pendant deux heures, le matériau a été pesé avant et après séchage à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La CRE est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant sec.

$$\mathbf{T= \frac{m_f}{m_i} \times 100} \qquad \textbf{(III.3)}$$

III.5.Activation des matériaux

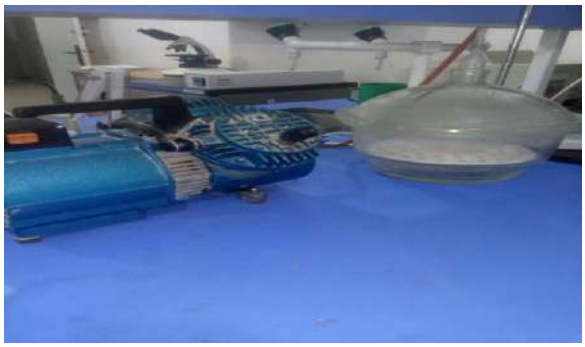
Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des traitements et des activations thermiques et chimiques.

III.5.1.Traitement thermique (Calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des deux supports préparés au laboratoire à partir de la calcination de produit qui est les tiges des dattes. Après un lavage préliminaire, ce déchet a été calciné à 500°C, avec exclusion d'air dans un four électrique pendant 1heure. Le produit obtenu a été broyé dans un broyeur) et tamisés dans un tamiseur pour obtenir à la fin des supports composés de particules dont le diamètre est 0.250mm. Ce dernier a été conservé dans un dessiccateur, prêts à être utilisés.



Figure III.12.four à moffle 500°C



FigureIII.13.dessicateur



Figure III.14. Poudre calciné

III.5.2.Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 5 grammes de support considéré sont mélangés avec 50 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures.

Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (1%) pendant une nuit afin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant.

Pendant l'élimination des ions métalliques par l'adsorbant, une partie de ces derniers est échangée avec les groupements fonctionnels carboxyliques sur la surface de l'adsorbant selon la réaction suivante:

$$Mn+ + n\ (–COOH) \leftrightarrow (–COO)_n\ M + n\ H^+ \qquad \text{(III.4)}$$

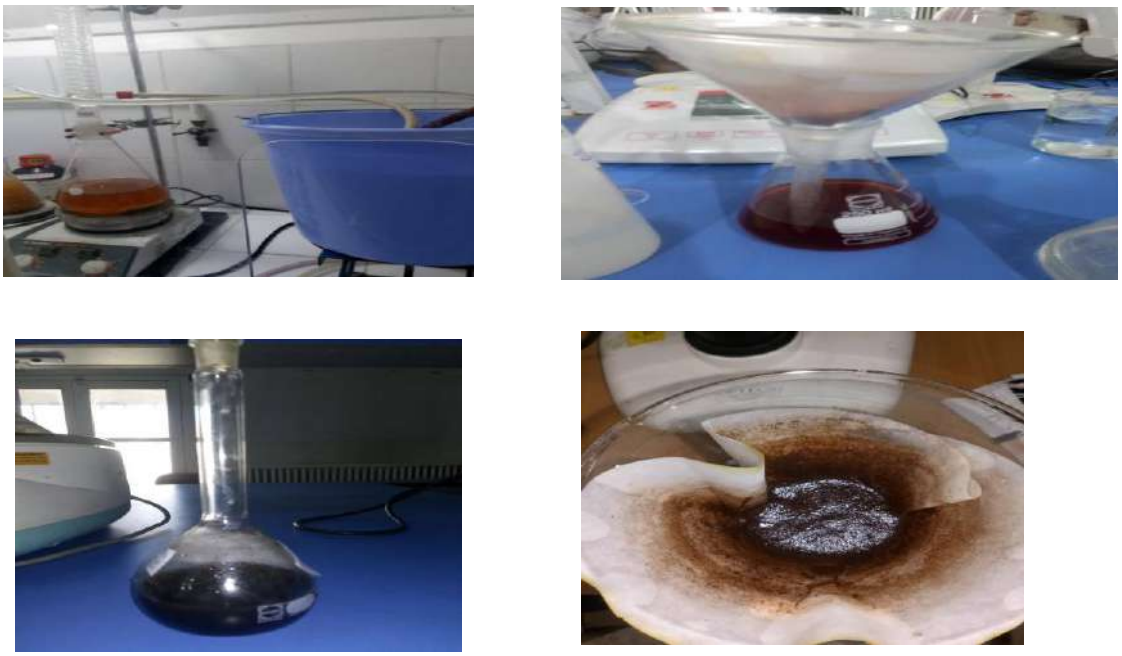


Figure III.15.Les étapes de Traitement par l'acide sulfurique



Figure III.16.Poudre activé par l'acide sulfurique.

III.5.3.Traitement avec de la soude caustique

Le traitement par de la soude caustique, consiste à mélanger une certaine quantité du support considéré avec un certain volume de la soude caustique (NaOH) 0.1M (voir réaction **(III.3)**, donnant un rapport poids/volume de 1/5, qui est laissé au repos pendant 24 heures, avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH neutre). Le support a été séché dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, broyé et

tamisé comme mentionné auparavant pour obtenir à la fin un support dont le diamètre des grains est 0.250mm. Le mécanisme de la réaction est représenté par la figure **(III.3)** ci-dessous.

$$\mathbf{R\text{-}COO\text{-}CH_3 + NaOH \leftrightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + CH_3OH} \qquad \mathbf{(III.5)}$$

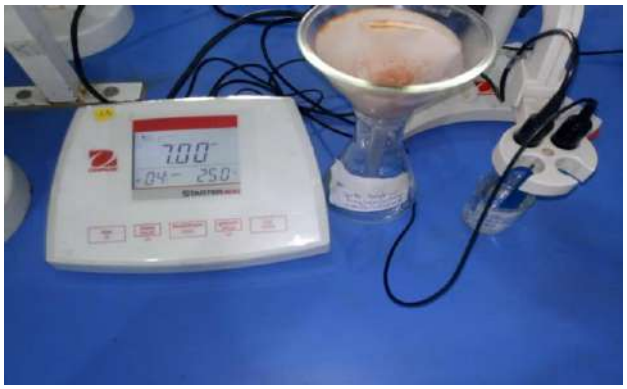


Figure III.17. Lavage jusqu'à l'obtention de la neutralité



Figure III.18.Poudre activé avec la soude caustique

III.5.4.Traitement avec le Méthanol (Estérification)

Le traitement par le méthanol (estérification), consiste à mélanger 9g du support considéré avec 633ml de méthanol pur (99.9%), avec ajout de 5.4ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est ensuite chauffé à 60°C pendant 48 heures, suivi d'un lavage du support estérifié un nombre de fois avec l'eau distillée, puis séché à une température de 50-

60°C, jusqu'au poids constant. La réaction générale du traitement est représentée par la réaction **(III.4)** ci-dessous :

$$RCOOH + CH_3OH \xrightarrow{H+} RCOOCH_3 + H_2O \qquad \textbf{(III.6)}$$



Figure III.19.Poudre traité par le Méthanol

III.5.5.Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)

A la température ambiante de 20 ± 2 °C, une masse de 9g de support est mélangé avec 180 ml de formaldéhyde (HCOH) et 360ml d'acide acétique (CH_3COOH).

Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C, jusqu'au poids constant. Le schéma général de la réaction de ce traitement est représenté comme suit:

$$RNH_2 + 2HCHO + 2HCOOH \rightarrow RN(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad \textbf{(III.7)}$$



Figure III.20.Montage de refroidissement



Figure III.21.Poudre activé par formaldéhyde

III.5.6.Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation)

Ce traitement consiste à mélanger d'une masse de 12 g de l'adsorbant avec 64 ml en volume de l'anhydride acétique, suivi d'un chauffage en continu à 80°C pendant 10 heures, pour subir au préalable un lavage avec de l'eau distillée, puis filtré et séché à une température entre 50-60°C. Le schéma réactionnel général est représenté par les deux réactions **(III.6)** et **(III.7)** suivantes [1..]:

$$RNH_2 + CH_3COOH \rightarrow RNHCOCH_3 + H_2O \qquad \textbf{(III.8)}$$

$$RCH_2OH + CH_3COOH \rightarrow RCH_2OCOCH_3 + H_2O \qquad \text{(III.9)}$$



Figure III.22.Agitation de mélange



Figure III.23.Poudre activé avec l'anhydride acétique

III.6.Caractérisation structural par spectroscopie infrarouge(FTIR)

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des solides car elle permet une analyse qualitative des principaux groupes fonctionnels ; on fait l'analyse (IRTF) dans la pareille de type (SHIMADZU. FTIR-8400).



Figure III.24. Spectrophotomètre FTIR-8400.

III.7.Analyse spectroscopique UV/Visible

III.7.1.Préparation des solutions pour spectromètre

La solution mère de chaque antibiotique (Amoxicilline, PNG) (10 mg/l) a été préparée par dissolution de 10 mg de poudre dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des trois colorants ont été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 0.5 mg/l jusqu'à 10 mg/l. La solution mère de métal (chlorure de cobalt) (100g/l) à été préparé par dissolution de 100g de poudre dans 1L d'eau distillées. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage de métal a été établie pour les différentes concentrations de solution fille allant de 0.5g/l jusqu'à 4g/l.



Figure III.25.Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

III.7.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des antibiotiques par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible d'antibiotique c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λ max) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration**.** Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les deux antibiotiques sont respectivement, **283 nm** pour l'amoxicilline et **283 nm** pour le PNG**.**



Figure III.26.Spectre UV/Visible d'amoxicilline

III.7.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, des solutions de différents polluants ont été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations allant de 0.5mg/l a 6 mg/l. les courbes d'étalonnage sont illustrés sur les figures **III.27, III.28.**

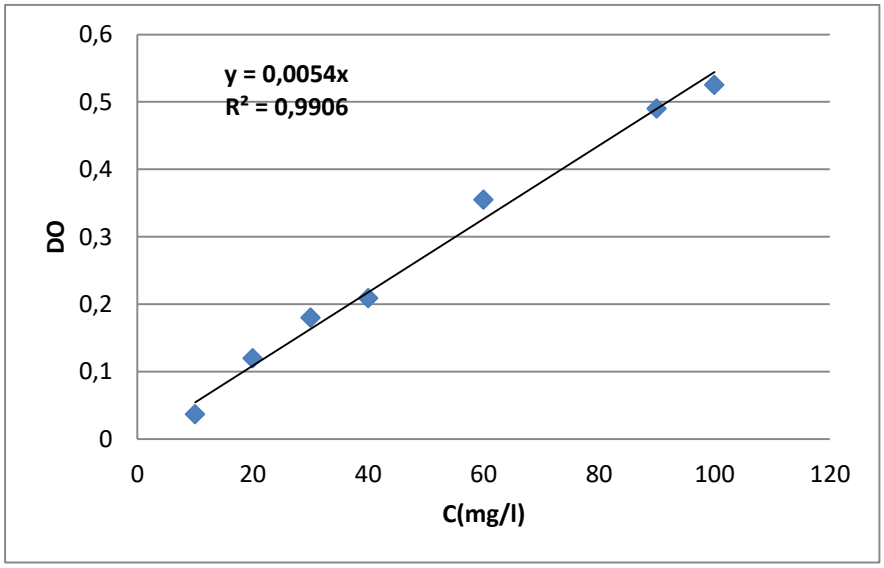


Figure III.27. Courbe d'étalonnage d'amoxicilline à λ max

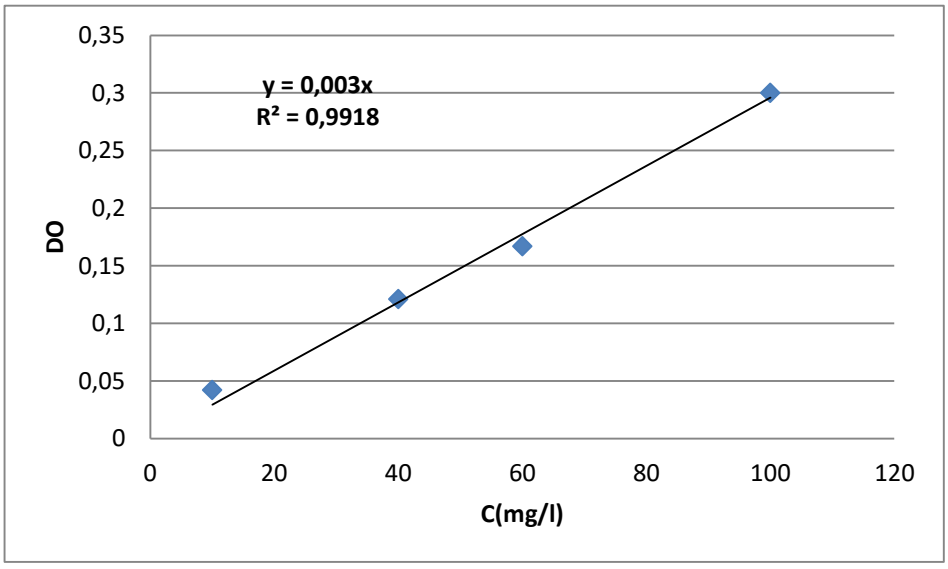


Figure III.28. Courbe d'étalonnage de PNG à λ max

III.8.Résultat et discussion

III.8.1.Caractérisation physico-chimique de la poudre de tiges des dattes

Pour mieux comprendre les résultats des tests d'adsorption, Les résultats des mesures des paramètres les plus pertinents ont été recueillis dans la caractérisation du Lignocellulosique sont Recueilli dans le tableau **(III.1):**

Tableau III.1 Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.

Paramètres	Valeurs
Le diamètre équivalent (mm)	**0.250**
Taux d'humidité H%	**7.8**
Conductivité électrique(µs/cm^{1})	**662.8**
pH	**6.93**
Taux de cendre (%)	**8**
Capacité de rétention en eau(%)	**60**
Gonflement(%)	**69.75**

III.8.2.Caractérisation FTIR des tiges de datte

Les spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) des tiges de datte brute et activée sont présentés sur la figure ci-dessous.

