

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Technologie



Mémoire de fin d'étude

*En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en génie des procédés de
l'environnement*

Spécialité : génie des procédés de l'environnement

Thème du mémoire

***Adsorption de l'antibiotique (Oxacilline)
sur la biomasse morte***

Présenté par :

- Touré Mohamed Saliha
- Maiga Bounasse Adama

encadré par :

- Dj. Addad

devant le jury composé de :

- Mme C. Mesli
- Mr N. Boudechiche

Année universitaire 2019/2020

REMERCIEMENT

*Avant tout, nous remercions **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.*

*Nous tenons à remercier particulièrement notre encadreur **Mr Dj. Addad** pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail, il a toujours par sa modestie été à l'écoute ;très disponible , qu'il veuille trouver ici l'expression de notre sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse , sa patience son encouragement durant la réalisation de ce mémoire ainsi pour le temps précieux qu'il a bien voulu nous consacrer et sans lui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

Nous remercions le chef de département et tout le corps professoral de notre département , sans qui nous ne serons pas à ce niveau .

Nos remerciements vont vers les travailleurs de la laiterie d'ARIB qui nous ont été d'une grande aide pour avoir notre biomasse .

Nos remerciements et considérations vont vers les membres du Jury qui ont accepté d'examiner et juger ce travail .

Enfin nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail .

Dédicace :

Louange à ALLAH le Très Haut Qui m'a permis par Sa Puissance d'arriver à terme de ce modeste travail.

Je dédie ce travail à mes Parents, Abdourahamane Aliou et Fatoumata Baba Daou qui m'ont toujours aidé et soutenu,

A mes frères , Abdrahamane , Aliou , Fatoumata Tjoubé et Mohamed Baba Touré,

A ma mère qui m'a tant aimé Feue Tata Diarra (Paix a son ame),

A mon oncle Youssouf Abbazouna Maiga et famille,

A mes Papas, Mahamane S Traoré, Mohamed Ali Touré, Mohamed B Sokona, Mohamed Y Sokona, Oumar Maiga, Bréhima Samaké, Moussa Kané et familles .

Une pensée précieuse à, mon cher ami Mamoudou Barry , son fils Ibrahima et famille .

Une spéciale dédicace à Hadeye Oumar Maiga pour sa présence pendant les moments les plus difficiles de ce parcours .

A tous mes amis , collègues , proches et toute la promotion 2019-2020 de la FST de Khemis Miliana .

Merci à Tous.

Mohamed

Dédicace :

Louange à ALLAH le tout miséricordieux Qui m'a permis par sa puissance d'arriver à terme de ce modeste travail.

Je tiens à dédier ce mémoire à mes chers parents qui m'ont guidé et assisté tout a long de ma vie particulièrement dans mes études.

A mes frères, sœurs, amis et connaissances.

Et à toute la promotion 2019-2020 génies de l'environnement.

Bounasse

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة عملية امتزاز الأوكساسيلين على كتلة حيوية ميتة بشكل خاص ولكن نظرًا للظروف الصحية الحالية ، لم تتمكن من القيام بجزء الامتزاز بشكل تجريبي ولكن لدينا بعد الخروج إلى كشف مصنع استرجاع الكتلة الحيوية المذكورة عن بعض معاملات التوصيف المتعلقة به.

لقد درسنا سمية وتأثير الملوثات الصيدلانية ، وخاصة الأوكساسيلين ، ووجودها في البيئة ، ومصادر التلوث ، ووسائل التحكم في التلوث ...

تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة للكتلة الحيوية المأخوذة من ألبان أريب: حيود الأشعة السينية (XRD) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، الفحص المجهر الإلكتروني ، قياس مساحة السطح المحددة وفلورة الأشعة السينية.

تظهر النتائج أن الكتلة الحيوية تتكون من الكوارتز وكربونات الكالسيوم ومزيج من المعادن (المسكوفيت).

Résumé:

L'objectif principal de ce travail est l'étude du processus d'adsorption de l'oxacilline sur une biomasse particulièrement morte mais vu les conditions sanitaires actuellement, nous n'avons pas pu faire la partie adsorption expérimentalement mais nous avons après une sortie à l'usine pour la récupération de ladite biomasse mis en évidence quelques paramètres de caractérisation la concernant.

Nous avons étudié la toxicité et l'impact des polluants pharmaceutiques particulièrement l'oxacilline, sa présence dans l'environnement, les sources de contamination, les moyens de dépollution ...

Différentes techniques de caractérisation de la biomasse prélevée de la laiterie d'Arib ont été exploitées: Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie infrarouge, Microscopie électronique à balayage, la mesure de la surface spécifique et la fluorescence X.

Les résultats révèlent que la biomasse se compose du quartz, carbonate du calcium, et d'un mélange de minéraux(muscovite).

Abstract :

The main objective of this work is the study of the adsorption process of oxacillin on a particularly dead biomass but given the current sanitary conditions, we were not able to do the adsorption part experimentally but we have after an exit to the plant for the recovery of said biomass revealed some characterization parameters concerning it.

We have studied the toxicity and impact of pharmaceutical pollutants, particularly oxacillin, its presence in the environment, the sources of contamination, the means of pollution control ...

Different characterization techniques of the biomass taken from the Arib dairy were exploited: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, measurement of the specific surface area and X-ray fluorescence.

The results reveal that the biomass consists of quartz, calcium carbonate, and a mixture of minerals (muscovite).

Table de Matière :

Introduction	01
 Chapitre I : NOTIONS FONDAMENTALES SUR L'ADSORPTION	
I.1. Introduction	03
I.2. Définition	03
I.3. Types d'adsorption	03
I.3.1. Adsorption physique	04
I.3.2. Adsorption chimique	04
I.4. Description du mécanisme de l'adsorption	06
I.5. Adsorbants	07
I.5.1. Définition	07
I.5.2. Différents types d'adsorbants	07
I.5.2.1. Adsorbant a faible Capacité	07
I.5.2.2. Adsorbants à haute Capacité	07
I.6. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant	09
I.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	10
I.8. Isothermes d'adsorption	11
I.8.1. Définition de l'isotherme	11
I.8.2. Classification des isothermes d'adsorption	12
I.8.3. Modèles d'isothermes d'adsorption	14
I.8.3.a. Modèle de Langmuir	14
I.8.3.b. Modèle de Freundlich	16
I.8.3.c. Modèle de Temkin	17
I.8.3.d. Modèle de B.E.T	18
I.9. Cinétique d'adsorption	18
I.10. Thermodynamique d'adsorption	19
I.11. Capacité d'Adsorption	20
I.12. Application industrielle de l'adsorption	21
I.13. Utilisation d'adsorption	21

Chapitre II : TOXICITE ET IMPACTS DES POLLUANTS ORGANIQUES

II.1. Introduction	23
II.2. La pollution par les polluants Organiques	23
II.2.1. Définition	23
II.2.2. Nature et origine des polluants organiques	24
II.3. Les polluants pharmaceutiques (Médicaments)	24
II.3.1. Définitions	25
II.3.2. La présence des antibiotiques dans l'environnement	27
II.3.3. Sources de contamination par les antibiotiques	27
II.3.4. Toxicité et impact sur les êtres vivants et l'environnement	29
II.3.5. La résistance aux antibiotiques	31
II.3.6. Devenir et biodégradabilité des polluants pharmaceutiques dans l'environnement	32
II.3.7. Réglementations et législations	34
II.3.8. Choix d'un polluant modèle	36
II.3.8.1. Reevaluation des pénicillines du groupe M	37
II.3.9. Le marché Algérien des produits pharmaceutiques	37
II.3.10. Stratégies de lutte et procédés de dépollution	38

Chapitre III : MATERIELS , METHODES ET RESULTATS

III.1. Introduction	43
III.2. Matériels	44
III.2.1. Adsorbat (Oxacilline)	44
III.2.1.1. Introduction	44
III.2.1.2. Définition	44
III.2.1.3. Identification	44
III.2.1.4. Mode d'action	45
III.2.1.5. Indication	45
III.2.1.6. Contre-indication	46
III.2.1.7. Effets indésirables	46

III.2.1.8. Spécialités contenantes	46
III.2.2. Adsorbant (Biomasse morte)	47
III.2.2.1. Généralité et informations supplémentaires sur l'usine	47
III.2.2.2. Définition	48
III.2.2.3. Provenance	49
III.2.2.4. Composition	49
III.2.2.5. Conditions de récupération de la biomasse	50
III.2.3. Appareillages	51
III.2.3.1. Appareils	51
III.3. Méthodes utilisées	52
III.3.1. Méthodes de caractérisation	52
III.3.1.1. Diffraction au rayon X	52
III.3.1.2. Spectroscopie infrarouge	55
III.3.1.3. Microscopie électronique à balayage	59
III.3.1.4. La mesure de la surface spécifique (BET)	63
III.3.1.5. La Fluorescence X.....	67
III.3.2. Méthodes de détermination de concentrations	68
III.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	68
III.4. Résultats et interprétations obtenus de notre biomasse	72
III.4.1. DRX	72
III.4.2. IR.....	73
III.4.3. FRX.....	75
Conclusion.....	77

Liste des symboles et abréviations

A: Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

a Et b: Constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant.

ADN: Acide désoxyribonucléique.

AFSSAPS: Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé.

BET: Brunauer, Emmett et Teller/ mesure de la surface spécifique.

BR: Bactéries résistantes.

Ce: Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

Co: Concentration initiale maximale de l'adsorbat (Mg/L).

Cs: Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).

CIP: Cleaning in place (Lavage sur place).

Cov: Composés organiques volatils.

CRD: Centre de Recherche et Développement.

DBO5: Demande biochimique en oxygène.

DCO/DBO5: Degré de dégradation biochimique

DCO: Demande chimique en oxygène.

DRX: diffraction des rayons X.

EDX: spectrométrie de rayon X à dispersion d'énergie.

EPPI: Eau pour préparations injectables

h: constante de Planck (J.s).

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

k1: Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

k2: Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

Kc: Constante de distribution.

KF et n: Constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant.

KL: Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant (L/mg).

m: masse de l'adsorbant (g).

MEB: microscopie électronique à balayage.

OMS: Organisation mondiale de la santé.

T:Température absolue (K).

PCB:Polychlorobiphényles.

PCDD:Polychlorodibenzo-dioxines.

PCDF:Poly-chlorodibenzo-furanes.

pH:Potentiel d'hydrogène

POA:Procédés d'oxydation avancée.

PVC:polychlorure de vinyle.

qe:Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Qe:Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Qm:Quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

qt:Quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

RCP: Réanimation cardio-pulmonaire.

USD: Dollar américain..

V:fréquence de l'ondeélectromagnétique.

UV:ultra violet.

X:Quantité de soluté adsorbée (mg).

X:masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

Θ :Angle d'incidence des rayons X.

λ :longueur d'onde des rayons X.

ΔE :variation d'énergie.

ΔH : Variation de l'Enthalpie (J/mole) ou (Cal/mole).

ΔS : Variation de l'Entropie (J/mole. K) ou (Cal/mole. K).

Liste des tableaux

CHAPITRE I :Notions fondamentales sur l'adsorption

Tableau I.1 : Différences principales entre adsorption physique et chimique.....5

CHAPITRE II : Toxicité et impacts des polluants organiques

Tableau II-1 : Classification des Antibiotiques.....26

Tableau II-2 : Valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.....36

CHAPITRE III : Matériels et Méthodes

Tableau III.1 : Exemples de Résultats pour la mesure de l'aire spécifique.....64

Tableau III.2 : Résultats du DRX de la biomasse.....73

Tableau III.3 : Résultats du FRX de la biomasse.....76

Liste des figures

CHAPITRE I : Notions fondamentales sur l'adsorption

Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors d'adsorption sur un matériau microporeux.....6

Figure I.2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....12

CHAPITRE II : Toxicité et impacts des polluants organiques

Figure II.1 : Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....29

CHAPITRE III : Matériels , Méthodes et Résultats

Figure III.1 : Structure chimique de l'oxacilline.....43

Figure III.2 : Biomasse à l'état de roche.....48

Figure III.3 : Biomasse à l'état broyé et tamisé à 500 micro.....49

Figure III.4 : Bassin contenant la boue morte.....50

Figure III.5 : Moyen d'échantillonnage.....50

Figure III.6 : Diffusion élastique , les photons X rebondissent en gardant la même énergie.....53

Figure III.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....53

Figure III.8 : Exemple de spectre de DRX.....54

Figure III.9 : Spectres électromagnétiques.....56

Figure III.10 : Analyse d'un spectre IR.....57

Figure III.11 : Planche photographique du kaolin au MEB à 100 μm60

Figure III.12 : Planche photographique du kaolin au MEB à 10 μm60

Figure III.13 : Planche photographique du kaolin au MEB à 2 μm61

Figure III.14 : Planche photographique du kaolin au MEB à 1 μm	61
Figure III.15 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface du Kaolin Brut....	62
Figure III.16 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....	69
Figure III.17 : Quelques spectres d'absorption de molécules.....	71
Figure III.18 : Spectre du DRX de la biomasse.....	72
Figure III.19 : Spectre IR de la biomasse.....	74

Introduction

générale

INTRODUCTION

Les Antibiotiques sont des grandes « réussites » dans le traitement des maladies au XX^e siècle. Elles ont permis de juguler le fléau des maladies infectieuses qui représentait la première cause de mortalité il y a cent ans.

L'oxacilline étant un antibiotique de la classe des pénicilline M est utilisé en traitement curative et préventive des infections dues à des staphylocoques sensibles tel que des infections (respiratoires, ORL, rénale, urogénitales, neuro-méningées, ostéo-articulaires...).

De nos jours, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants et les antibiotiques sont actuellement bien maîtrisés dans les laboratoires et appliqués à grande échelles incluant les traitement physiques (adsorption, absorption, les procédés d'oxydation [1] , la séparation membranaire [2] et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation, et décantation [3,4]).

Ces techniques s'avèrent coûteuses, de manipulations difficiles et le processus de régénération est dès fois impossible.

Vu ces paramètres, le choix de notre étude s'est porté spécifiquement sur l'adsorption car, elle représente aujourd'hui l'une des technologies de séparation les plus importantes, avec des coûts d'expérimentation moins chers, la disponibilité des matériels, l'apport des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail. L'adsorption présente aussi l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles. Nos besoins en énergie sont devenus vitaux, tout comme l'est l'exploitation durable de nos ressources naturelles.

La biomasse comprend une grande variété de matières organiques, pour la plupart en fin de vie pouvant être valorisées sous forme énergétique

Introduction

(Transformation par combustion, par gazéification, par méthanisation, etc....)
[5].

La diversité qui caractérise la biomasse et ses technologies renforce leur haut potentiel de développement sur le plan énergétique (complémentarité et stabilité), Sur le plan environnemental (équilibre naturel et cycle de vie), Sur le plan socio-économique (nouveaux débouchés et emplois).

La biomasse présente multiple ressources tel que: les résidus de l'industrie agro-alimentaire, les résidus issus des stations d'épuration, les résidus de l'industrie du bois, les résidus ménagers et des collectivités, Autres ressources naturelles organiques...