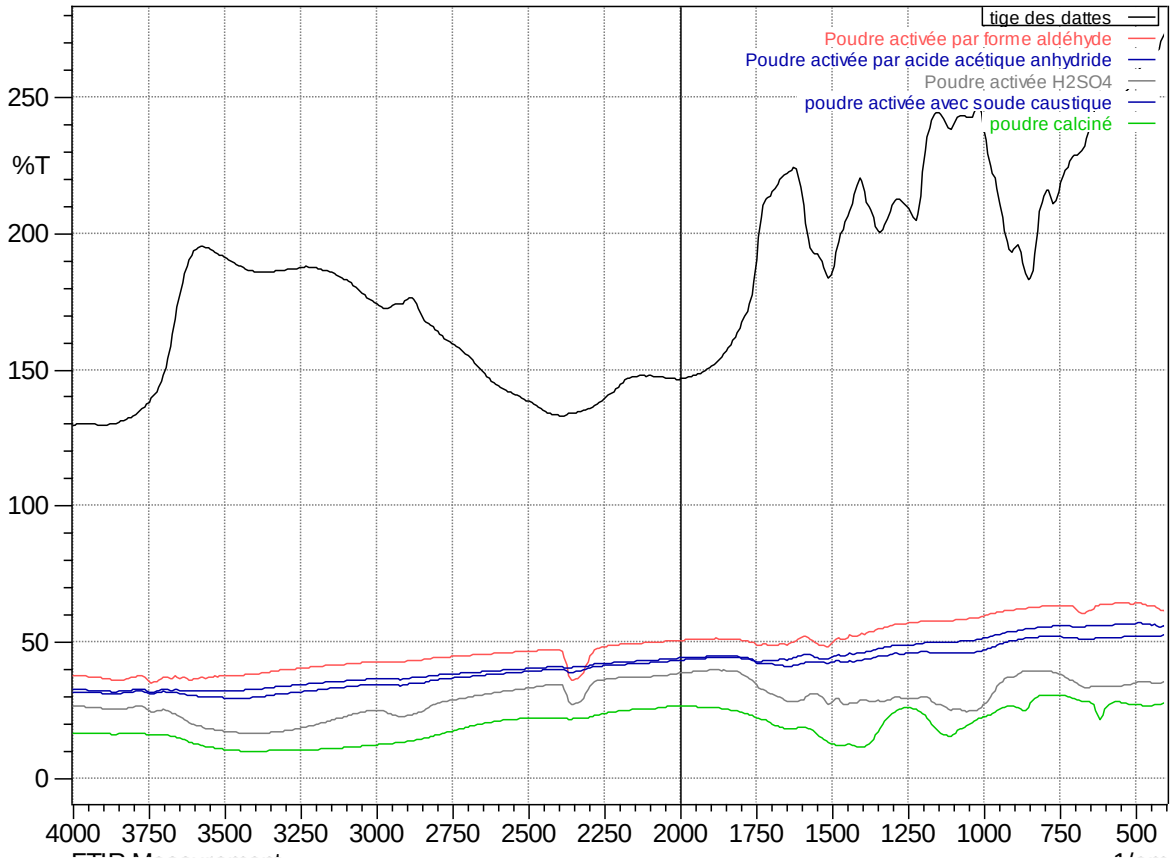


Figure III.29.Spectre FTIR des tiges de datte brute et activées

Les spectres FTIR obtenus montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les tiges des dattes brute et activées, les principaux pics caractéristiques sont illustrer dans le tableau

Tableau III.2.Attributions des bandes IR pour les TD brute et activées

	Liaison correspondante	**Nature**	**Longueur d'onde (cm^{-1})**
TD brute	O-H alcool lié	Élongation	3327.96
	C-H	Élongation	2850.25 - 2996.17
	C=O	Élongation	1731.58
	C=C aromatiques	Élongation	1595.80
	C-O-C du cycle pyranose C-O des groupements alcool primaire (-CH2-OH)	Élongation déformation	1030.01

III.8.3.Biosorption des antibiotiques sur la poudre des tiges des dattes

III.8.3.1.Effet de temps de contact

Une quantité de 0.1g de TD en poudre était pesez ajouté à 50 ml de solution métallique (Amoxicilline ou du PNG) de concentration de 10g/l. L'adsorption est faite au pH et à la température naturelle. La détermination du taux d'élimination a été réalisée par la mesure de l'absorbance chaque 5 min à l'aide d'un spectrophotomètre, la figure (IV.11) montre la variation de taux de décontamination en fonction du temps.

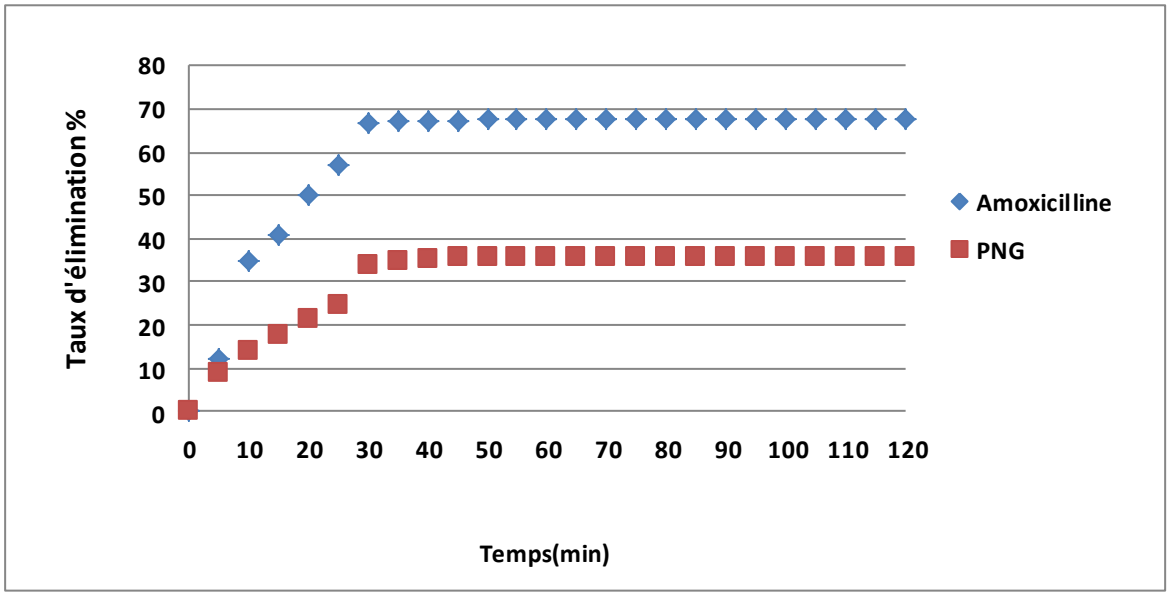


Figure III.30.Effet de temps sur l'adsorption d'amoxicilline sur les tiges de dattes. (C_0 =20mg/L, m= 0.1g).

D'après les résultats montrés sur la figure **III.30**, on constate quelle rendement de la l'adsorption des solutions antibiotique augmente en fonction du temps pour les deux antibiotiques jusqu'à qu'il atteint une valeur de 67.89 % pour l'amoxicilline, et 70.7% pourle PNG après une durée de contact de 60 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.8.3.2.Effet du PH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des métaux sur la TD nous avons suivi l'effet du pH sur le taux d'élimination pour une concentration initiale de 20mg/l, un temps de contact de 30 min, une masse de 0.1g et un volume initiale de 100 ml, l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C Le pH initial des solutions est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N).