Dans cette étude, on s'est intéressé aux résidus de l'industrie agro-alimentaire et plus particulièrement aux boues prélevées à la laiterie d'Arib.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous avons résumé quelques informations indispensables sur l'adsorption et les adsorbants.
- Le deuxième chapitre traite légèrement les polluants organiques, mais particulièrement les polluants pharmaceutiques et précisément les antibiotiques (sources de contamination, présence, impacts et toxicité sur l'environnement et les êtres et aussi les moyens de dépollutions).
- Le troisième chapitre comporte, les matériels, les méthodes de caractérisations et résultats.

Ce travail se terminera par une conclusion générale qui résume les principales activités et résultats obtenus.

Chapitre I

Notions fondamentales sur l'adsorption

CHAPITRE I :

NOTIONS FONDAMENTALES SUR L'ADSORPTION

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée, c'est l'adsorption, de sa découverte historique à ses nombreux types, méthodes et divisions. Et ensuite comment modéliser le travail sur les modèles cinétiques et isothermes.

I.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est appelé désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [6].

I.3. Types d'adsorption :

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorptions:

I.3.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées [7].

I.3.2. Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal).

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température et réversible, ce pendant certaines adsorptions lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles [8].

Il existe deux types d'adsorption chimique :

A. Adsorption dissociative :

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, s'adsorbent de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène (H₂) adsorbé sur le platine réduit.

B. Adsorption associative :

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique cas de l'éthylène adsorbé sur le nickel [8].

Tableau I.1: différences principales entre l'adsorption physique et chimique .

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤6kcal/mole	>10kcal /mole
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de température.	Favorisée par accroissement de température.
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaisons	0 et 40 KJ/mole	>40kJ/mol
Prise de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouches
La nature d'adsorbat	La quantité d'adsorbat élevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant.	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

I.4. Description du mécanisme de l'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbat) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [9].

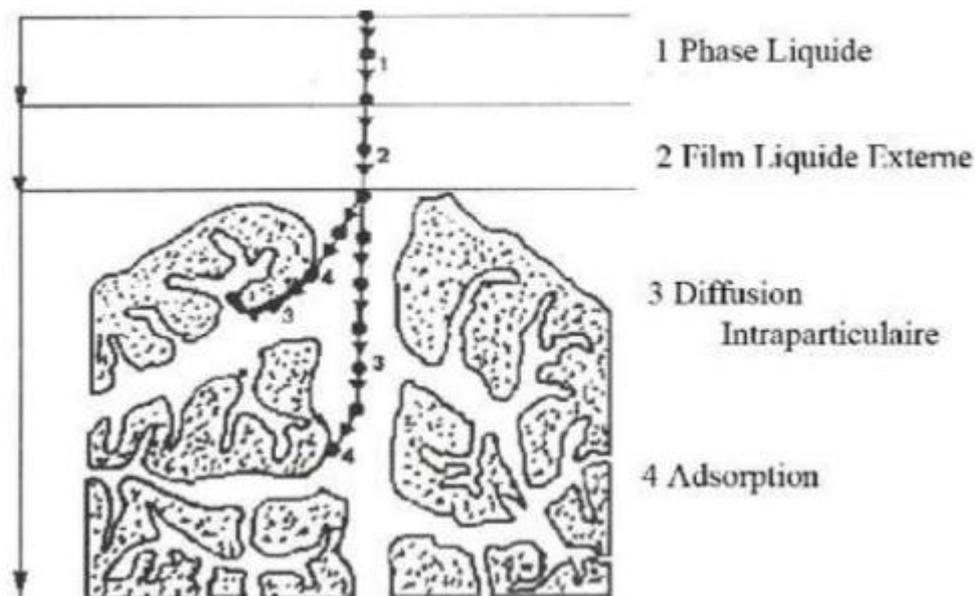


Figure I.1 : domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes:

- ✓ Diffusion l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant;
- ✓ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains);
- ✓ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains);
- ✓ Adsorption proprement dite[9].

I.5. Adsorbants :

I.5.1. Définition :

Un adsorbant est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [9].

I.5.2. Différents types d'adsorbants :

I.5.2.1. Adsorbant a faible Capacité :

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [10].

I.5.2.2. Adsorbants à haute Capacités :

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables.

A. Les charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est en suit oxydé par la vapeur d'eau dans les conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits «chimique», car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants

hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m² /g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants plus répandus [10].

B. Les adsorbants Minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisée.

- ✓ **Les argiles:** Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbant.
- ✓ **Les zéolithes:** Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, NSiO₂) ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et N. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la structure cristallographique. Ils ont structure microporeuse fait de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbant. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés.

La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g. mais, ils présentent une bonne sélectivité [11].

- ✓ **Les alumines activées:** Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du tri hydroxyde d'alumines Al(OH)₃ qui conduite à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g. Les gels de silice : Les gels de silice sont préparés à partir de Si (OH) ₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice: microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g[12].

C. La biomasse :

Il existe trois formes de biomasse présentant des caractéristiques physiques très variées:

- les solides (ex : paille, boue, bûches) ;
- les liquides (ex : huiles végétales, bioalcools) ;
- les gazeux (ex : biogaz).

La biomasse est une réserve d'énergie considérable née de l'action du soleil grâce à la photosynthèse. Elle existe sous forme de carbone organique. Sa valorisation se fait par des procédés spécifiques selon le type de constituant. La biomasse n'est considérée comme une source d'énergie renouvelable que si sa régénération est au moins égale à sa consommation. Ainsi, par exemple, l'utilisation du bois ne doit pas conduire à une diminution du nombre d'arbres.

I.6. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant :

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolites sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot n H_2O$), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides [13].

I.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

I.7.1. Nature de l'adsorbant :

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [14].

I.7.2.L'adsorbat :

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [15].

I.7.3. La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [14].

I.7.4. La surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

Plus la surface spécifique est grande plus on aura une meilleure adsorption [16].

I.7.5. L'agitation :

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [17].

I.7.6. Le ph :

Est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

La baisse du ph favorise l'adsorption des acides faibles qui s'adsorbent principalement sous leurs formes non-ionisées [18].

I.7.7. Effet de la concentration :

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [19].

I.8. Isothermes d'adsorption :

I.8.1. Définition de l'isotherme :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées [20].

Suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de LANGMUIR [20].

I.8.2. Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante).

La figure I.2 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

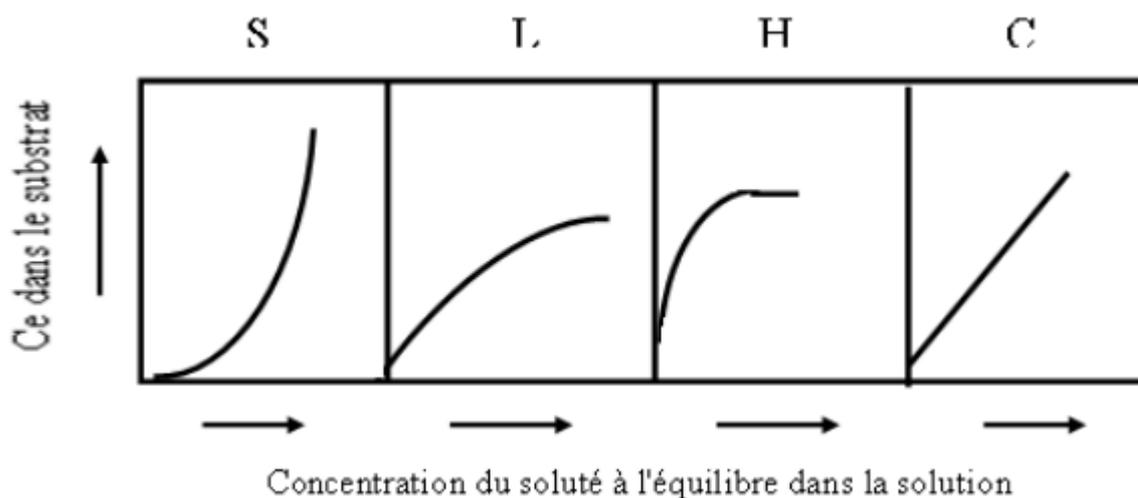


Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On cite le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption[20].

❖ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [20].

❖ Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [20].

❖ Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption, ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [20].

❖ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [20].

I.8.3. Modèles d'isothermes d'adsorption :**I.8.3.a. Modèle de Langmuir :**

La théorie de LAGMUIR (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbée à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée [21].

L'isotherme est représentée par l'équation suivant:

$$Q_e = \frac{(Q_m \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $(K_L \cdot C_e)$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide:

$$Q_e = Q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K_L \cdot C_e)$ devient largement supérieur à 1, cela implique tend vers q_m .

La linéarisation de l'équation (1) conduite à l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g);

Q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g);

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro R_L ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$)

Définit par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Où :

K_L : constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale maximale de l'adsorbat. (Mg/L) [21].

I.8.3.b. Modèle de Freundlich :

En 1926 FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Cette équation prend la forme suivante:

$$Q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Où :

Q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

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

K_F et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés, n a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de FREUNDLICH conduit à l'équation suivant:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (6)$$

En portant log (Q_e) en fonction de Log C_e , on obtient une droite de pente (1/n) et d'ordonnée à l'origine égale à log K_F , d'où on tire les constantes de Freundlich (K_F) et n [21].

I.8.3.c. Modèle de Temkin :

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides. La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit:

$$Q_e = \frac{R.T}{b} * \ln(a * C_e) \quad (7)$$

Sous sa forme linéaire:

$$Q_e = B. \ln a + B. \ln C_e \quad (8)$$

Où : avec $B = \frac{R.T}{b}$

a et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant

En posant (Q_e) en fonction de ($\ln C_e$) on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B.\ln a$, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b [22].

I.8.3.d. Modèle de B.E.T :

L'isotherme de B.E.T proposé en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [23].

L'isotherme B.E.T. à peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante:

$$X = \frac{Qm.A.Ce}{(Cs - Ce) \cdot \left[1 + \frac{(A-1)Ce}{Cs}\right]} \quad (9)$$

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

Ce : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

Cs : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l)

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

Qm : quantité ultime du soluté adsorbée (mg) [23].

I.9. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre en fonction du CA utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre le l'adsorbant et les molécules de polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption [24].

Les modèles cinétiques étudiés afin de décrire le phénomène d'adsorption sont les modèles basés sur la composition des milieux:

➤ **Modèle cinétique du pseudo premier ordre :**

Celui-ci se présente sous la forme suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (10)$$

Où :

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

Q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation (I.1) donne:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (11)$$

➤ **Modèle cinétique du pseudo second ordre :**

C'est un modèle fréquemment utilisé en adsorption. Il a été appliqué pour l'adsorption de plusieurs composés sur charbon actif.

le modèle de pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante [24] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (12)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ;

Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t ;

Q_e : la quantité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (13)$$

I.10. Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van T'hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

K_c : constante de distribution;

ΔH : variation de l'Enthalpie (J/mole) ou (Cal/mole);

ΔS : variation de l'Entropie (J/mole.K) ou (Cal/mole.K);

T : Température absolue (K) [25].

I.11. Capacité d'Adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivant :

$$Q = \frac{X}{m} \quad (15)$$

Où :

X : masse d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg),

m : masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet des sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [26].

I.12. Application industrielle de l'adsorption :

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides;
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La dessiccation de produits organiques industriels [27].

I.13. Utilisation d'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides: cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries.

Chapitre II

Toxicité et Impacts des polluants organiques

CHAPITRE II :

TOXICITE ET IMPACTS DES POLLUANTS ORGANIQUES

II.1. Introduction

Les contaminants organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif sur l'environnement.

Dans ce chapitre nous allons effleurer la pollution par les polluants organiques, un peu parler de la nature et les origines des polluants organiques en général et ensuite attaquer le but de notre travail qui est particulièrement lié aux polluants pharmaceutiques (spécifiquement les antibiotiques), leurs impacts et toxicités, leurs provenances et devenirs, et les moyens de traitements de leurs pollution.

II.2. La pollution par les polluants Organiques :

II.2.1. Définition :

La pollution par les polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Ceci se traduit par l'établissement de normes concernant les teneurs maximales de résidus dans les aliments destinés à l'alimentation ou normes de potabilité des eaux. Cette contrainte normative en bout de chaîne à prendre en compte le problème de la pollution dans l'intégralité du parcours du polluant incriminé, des sources aux cibles, en passant par les voies de transfert [28].

II.2.2. Nature et origine des polluants organiques :

Les polluants organiques proviennent principalement des trois ensembles d'activités: Industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries pharmaceutiques....), Urbaines (transports, gestion et traitement des déchets), et Agricoles (utilisation de produits phytosanitaires). Mis à part les hydrocarbures aliphatique et les pesticides, d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans l'environnement. Ils peuvent être regroupés dans les 4 familles suivantes [28] :

- ✓ **Les polychlorobiphényles (PCB)**
- ✓ **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**
- ✓ **Les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et poly-chlorodibenzo-furanes (PCDF)**
- ✓ **Les composés organiques volatils (COV)**

II.3. Les polluants pharmaceutiques (Médicaments) :

Le médicament fait partie intégrante de la vie quotidienne de l'homme. Il est l'une des pièces maîtresses du système de santé, même certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société [29].

L'utilisation intense des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire augmente considérablement la possibilité de contaminer l'environnement avec les traces de ces médicaments ou de leurs métabolites. Ces molécules présentent un risque grave sur l'écosystème aquatique et terrestre, notamment le développement des bactéries multi résistantes. Pour cela, plusieurs procédés ont été développés afin d'éliminer ces polluants toxiques, parmi les méthodes de traitement, de dégradation et de minéralisation, les procédés d'oxydation avancée (POA) et l'adsorption qui ont reçu un grand intérêt ces dernières années [30].

II.3.1. Définitions :

➤ **Médicament :**

« On entend par médicament, selon la Loi 85/05 du 16-02-1985 relative à la **P**rotection et à la **P**romotion de la **S**anté en art.170. Art.170 de la L.P.P.S, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques » [30].

Donc le médicament est défini de deux manières :

1. Par sa **composition**, donc une propriété curative ou préventive.
2. Par sa **fonction**, il établit un diagnostic ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques.

Les médicaments à usage humain ou vétérinaire peuvent être classés selon leur catégorie thérapeutique comme suit :

- les analgésiques: agissant contre la douleur ;
- les antibiotiques: antimicrobiens ayant une activité bactériostatique et/ou bactéricides ;
- les antidépresseurs: qui traitent la dépression ;
- les anti-inflammatoires: agissant contre l'inflammation ;
- les antihypertenseurs: parmi lesquels les diurétiques, les bêtabloquants, les inhibiteurs calciques et quelques autres groupes de médicaments;
- les anticonvulsants, antiépileptiques ou anticomitiaux: prévention ou traitement de l'épilepsie ;
- les antinéoplasiques (anticancéreux): utilisés pour détruire les cellules cancéreuses ou empêcher leur prolifération ;
- les psycholeptiques ou psychodépresseurs: substances ayant la propriété de modérer ou de calmer les fonctions mentales (hypnotiques, neuroleptiques, tranquillisants).