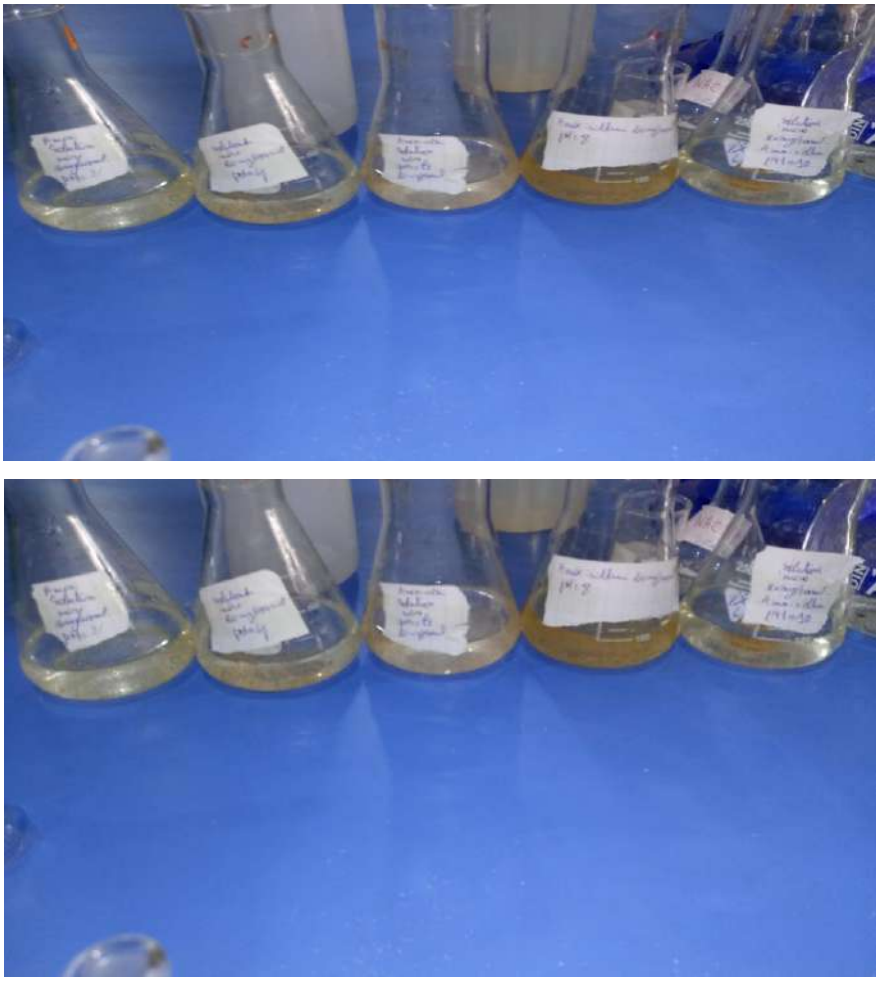


Figure III.31. Les différents pH de TD

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement d'élimination d'amoxicilline et PNG nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure **(III.32)** et **(III.33).**

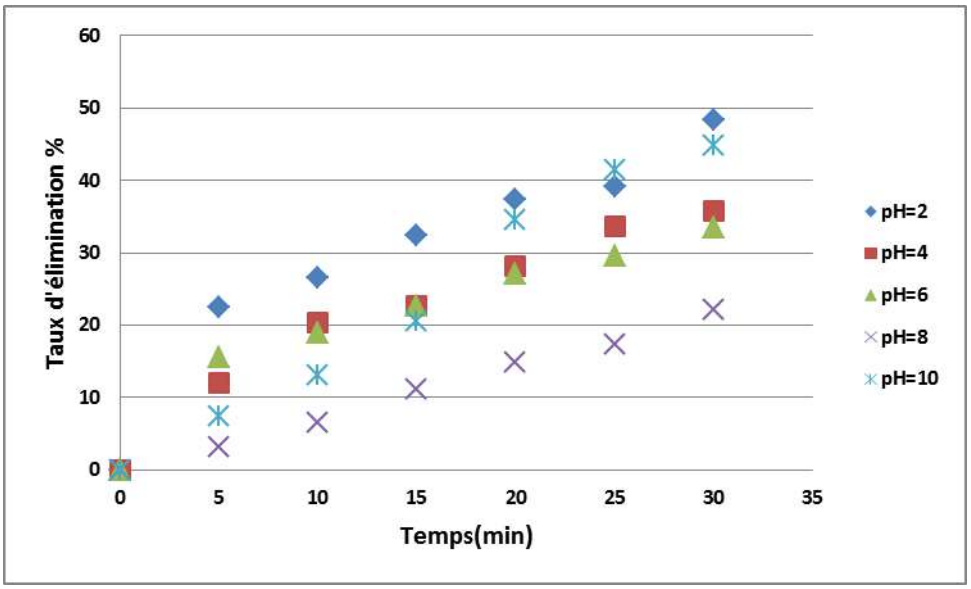


Figure III.32.Effet du pH initial sur l'adsorption d'amoxicilline sur les tiges de dattes (C_0 =20mg/L, m= 0.1g).

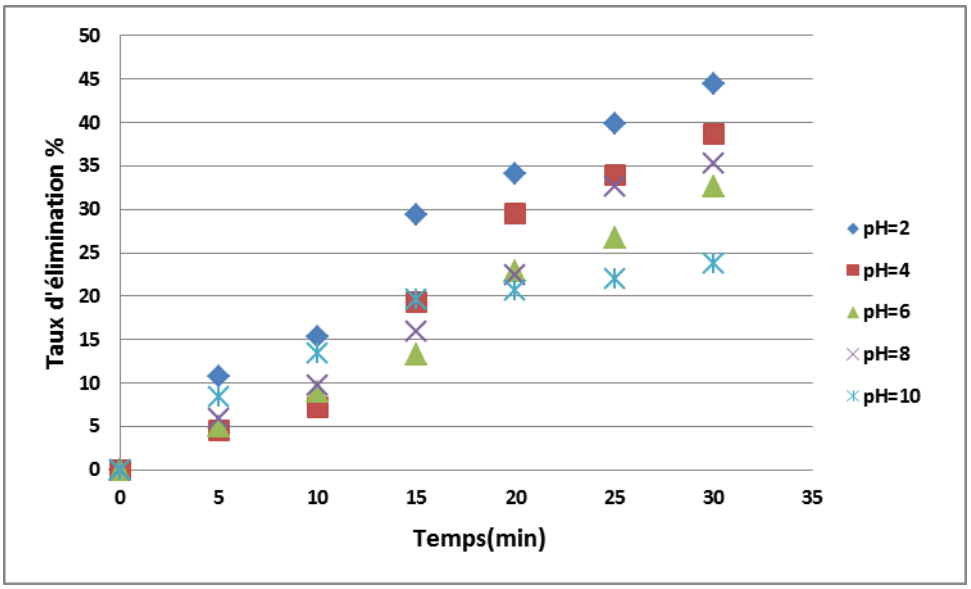


Figure III.33 .Effet du pH initial sur l'adsorption de PNG sur les tiges de dattes. (C_0 =20mg/L, m= 0.1g)

l'issue des figures ci-dessus, on remarque qu'on à une diminution du taux d'élimination des antibiotiques pour les pH acide et basiques par rapport au pH naturel des solution, neamoin des taux d'élimination plus grands ont été observés pour les pH acides pour les deux antibiotique .Les taux de décoloration les plus élevés sont obtenus vers les pH=2 et qui sont de l'ordre de 48.36 % pour l'amoxicciline et de 44.41 % pour la PNG.

III.8.3.3.Effet de la masse des TD

Dans cette étude nous avons préparés des TD de différentes masses allant de 0.5g à 2.5g. L'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination a été étudié pour des concentrations initiales de 10mg/L, un temps de contact de 30 min, un volume initiale de 100ml température ambiante et au pH naturel de solution. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous.