➤ **Antibiotique :**

Les antibiotiques sont au sens large, des substances antimicrobiennes peu ou pas toxiques pour l'organisme de sorte que l'on peut les administrer par voie générale. Au sens strict, ce sont des substances antibactériennes à une activité sélective, c'est-à-dire, toxiques pour la bactérie non toxique pour la cellule hôte, ils sont considérés comme l'une des découvertes les plus importantes de la médecine, qui a sauvé et qui sauve des millions de vies chaque année. Il y'a actuellement environ 250 entités chimiques différentes enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire.

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères, tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique. Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peuvent être divisés en plusieurs classes telles que les macrolides et les tétracyclines (Tableau II-1) [30].

Tableau II-1 : Classification des Antibiotiques

PRINCIPALES FAMILLES D'ANTIBIOTIQUES

- Béta-Lactamines: Pénicillines et Céphalosporines
- Aminosides
- Macrolides
- Glycopeptides
- Oxazolidinones
- Tétracyclines
- Sulfamides
- Fluoroquinolones
- Imidazolés
- Divers

II.3.2. La présence des antibiotiques dans l'environnement :

L'utilisation excessive 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. Depuis les années 80 un certains nombres d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces recherches, jusqu'à l'heure actuelle, ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques issus principalement de ces substances, chose qui représente une préoccupation majeur, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles et émergents. Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux dans les eaux usées représente une préoccupation majeur, du moment qu'ils sont classés et qualifiés de polluants non visibles [31].

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques, a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et Coll ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques: eau de surface, effluents de stations d'épuration et les effluents hospitaliers. Les composés qui ont été trouvés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les β Lactams, les tétracyclines, les macrolides, sulfonamides, lesamphenicol et les quinolones. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et le maximum est enregistré à $68 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Oxytétracycline dans les eaux de rivière au Japon [30].

II.3.3. Sources de contamination par les antibiotiques :

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 de contamination 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 [32].

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie, distinguées en deux types:

Les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [33].

- On retrouve, parmi les sources diffuses:

- le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés,

- l'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux,

- Et parmi, les sources ponctuelles:

- le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,

- l'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc...),

- la dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte encas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,

- la dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture [34].

La Figure I.1 résume, ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques [35].

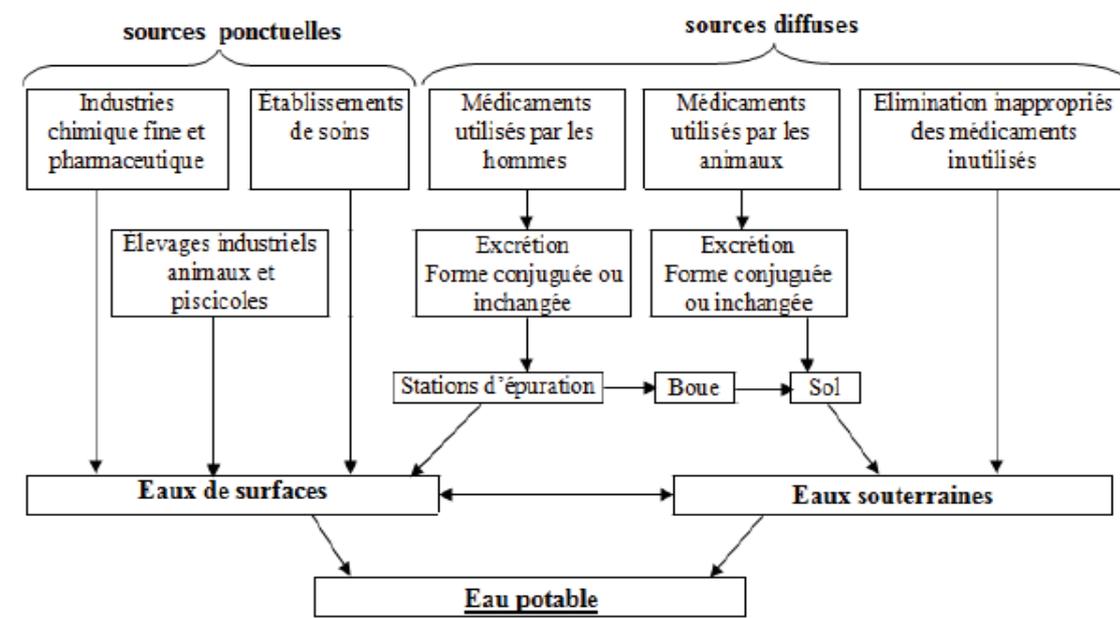


Figure II.1 : Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.

En outre, certains antibiotiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers [30].

II.3.4. Toxicité et impact sur les êtres vivants et l'environnement :

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. Lorsqu'ils sont introduits dans l'environnement, ils peuvent affecter les mêmes voies chez les animaux ayant des organes, tissus ou cellules identiques ou similaires. Ils peuvent aussi avoir des effets différents sur les organismes « non cibles » que ceux observés chez l'homme [32].

Les études cherchant à démontrer la toxicité des produits pharmaceutiques sur les êtres vivants sont de deux types. Premièrement, des études de létalité (ou toxicité aiguë) durant lesquelles un organisme va être soumis à une concentration croissante de polluants jusqu'à la mort. Le

second type correspond à des études d'observation ou de simulation du milieu naturel (toxicité chronique), à des gammes de concentration en produits pharmaceutiques du même ordre de grandeur que les occurrences maximales constatées dans l'environnement [29].

Une attention particulière doit être portée aux antibiotiques, étant donné que ces groupes sont très toxiques pour les bactéries et les autres microorganismes de l'environnement, mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer à l'augmentation du potentiel de résistance des bactéries pathogènes mutantes. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ils peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire et avoir de ce fait, des effets néfastes sur l'Homme. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'être humain, la faune et la flore [36].

❖ **Effets potentiels sur la faune et la flore :**

Des tests de toxicité aiguë de quelques antibiotiques ont montré une plus grande sensibilité sur des microalgues que sur des crustacés de par l'inhibition de leur croissance. De même, la toxicité des antibiotiques est plus marquée chez les cyanobactéries que pour les algues vertes. Selon certains auteurs, les antibiotiques possèdent des effets immunosuppresseurs et hépatotoxiques chez le poisson. Certains d'entre eux ont un effet génotoxique, endommagement de l'ADN. En outre, la présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols, en perturbant la communauté bactérienne par leur activité, ou en créant des résistances parmi les bactéries environnementales en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et les purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux [29, 36].

❖ **Effets potentiels sur l'être humain :**

L'impact des polluants pharmaceutiques sur les êtres humains est difficile à étudier en raison de la limitation d'expérimentation sur l'individu. En général, l'évaluation est mise en évidence par des études épidémiologiques

ou par des tests sur des animaux et des cellules. Les perturbations endocriniennes comme le bisphénol A et la 17 β -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer de testicule et de la prostate [37].

En ce qui concerne les antibiotiques, des études ont montré les risques d'antibiorésistance chez les personnes qui travaillent dans l'élevage. En effet, 31% des fermiers présentaient des souches d'*Escherichia coli* résistantes à la tétracycline 5 à 6 mois après son administration aux poulets de la ferme. Des problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent les poissons dans les fermes. Certains chercheurs européens ont proposé une relation causale entre l'utilisation de fluoroquinolones chez les animaux et l'augmentation des infections par *Campylobacter* résistantes aux fluoroquinolones chez les humains. Le risque d'ingestion d'antibiotiques présents en traces dans l'eau de robinet est également possible, vu les études qui ont évalué une concentration de 0,6 à 1,7 ng.L dans le réseau domestique en Italie [36].

II.3.5. La résistance aux antibiotiques :

Les antibiotiques tuent les bactéries, ou bloquent leur prolifération. Les bactéries résistantes développent des gènes leur permettant d'échapper à l'action de ces antibiotiques et deviennent insensible à ces drogues. Nous parlons alors de résistance aux antibiotiques ou aux antibactériens.

Les bactéries résistantes (BR) provoquent chez l'homme ou l'animal des infections plus difficiles à traiter que celles dues à des bactéries non résistantes. Les BR les plus inquiétantes sont les entérobactéries multirésistantes, comme *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*, ce sont des bactéries du tube digestif responsables d'un très grand nombre d'infections ; les staphylocoques dorés résistants à la méthicilline, les bacilles tuberculeux multi-résistants, les *Acinetobacter baumannii* qui sont, des bactéries infectant les poumons de personnes atteintes de mucoviscidose et

qui sont responsables d'infections nosocomiales (acquises en milieu de soin de santé, en particulier les hôpitaux et les cliniques [30].

Après des études menées sur la résistance antimicrobienne de 31 antibiotiques, et les plus fortes résistances ont été détectées dans la carbénicilline (100 %), la céphalothine (92,6 %), l'oxytétracycline (81,3 %) et l'amoxicilline (77,8 %)[30].

II.3.6. Devenir et biodégradabilité des polluants pharmaceutiques dans l'environnement :

Le devenir des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites dans l'environnement demeure encore non élucidé. La faible volatilité des substances pharmaceutiques ainsi que leur polarité indiquent que la distribution dans l'environnement va se faire essentiellement par transport au sein de la voie aqueuse et également au travers des chaînes alimentaires [38].

La persistance des molécules organique de façon générale dans les milieux naturels est liée à deux types de phénomènes: l'adsorption et la dégradation. Ces phénomènes sont influencés par des facteurs naturels dont les plus importants sont les propriétés intrinsèques liées au polluant notamment la solubilité, la polarité et la dégradabilité, ainsi le caractère écosystémique comme la concentration des populations microbiennes, des matières dissoutes, la température, le pH, le degré d'ensoleillement... etc [30].

La photodégradation directe ou indirecte est la voie essentielle de la transformation des produits organiques. Elle dépend de l'intensité du rayonnement solaire, de la profondeur de l'eau et de la présence de la matière organique. La photolyse directe de ces produits est liée à leur capacité d'absorption de la lumière solaire tandis que la photolyse indirecte s'effectue sous l'action d'espèces fortement oxydantes (OH et O₂), générées

par l'action du rayonnement solaire sur les photosensibilisateurs naturels, comme les acides humiques ou les nitrates [30].

La biodégradation des composés organiques dans l'environnement est due à l'action des micro-organismes vivants, qui par leurs systèmes enzymatiques, provoquent une transformation chimique des micropolluants. Cependant, des tests de biodégradation pratiqués sur des antibiotiques ont montré une biodégradation lente à l'exception de la pénicilline G. Gartiser et Coll ont trouvé que l'Ampicilline, l'Oxytétracycline, la Doxycycline et le Thiamphénicol sont biodégradables alors que la Josamycine est résistante [30].

Ces mécanismes ne semblent pas prévalant (ou demeurent encore non élucidés) pour les substances pharmaceutiques à l'exception des oestrogènes, à travers une étude sur les anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'ibuprofène, le naproxène), outre la mise en évidence d'une contamination des eaux souterraines à des concentrations aussi élevées que pour les eaux usées, établissent une corrélation entre la persistance des molécules et les conditions REDOX du milieu et concluent que les conditions toxiques sont favorables à la dégradation des molécules [38].

Parfois, l'efficacité des systèmes biologiques de traitement n'est qu'apparente car les polluants, en particulier les produits hydrophobes, se retrouvent dans la boue sous forme adsorbée. C'est le cas pour certains antibiotiques : des essais de laboratoire ont montré une élimination de 65% de la ciprofloxacine en solution, mais 78% de la quantité éliminée était retenue sur la boue, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu en fait de destruction significative de la molécule par le procédé biologique. Les boues constituent alors une nouvelle voie d'entrée des contaminants dans l'environnement si elles sont utilisées pour enrichir le sol en agriculture [32].

II.3.7. Réglementations et législations :

La directive 70/254/CEE du Conseil de l'Union Européenne subordonne l'utilisation des antibiotiques en tant qu'additifs au niveau vétérinaire à une autorisation des principes actifs dans des conditions d'utilisation définies, pour chaque espèce de destination, à des doses faibles, en vue d'améliorer la croissance des animaux par un effet « régulateur » au niveau de la flore intestinale. Cette utilisation a été très controversée et en 1998, quatre antibiotiques ont été supprimés au sein de l'Union européenne (virginiamycine, bacitracine Zinc, spiramycine, phosphate de tylosine). Le règlement N°1831/2003 du 22/11/2003 prévoit la suppression définitive de l'usage des antibiotiques comme additifs en alimentation animale dès la fin de l'année 2005. Dans ce contexte, l'utilisation des 4 antibiotiques (Monensin, Salinomycine, Avilamycine et Flavophospholipol) est supprimée depuis 2005. En France depuis 1999, un suivi national des ventes de médicaments vétérinaires contenant des antibiotiques est mis en place [39].

Au Liban, il n'y a pas de réglementation au niveau de l'autorité gouvernementale destinée à limiter et empêcher la pollution du système aquatique par les médicaments tels que les antibiotiques. En plus, les projets d'évaluation du niveau de contamination et de risques écotoxicologiques sont absents [39].

Le 30 avril 2014, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a publié son premier rapport mondial sur la résistance aux antimicrobiens dont la résistance aux antibiotiques, qui souligne que « cette grave menace n'est plus une prévision, mais bien une réalité dans chaque région du monde ». Ajoutant que, si rien n'est fait, le monde s'achemine vers une ère post antibiotique, « où des infections courantes et des blessures mineures qui ont été soignées depuis des décennies pourraient à nouveau tuer ». Ce problème est considéré comme une urgence pour cette organisation internationale qui a publié le 27 février 2017 une liste de bactéries contre laquelle il est urgent d'avoir de nouveaux antibiotiques [30].

La protection de l'environnement vis-à-vis des systèmes de production industrielle est abordée de manière éclatée en plusieurs réglementations avec une vision de protection des milieux naturels. La législation relative à l'industrie repose sur les deux lois suivantes [36]:

- La loi 03-10 du 19/07/2003, relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.
- La loi 01-19 du 12/12/2001, relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.

Le cas Algérien :

En Algérie et pour les rejets pharmaceutiques industriels et/ou hospitaliers dans les milieux aquatiques, il n'y a pas de réglementation spécifique, contrairement à certaines molécules issues de l'industrie dont les rejets sont réglementés et les quantités retrouvées dans l'eau sont fixées et normalisées par le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 du journal officiel correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [30].

Tableau II-2 : Valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [30].

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	PH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

PH : Potentiel d'hydrogène
 DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matière en suspension

II.3.8. Choix d'un polluant modèle :

Les antibiotiques, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leur toxicité élevée et la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes. C'est pour ces raisons, notre investigation se focalise sur l'**Oxacilline**, cette molécule a été choisie à cause

de sa faible biodégradabilité dans l'environnement et pour ses graves impacts environnementaux.

Nous avons réservé le chapitre (III) pour traiter en détail notre polluant, par contre l'Oxacilline est une Penicilline de groupe M.

II.3.8.1. Réévaluation des pénicillines du groupe M :

Dans le cadre de la réévaluation du rapport bénéfice-sécurité d'emploi des pénicillines du groupe M, l'Afssaps a pris les décisions suivantes:

- ✓ Retrait du marché de spécialités à base d'oxacilline orale et suppression du recours à la voie intra-musculaire des spécialités à base d'oxacilline et de cloxacilline à compter du 23 mai 2011
- ✓ Maintien de:
 - La voie intraveineuse pour l'oxacilline et la cloxacilline.
 - La cloxacilline par voie orale, uniquement dans le traitement des infections cutanées peu sévères.