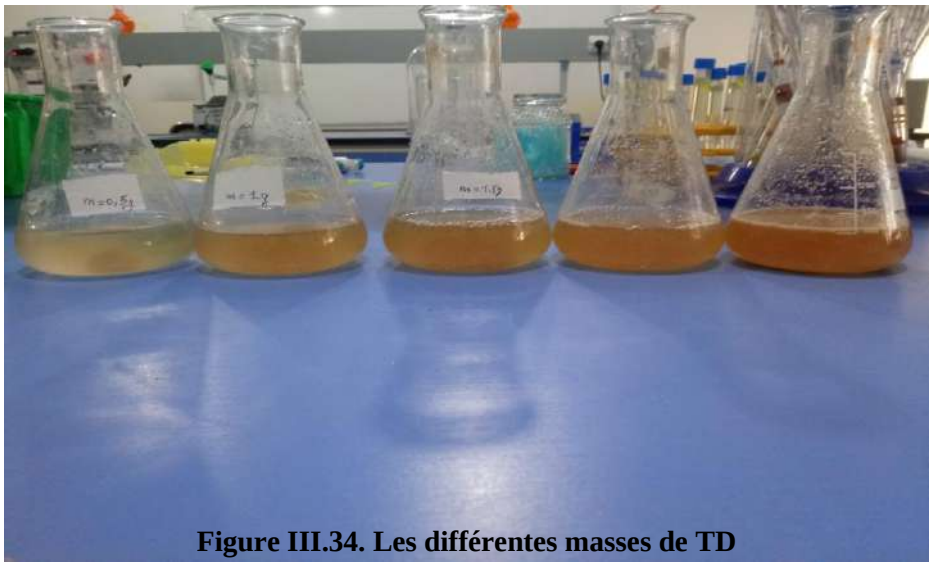


Figure III.34. Les différentes masses de TD

Les courbes représentants le taux d'élimination des antibiotiques en fonction des masses en biosorbant sont illustrés sur les figures (III.38) et (III.39)

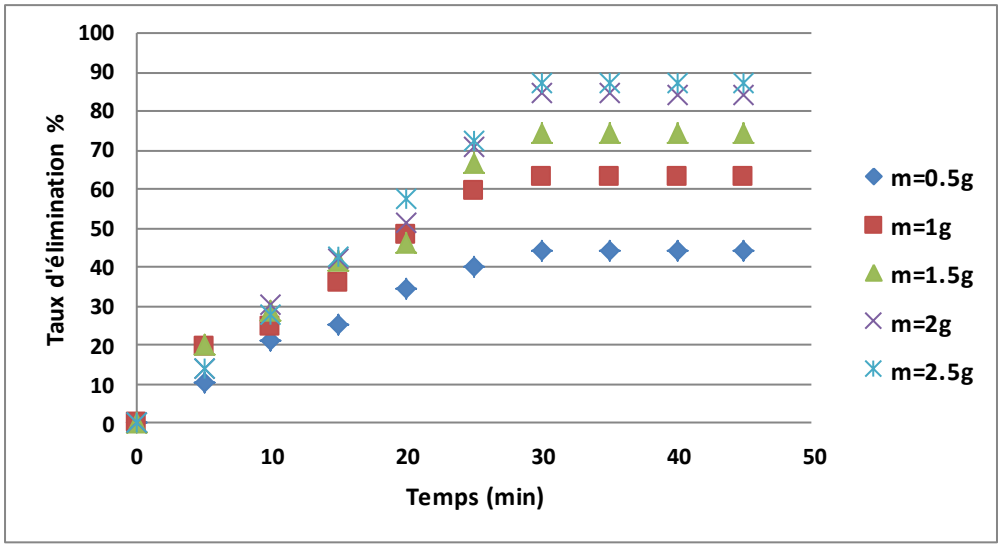


Figure III.35.Effet des masses sur l'adsorption d'amoxicilline sur TD .
(C_0 = 10g/L, T=23.5°C, pH initial=6.94)

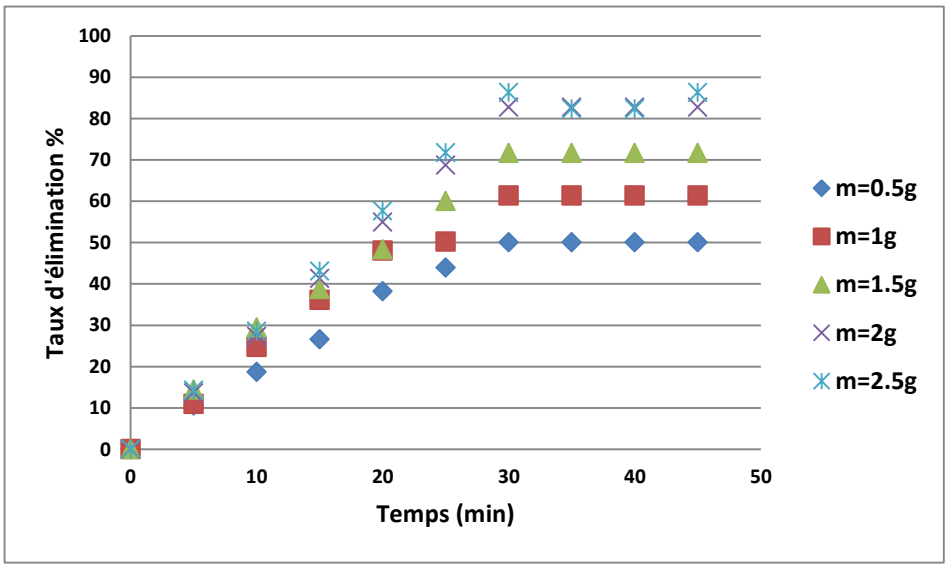


Figure III.36.Effet des masses sur l'adsorption de PNG sur TD
(C0 = 10g/L, T=25°C, pH initial=6.94)

d'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour atteindre un maximum taux de l'adsorption à

une masse moyenne de 0.3g, on trouve un taux de l'absorption 86.32% pour l'amoxixilline et 87.06% pour le PNG.

III.8.3.4.Effet de concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en antibiotique a été étudié en immergeant 0.1g de TD dans 100 ml de solutions des antibiotiques (amoxicilline et PNG), au pH naturel de solution et à température ambiante, l'effet des concentrations initiales sur le rendement d'élimination a été étudié pour des concentrations de 10mg/l à 100mg/l. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous.

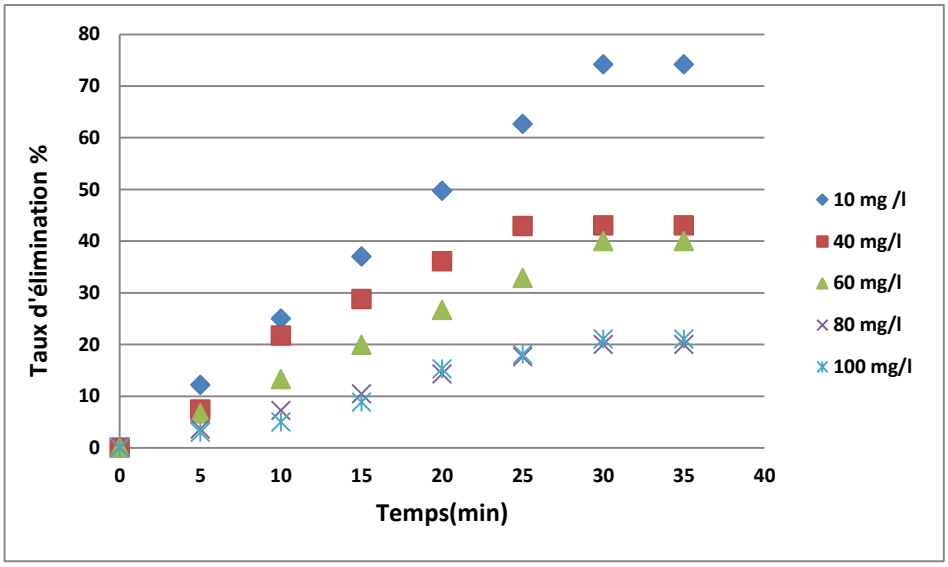


Figure IV.37. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption d'amoxicilline (m=0.1g, T=22.4°C, pH initial=6.94)