Il a en effet été démontré que les recommandations posologiques actuelles exposaient à des sous-dosages avec risques d'échecs, notamment pour les infections potentiellement graves tout en favorisant l'antibiorésistance. Pour obtenir le niveau de concentration d'antibiotique requis pour être efficace dans le traitement des infections considérées, des augmentations posologiques étaient nécessaires. Compte tenu des spécificités pharmacocinétiques des spécialités disponibles et des contraintes liées aux voies d'administration, elles n'ont pas pu être possibles dans toutes les situations.

II.3.9. Le marché Algérien des produits pharmaceutiques :

La consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65 % entre 2000 et 2015, elle est passée de 21,1 milliards de doses quotidiennes déterminées en 2000 à 34,8 milliards en 2015 dans 76 pays dans le monde. À cet égard, une étude publiée dans la revue américaine Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), a révélé que le niveau de

consommation d'antibiotiques a particulièrement augmenté dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. L'Algérie a été citée parmi le top 5 des pays dans le monde, où le taux de consommation d'antibiotiques a été évalué à 40 doses quotidiennes déterminées pour 1 000 habitants. D'après cette étude, nous constatons que le taux de consommation d'antibiotiques en Algérie a dépassé les niveaux généralement observés dans les pays à revenu élevé. Face à ce niveau, nous soulignons la nécessité d'une surveillance et un strict contrôle de la consommation d'antibiotiques pour soutenir les politiques visant à réduire son utilisation [30].

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante, jusqu'à ce jour, la demande nationale en médicaments, n'a pas pu être satisfaite que par le recours, parfois quasi exclusif aux importations. De 1990 à 2013, la consommation de médicaments a connu une tendance haussière, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, ce montant a été multiplié par 7,73 en 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013. La consommation des produits pharmaceutiques par habitant a progressé de 393,33 % entre 1990 et 2013 en passant de 15 à 74 dollars USD. Les classes thérapeutiques sur lesquelles a porté la demande algérienne de médicaments en 2013 sont l'Infectiologie 19 %, puis Métabolisme -Nutrition -Diabète (18 %), suivis de cardiologie et Angéologie (14 %) et de l'endocrinologie et hormones (9 %). Les tendances de la consommation algérienne rejoignent celles des pays industrialisés du fait notamment du vieillissement de la population et de l'accroissement des maladies de « civilisation » [30].

II.3.10. Stratégies de lutte et procédés de dépollution :

❖ Stratégies de lutte contre la pollution :

En ce qui concerne la surveillance des produits pharmaceutiques, la tendance actuelle est de définir des priorités afin que cette tâche puisse être restreinte à un nombre limité de molécules, mais il y a peu d'information dans la littérature sur la façon d'effectuer cette sélection. La connaissance de

l'impact des produits pharmaceutiques et de leurs interactions avec les écosystèmes, le biote (c'est-à-dire l'ensemble des organismes vivants - faune, flore, champignons et micro-organismes) et les êtres humains. En outre, l'utilisation de produits pharmaceutiques croît avec le vieillissement des populations. Ces raisons ont amené nos sociétés à mettre en avant le principe de précaution qui prévoit que chaque contamination a des effets négatifs sur la nature et que par conséquent, nous devons agir bien avant d'avoir des preuves concrètes des effets nocifs causés par ces polluants. Les solutions pour réduire la présence de ces composés dans l'environnement peuvent être [32]:

- Le contrôle des médicaments à la source.
- Un traitement séparé des eaux particulièrement contaminées, principalement celles issues des hôpitaux.
- Le développement de nouveaux traitements qui peuvent éliminer ces composés.
- L'amélioration des systèmes de traitement déjà existants.

❖ **Procédés de dépollution :**

L'élimination des composés pharmaceutiques dans les stations de traitement des eaux usées par traitements conventionnels tels que la filtration et les boues activées n'est pas très efficace pour des raisons de temps de séjour trop courts dans les bassins de boues activées, de non-biodégradabilité ou de toxicité pour les bactéries. En effet, ces composés sont retrouvés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau potable, etc....De plus, les conditions de traitement comme le temps de pluie, la température, le type d'aération, le type de traitement tertiaire et l'infiltration modifient beaucoup l'efficacité du traitement [36].

Cependant, les technologies avancées dans le domaine du traitement nécessitent d'être évaluées et éventuellement utilisées, surtout celles qui permettent soit l'élimination complète de ces composés présents dans

l'environnement, soit la destruction de leur activité biologique. Ces techniques incluent :

✓ **Procédés Biologiques :**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels [41].

De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 < 2$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5. Le rapport DCO/DBO_5 , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro [41].

• **Biodégradation :**

Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformé en sous-produits de dégradation), en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de micro-organismes utilisés [38].

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [30].

✓ **Procédés physico-chimiques :**

Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

- **L'adsorption :**

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes, elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [42].

- **Coagulation/Floculation/Séparation :**

La coagulation/floculation/séparation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter elles-mêmes, elle implique le plus souvent l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al (III) ou Fe (III), qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs [43].

- **L'électrocoagulation :**

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que ceux rencontrés dans des rejets contenant des métaux lourds, des composés organiques, des huiles et des suspensions [43].

- **Techniques membranaires :**

La séparation membranaire est largement utilisée pour le traitement des effluents industriels contenant les mélanges de sels, d'acides et de solvants. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques [44].

- ✓ **Procédés d'oxydations classiques :**

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, le permanganate... etc. L'inconvénient de ces procédés réside dans l'incorporation d'une quantité importante d'oxydants et la formation des dérivés chlorés [30].

- ✓ **Procédés d'oxydations avancés :**

Les procédés d'oxydation avancée (POA), en utilisant la combinaison d'oxydants puissants (O_3 , H_2O_2) avec des sources d'énergie élevée (ultra-violet, ultra-son, faisceaux d'électron) et des catalyseurs (Fe^{2+}) ou photocatalyseurs (TiO_2)[36].

Chapitre III

Matériels,

Méthodes

et

Résultats

CHAPITRE III

MATERIELS, METHODES ET RESULTATS

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous vous parlerons des matériels utilisés, bien sûr de notre adsorbant qui est l'oxacilline, de notre adsorbant qui est une biomasse issue de la laiterie (mélange de matière minérale et organique), nous allons vous énumérer les appareils de grandes utilités pour une adsorption et en fin vous parler des méthodes de caractérisation et de détermination des concentrations.

Malgré cette pandémie de Covid-19, en raison de manque d'information sur notre biomasse, surtout avec la bonne foi de notre encadreur, nous avons eu la chance de faire deux sorties pour la laiterie d'ARIB afin d'avoir des informations et pouvoir prélever notre biomasse et la soumettre à des analyses au CRAPC toujours par le biais de notre cher encadreur.

En raison des conditions sanitaires qui nous ont empêché de faire la partie adsorption de notre travail, nous allons pour les méthodes de caractérisation et de détermination des concentration, vous laisser des exemples de résultats issus d'autre travaux déjà faits et leurs explication plus ou moins détaillés sans faire de discussion en y laissant les références .

III.2. Matériels :

III.2.1. Adsorbat (Oxacilline) :

III.2.1.1. Introduction :

L'oxacilline, un dérivé de la méthicilline, a été synthétisée pour la première fois au début des années 1960 dans le cadre d'une initiative de recherche dirigée par Peter Doyle et John Naylor de Beecham, en association avec Bristol-Myers.

Des membres de la famille des isoxazolyl pénicillines, qui comprennent la cloxacilline , la dicloxacilline et l'oxacilline, ont été synthétisés pour contrer la prévalence croissante des infections causées par *Staphylococcus aureus* résistant à la pénicilline. Alors que la méthicilline ne pouvait être administrée que par injection, les isoxazolylpénicillines, y compris l'oxacilline, pouvaient être administrées par voie orale ou par injection [45].