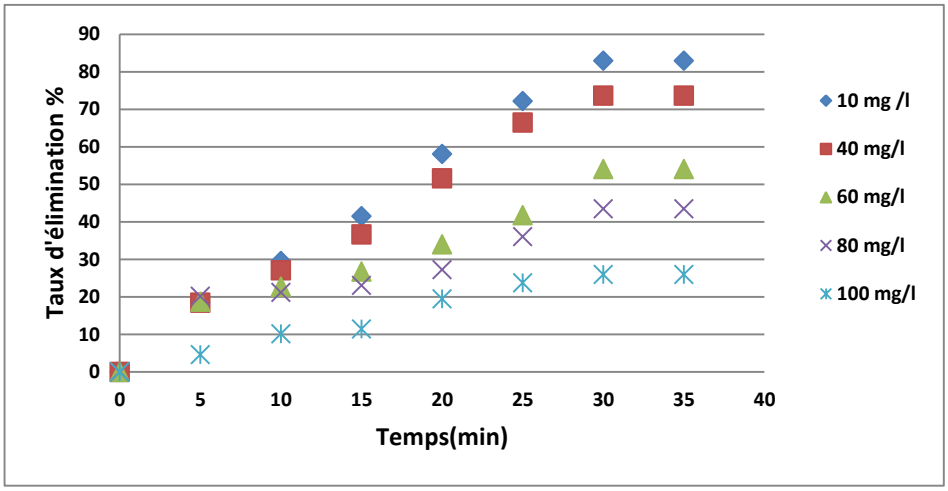


Figure IV.38. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de PNG (m=0.1g, T=22.4°C, pH initial=6.94)

À partir des figures **(III.40)** et **(III.41),** on remarque que les taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, on enregistre de valeur de **74.18%**pour l'amoxicilline **et 82.96%(PNG)** pour une concentration initiale de 10mg/l, ces taux diminue progressivement avec l'augmentation des concentrations initiales pour marquer des valeurs plus faible à **100mg/l** et qui est estimées à **19.98%,26.03%.**

III.8.3.5.Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec de solution mère d'amoxicilline et PNG (100 ml) des concentrations égales à 10mg/l, une masse de 2g et au pH naturel de Les différentes solutions sont plongées dans un bain thermostat pour garder la température désirée constante. L'effet de la température a été étudié pour les températures de 22.4°C, 40°C et 60 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures **(III.42**) et **(III.43**).

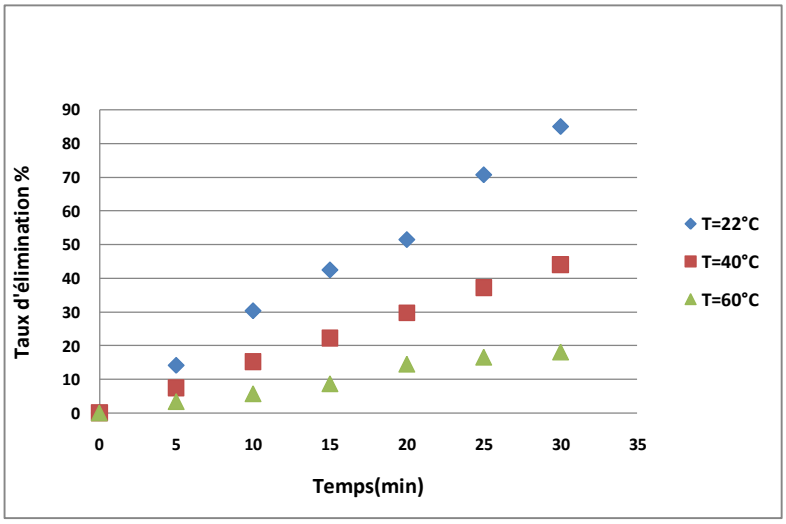


Figure III.39. Effet de la température sur l'adsorption d'Amoxicilline (Co=10mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.94)

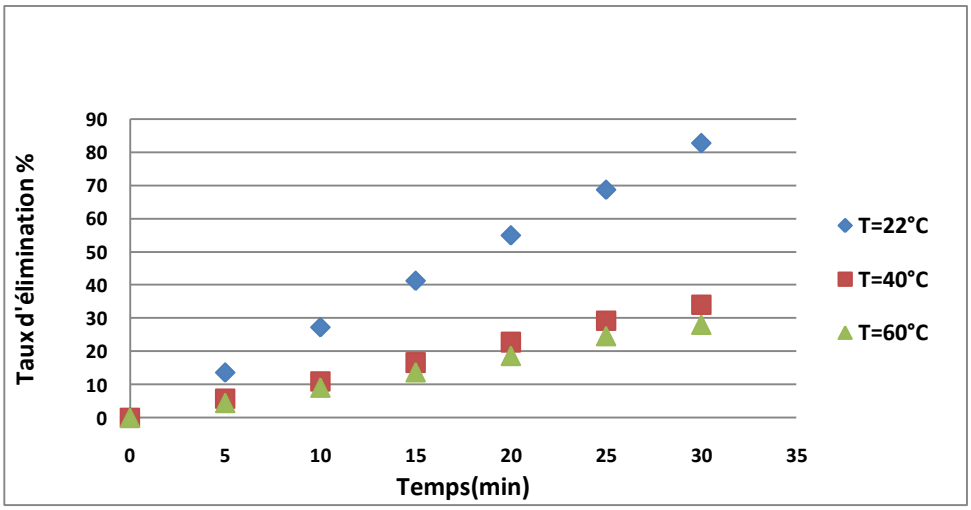


Figure III.40. Effet de la température sur l'adsorption de PNG (Co=10mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.94)

Les figures ci-dessus montrent l'effet marquant de la température sur le taux d'élimination des antibiotiques. On remarque que plus la température augmente plus la capacité d'adsorption sur les TD diminué et par la suite le taux d'élimination diminué, le meilleure taux d'élimination est enregistrés à T ambiante =25°C (**84.95%)** pour l'amoxicilline et (**82.77%)** pour la PNG.

III.8.4. Cinétiques d'adsorption des antibiotiques sur les TD activées

La cinétique d'adsorption des antibiotiques sur les TD a été réalisée pour une concentration initiale en antibiotiques de 10 mg/L, un volume de 100 ml, une masse de 2g de TD (activées), au pH naturel de chaque solution et de température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.



FigureIII.41Les solutions avant d'adsorption des antibiotiques sur les TD activées.



FigureIII.42Les solutions après d'adsorption des antibiotiques sur les TD activées.

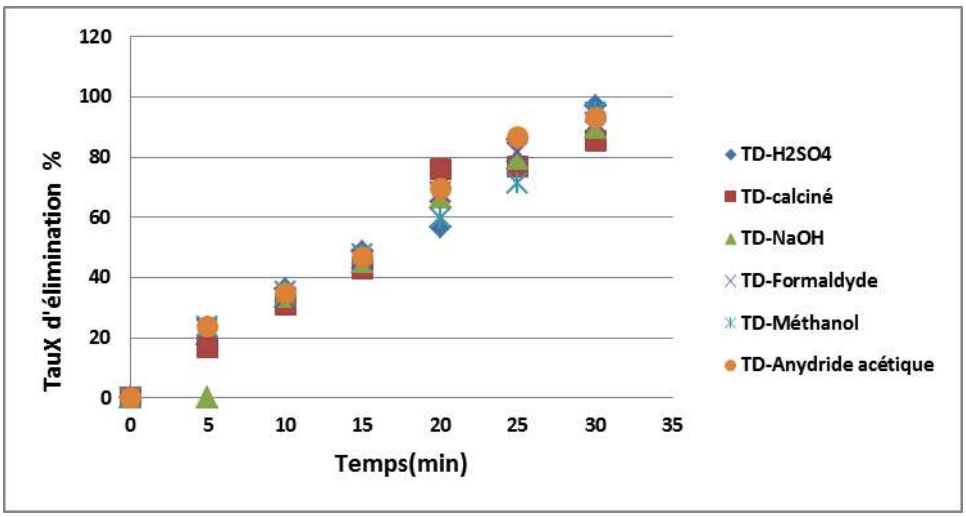


Figure III.43. Cinétique d'adsorption d'amoxicilline sur les TD (C0=10 mg/l, m=2g, T=22.4°C, pH=6.97)

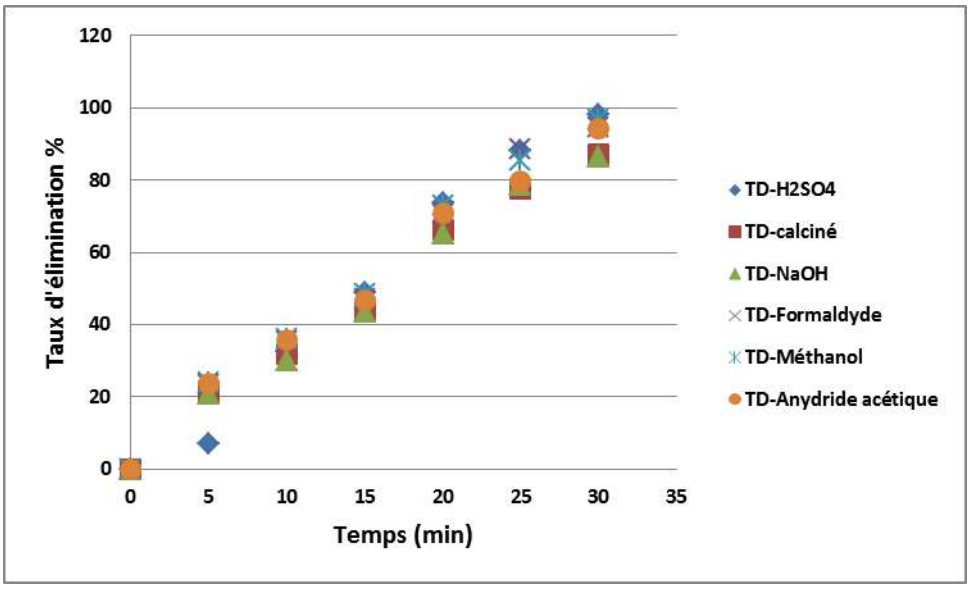


Figure III.44. Cinétique d'adsorption de PNG sur les TD
(C_0=10 mg/l, m=2g, T=22.4°C, pH=6.83)

La figure III.46 montre une cinétique d'adsorption TD sur différents supports, caractérisée par augmentation rapide de la fixation des molécules de antibiotiques sur les TD et ce durant les 30 premières minutes où on enregistre des taux d'élimination de 97.18%,85.26%,89.60%,91.40%,94.99%,93.24% pour L-traité par H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, L- traité par H_2SO_4 à T=150°c pendant 1h, L-calciné et L- traité par NaOH ,L-traité par formaldéhyde, ,L-traité par le méthanol ,L-traité par anhydride acétique respectivement.

La figure III.47 Au-delà de 30 minutes une augmentation relativement faible de l'adsorption est observée qui est estimée en terme d'élimination à 98.26 % pour L-traité par H_2SO_4 à T=25°c pendant 24h, 87.05 %, L-calciné et 86.32%, L traité par NaOH, 94.50%, L traité par formaldéhyde, 96.91%, L traité par méthanol, 94.20%, L traité par anhydride acétique.

Les taux d'élimination des antibiotiques enregistrées pour L-brut, L-traité par H_2SO_4 1h sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation de L-calciné, L- traité par NaOH et L-traité par H_2SO_4 24h.

III.9.Conclusion

L'adsorption des antibiotiques sur Les TD brutes a montré des taux d'éliminations de 74 % pour l'amoxicilline, et 82% pour le PNG obtenus au pH naturels des solutions, une masse de biosorbant de 0.1 g, une concentration initiale de 10mg/l, et un temps de 30 minutes. L'étude de l'effet des biomasses activées sur la biosorption des antibiotique a montré une amélioration notable des taux d'élimination avec des taux maximaux observés pour les TD traitée par H_2SO_4, TD traité par méthanol et TD traité par anhydride acétique.

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était l'utilisation de TD pour l'élimination des antibiotiques (amoxicilline, PNG), plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires (le temps de contact, la concentration initiale des antibiotiques en solution, la masse d'adsorbant, la taille des particules, la vitesse d'agitation, la force ionique, le pH et la température) sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption des antibiotiques sur la poudre de tiges des dattes a montré un équilibre est atteint à 30 minutes de contact entre l'adsorbat/adsorbant, avec des taux d'élimination de 74 % pour l'amoxicilline, et 82% pour le PNG. Les meilleurs taux de l'adsorption ont été obtenus au pH naturels des solutions, une masse de biosorbant de 0.1 g, une concentration initiale de 10mg/l, et un temps de 30 minutes.

- L'étude de l'effet des biomasses activées sur la biosorption des antibiotique a montré une amélioration notable des taux d'élimination avec des taux maximaux observés pour les TD traitée par H_2SO_4 , TD traité par méthanol et TD traité par anhydride acétique.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité de :

- Etude de phénomène de désorption.
- Etude comparative avec d'autres biomatériaux.

Références bibliographiques

[1] SEDDIK KHODJ, B. Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret. Mémoire de Magister. Université d'Oran : Faculté de chimie Département de chimie organique industrielle.251P. 2015

[2] THOMAS Thiebault, L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organominérales. Processus et applications environnementales. Thèse de doctorat SciencesdelaTerre. Université d'Orléans.323P. 2015.

[3] NOUR H et FS. Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier).Mémoire de master. Université de OUM El Bouaghi. Département de génie des procèdes.2016.

[4] B.Saoudi, D.Xanthoulis. « Fiche sur l'industrie pharmaceutique ». Convention FAO/UTF/MOR019/MOR. FAO/DRPE. Maroc-Rome. 2006.

[5] Corvaisier Nolwenn. « Les substances médicamenteuses rejetées dans les eaux usées urbaines ». ENGREF/Office international de l'eau. France. Février 2000.

[6] F.ZAVISKA, Modélisation de traitement de micropolluants organique par oxydation électronique Université du Québec.

[7] **Dirany A**.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. École Doctorale SIE.Université Paris-est(2010).

[8] Ayad Amel. Etude des mécanismes de résistance aux antibiotiques chez Escherichia coli au niveau des hôpitaux de l'Ouest algérien. Thèse de doctorat. Université Tlemcen : département de biologie.174P. 2016**.**

[9] M.Touhami, Surveillance et connaissance des attitudes et comportements des médecins et autres sur l'usage des antibiotiques et leur résistance, thèse Magister, Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, 2013.

[10] T. HEBERER, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters, vol. 131 5-17. (2002).

[11]J.N.Louvet, effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boues activées. Etudes du cas de l'erythromycine, du floc bactérien au réacteur biologique, thèse Doctorat, institute national polytechnique de lorraine, 2010.

[12] Kümmerer K. Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks.Springer, XXXI, 527 p, Hardcover (2004).

[13]Fenet, H., Gomez, E., Leclerc, M., Casellas, C. Devenir des médicaments dans l'environnement. Environnement, Risques & Santé, 5, 243-247. (2006).

[14] Jose Luis Martinez.. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. Environmental Pollution 157 2893–2902. (2009).

[15]Kostich, M., Lazorchak, J, Risks to aquatic organisms posed by human pharmaceutical use. Sci. Total Environ. 389, 329–339.luoroquinolones, 3éme édition, , p512. (1998).

[16] **Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D**. Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells Environ. Sci. Technol. 40, pages 2442-2447. (2006).

[17]Yargeau V, Huot J., Rodayan A., Rouleau L., Roy R. et Leask R..Impact of degradation products of sulfamethoxazole on mammalian cultured cells.Environ. Toxicol (2008).

[18] Ternak G. Antibiotics may act as growth/obesity promoters in humans as an inadvertent result of antibiotic pollution?Medical Hypotheses 64(1): 14-16. (2005).

[19] Cabello, F. C. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environmental Microbiology, 8, 1137-1144. (2006).

[20]Alderman, D. J., Hastings, T. S. Antibiotic use in aquaculture: development of antibiotic resistance-potential for consumer health risks. International Journal of Food Science Technology, 139-155. (1998).

[21] Moubarak C, Bourgeois N, Doucet-Populaire F. L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine, Environ Risques Santé, 2003, 2, 97-104. 2003.

[22]Smith KE, Besser JM, Hedberg CW, Leano FT, Bender JB, Wicklund JH.Quinoloneresistant Campylobacter jejuni infections in Minnesota, 1992-1998. N Engl J Med 1999, 340, 1525-1532. 1999.

[23] NASSER M M., HAMODA M F., RADWAN G HUtilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, Adsorp. Sci. Techno. Vol 13, p1-6. (1996).

[24] VIEIRA A P., SANTANA S A A., BEZERRA C W B., SILVA H A S., CHAVES J A P., MELO J C P., SILVA FILHO E C., AIROLDI C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, Orbignya speciosa. Chem. Eng. J, Vol 173, p334-340. (2011).

[25] CARDOSO N F., PINTO R B., LIMA E C., CALVETE T., AMAVISCA C V., ROYER B., CUNHA M L., FERNANDES T H M., PINTO I S, Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. Desalination Vol 269, p92-103. (2011).

[26] BENAISSA A. Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen ,Algérie, p 15-36. (2012).

[27] NAWAR S S., DOMA H S. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. Sci. Total Environ., Vol79, p271-279. 1989.

[29] XIULI HAN., WEI WANG., XIAOJIAN MA. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol171, p1-8. (2011).

[30] SUN G., XU X. Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. Vol36, p808-812. (1997)

[31] ORHAN Y., BUYUKGUNGOR H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Sci. Technol. Vol28, p247-255. (1993).

[32] MCKAY G., PORTER J F., PRASAD G R., The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. Water Air Soil Pollut. Vol114, p423-438. (1999).

[33] ZHOU Q., GONG W., XIE C., YANG D., LING X., YUAN X., CHEN S., LIU X, Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. J. Hazard. Mater. Vol185, p502-506. (2010).

[34] LUCCHESI A., MASCHIO G, Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. Conserv. Recyc. Vol6, p85-90. (1983).

[35] GUPTA V K., GUPTA B., RASTOGI A., AGARWAL S., NAYAK A., A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dyed acid blue 113. J. Hazard. Mat.Vol186, p891-901. (2011).

[36] BANAT F A., AL-ASHEH S. Biosorption of phenol by chicken feathers. Environ. Eng. Policy 2, p85-90. (2000).

[37] SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. Water Res. Vol23, p1161-1165. (1989).

[38] AKAY G., KESKINLER B., CAKICI A., DANIS U.. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. Water Res. Vol 32, p717-726. (1998).

[39] LOPEZ E., SOTO B., ARIAS M., NUNEZ A., RUBINOSAND D., BARRAL M Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. Water Res. Vol32, p1314-1322. (1998).

[40] BHATNAGAR A., VILAR V J P., BOTELHO, C M S., BOAVENTURA R A RA review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. Environ. Techno. **.**Vol32, p231-249. (2011).

[41] FERRAIOLO G., ZILLI M., CONVERTI A. Flyash utilization. J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol47, p281-305. (1990).

[42] MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSER M M. b. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. Adsorp. Sci. Technol. (1997) Vol15, p251-270.

[43] SRIVASTAVA S K., TYAGI R. Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. Water Res. Vol29, p483-488. (1995).

[44] GUPTA V K., MOHAN D., SHARMA M., SHARMA S. Removal of basic dyes, rhodamine-B and methylene blue. from aqueous solutions using bagasse flyash. Sep. Sci. Technol. Vol35, p2097-2113. (2000).

[45] GUPTA V K., ALI I. Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse flyash- a sugar industry waste. Water Res. Vol35, p33-40. (2001).

[46] GUPTA V K., MINOCHA A K., JAIN N. Batch and continuous studies on treatment of pulp mill wastewater by Aeromonas formicans. J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol76, p547-552. (2001).

[47] RATHINAM A., RAO J R., NAIR B U. Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed, determination of the optimal experimental parameters using factorial design. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Vol42, p952-956. (2011).

[48] LIM, S.L., CHU, W.L., PHANG, S.M. Use of Chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater. Bioresource. Technol. Vol101 (19), p7314-7322. (2010).

[49] BERKELEY, R C W. Chitin, chitosan and their degradative enzymes. In: Berkeley, R.C.W., Gooday, C.W., Elwood, D.C. (Eds.), Microbial Polysaccharides.Academic Press, New York . (1979).

[50] LIU Y., ZHENG Y., WANG A., Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly, acrylic acid./vermiculite hydrogel composites. J. Environ. Sci. Vol22, p486-493. (2010).

[51] Mustapha DJEBBAR, argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants, thèse de doctorat, universite d'Oran, faculté des sciences, 2014.

[52] Melle NAIT MERZOUG Nesrine, application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, thèse de magister, université Mohamed chérif Massaadia Souk-Ahras, faculté des sciences et la technologie, 2014.

[53] Nouzha BOUZIANE, elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, magister en chimie, universite Mentouri de Constantine, faculté des sciences exactes département de chimie, 30 mai 2007.

[54] N. Bouchelkia, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Memoire de Magister, Université de Bejaia (2015)**.**

[55] OUBAGHA N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23. (2012).

[**56**] **ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V**.,. Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58. (2000)

[57] BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65. (2008).

[58] R. Ghemit, Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires, Thèse de Doctorat, Université de Setif (2018).

[59] K. Rouibah, Valorisation de supports solides naturels : application à l'élimination par adsorption de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides**,** thèse de Doctorat, Université de Jijel (2013).

[60] J. Avom et al, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology, 2 1-7. (2001).

[61] R. Farouq, N. S. Yousef, Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on atural Biosorbent ; International Journal of Chemical Engineering and Applications, 6(5)319-324. (2015).

[62] N. Bounaidja, Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût**,** Mémoire de Master, Université de Annaba(2018)**.**

[63] A.O Dada et al, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry,338-45. (2012).

[64] Y. **Boulkroune, Y. Khalfi,** Etude de la biosorption du zinc sur l'inule visqueuse (Dittrichia Viscosa), Mémoire de Master, Université de Jijel (2017).

[65] H. Nourmoradi et al, Removal of Penicillin G from aqueous solutions by a cationic surfactant modified montmorillonite, MethodsX, 61967-1973. (2019).

[66] J.A.Muthanna , Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, Environmental Toxicology and Pharmacology , 50 1-10. (2017).

[67] D. Balarak et al, Experimental and Kinetic Studies on Penicillin GAdsorption by Lemna minor,British Journal of Pharmaceutical Research, 9 (5) 1-10. (2016).

[68] Z.Aksu,Ö.Tunç, Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, Process Biochemistry , 40 831-847. (2005)

[69] L. Limousy et al, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, Environ Sci Pollut Res , 24 9993–10004. (2017).

[70] M. Andrea Espina de Franco et al, Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling, Journal of Cleaner Production , 161 947-956. (2017).

[71] H.R.Pouretedal et al , Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, Journal of Water Process Engineering, 1 64-73. (2014).