III.2.1.2. Définition :

L'oxacilline est une antibiotique bêta-lactame de forme bicyclique à spectre étroit de la classe des pénicillines développé par Beecham[45].

Il a été breveté en 1960 et approuvé pour un usage médical en 1962 [46].

Les espèces habituellement sensibles à l'oxacilline (> 90 % des souches) sont les germes aérobies à Gram + (*Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus* sensible à l'oxacilline) [47].

III.2.1.3. Identification :

Comme avec les autres membres de la famille des pénicillines, la structure chimique de l'oxacilline comprend un noyau d'acide 6-aminopénicillanique avec un substituant attaché au groupe amino. Le noyau de l'acide 6-aminopénicillanique est constitué d'un anneau thiazolidine attaché à un anneau β -lactame, qui est le fragment actif responsable de l'activité antibactérienne de la famille des pénicillines. On pense que le

substituant présent sur l'oxacilline confère une résistance à la dégradation via les β -lactamases bactériennes [48].

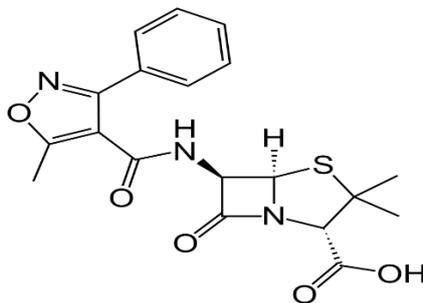


Figure III.1 : Structure chimique de l'oxacilline

✓ **La formule brute :**



✓ **La masse molaire :**

$$403,452 \pm 0,024 \text{ g/mol}$$

$$\text{C } 56,56 \%, \text{ H } 5,25 \%, \text{ N } 10,42 \%, \text{ O } 19,83 \%, \text{ S } 7,95 \%$$

III.2.1.4. Mode d'action :

L'oxacilline, par l'intermédiaire de son cycle β -lactame, se lie de manière covalente aux protéines de liaison à la pénicilline, qui sont des enzymes impliquées dans la synthèse de la paroi cellulaire bactérienne. Cette interaction de liaison interfère avec la réaction de transpeptidation et inhibe la synthèse du peptidoglycane, un composant important de la paroi cellulaire. En diminuant l'intégrité de la paroi cellulaire bactérienne, on pense que l'oxacilline et d'autres pénicillines tuent les bactéries en croissance active par autolyse cellulaire [48].

III.2.1.5. Indication :

Antibiotique de première intention en cas d'infection aux staphylocoques sensibles aux pénicillines M dans leur localisation

cutanée ou de parties molles, ostéoarticulaires, pleuropulmonaires, génito-urinaires, endocardiques et septicémiques.

III.2.1.6. Contre-indication :

L'utilisation de l'oxacilline est contre-indiquée chez les personnes qui ont présenté une réaction d'hypersensibilité à tout médicament de la famille des antibiotiques de la pénicilline [49]. L'allergénicité croisée a été documentée chez des personnes prenant de l'oxacilline qui ont déjà présenté une réaction d'hypersensibilité lors de l'administration de céphalosporines et de céphamycines [50].

III.2.1.7. Effets indésirables :

Les effets indésirables fréquemment rapportés associés à l'utilisation de l'oxacilline comprennent les éruptions cutanées, la diarrhée, les nausées, les vomissements, l'hématurie, l'agranulocytose, l'éosinophilie, la leucopénie, la neutropénie, la thrombocytopénie, l'hépatotoxicité, la néphrite interstitielle aiguë et la fièvre. Il a été rapporté que de fortes doses d'oxacilline provoquent une toxicité rénale, hépatique et nerveuse. Commune à tous les membres de la classe des pénicillines, l'oxacilline peut provoquer des réactions d'hypersensibilité aiguës ou différées. Par injection, l'oxacilline peut provoquer des réactions au site d'injection, qui peuvent être caractérisées par une rougeur, un gonflement et des démangeaisons [49].

III.2.1.8. Spécialités contenantes :

A ce jour, une seule spécialité commerciale est disponible sur le marché français : BRISTOPEN® 1 g, poudre et solvant pour solution injectable (BRISTOL MYERS SQUIBB).

La spécialité BRISTOPEN® est constituée d'oxacilline sodique en lyophilisat, à reconstituer avec 5 ml d'eau pour préparations injectables (EPPI) selon les recommandations du RCP (Réanimation cardio-pulmonaire).

L'oxacilline peut être diluée avec une solution salée isotonique (NaCl à 0,9 %), glucosée isotonique (5 %), EPPI [51]. L'oxacilline est incompatible avec la cytarabine, le bicarbonate de soude et le vérapamil [52]. Son sel de sodium est incompatible avec les aminoglycosides et tétracyclines [53].

III.2.2. Adsorbant (Biomasse morte) :

Nous allons en premier lieu vous présenter un peu l'usine de la quelle provient notre biomasse.

III.2.2.1. Généralité et informations supplémentaires sur l'usine :

La laiterie d'ARIB existe depuis 1989 , mise en place par des italiens , elle est une usine complète dotée d'une unité de production , une unité d'emballage , une unité de distribution une unité de traitement d'eau pour la préparation du lait , un laboratoire d'analyse pour lait et produits laitiers , une grande unité de réparations (garage pour automobile , et une salle mécanique pour le réparations des machines).

➤ Fonctionnement :

L'usine pour son activité journalière sur 100 utilise 60% de lait industriel et 40% de lait de vache. Avec le lait de vache la production va de 20000 à 40000 litres et pour le lait industriel la production avoisine les 80000 litres, or pour 1 litre de lait il faut utiliser au minimum 7 litres d'eau déjà traitée au sein de la station de traitement de l'usine avant d'être envoyée à la cellule de production. Ce traitement consiste à faire passer l'eau en premier temps dans une série de deux filtres à sable contenant chacun des couches de graviers à granulométries différentes pour l'arrêt des grains de sable et une couche de charbon actif pour adsorber le chlore et les matières organiques et en seconde position dans une série de deux adoucisseurs contenant de la résine qui est un capteur de calcium et de magnésium et enfin l'eau subit un dosage de javel .

➤ **Les produits de l'entreprise :**

Les produits de la laiterie d'ARIB sont divers : lait frais, lait fermenté, lait caillé, crème fraîche, yaourt, latte fraîche etc...

➤ **Les rejets de la laiterie :**

Il y'a deux types de déchets produits par l'usine qui sont :

- Les déchets plastiques (emballages gâtés) qui sont renvoyés au recyclage au lieu d'être éjectés dans l'environnement,
- Les effluents liquides industriels (déchets de lait, déchets de lavage, déchets du laboratoire) qui au jour d'aujourd'hui sont éjectés directement en raison de l'arrêt de la station de traitement des déchets par ce que ces effluents respectent les normes de tolérance Algérienne

III.2.2.2. Définition :

La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matière organique aussi bien les matières d'origine végétale (résidus alimentaires, bois, feuilles) que celles d'origine animale (cadavres d'animaux, êtres vivants du sol).

Dans notre cas notre adsorbant est une **boue morte de la laiterie**.

➤ A l'état de roche:



Figure III.2 : La biomasse à l'état de roche

- A l'état tamisé à une granulométrie de 500 micro



Figure III.3 : La biomasse broyée et tamisée à 500 micro

III.2.2.3. Provenance :

Dans notre cas précis notre biomasse est d'origine lactique, elle est issue des produits laitiers de l'usine de lait d'ARIB.

Elle provient entre autre de :

- Des unités de production des produits laitiers
- Des cellules de CIP (Cleaning in place « Lavage sur place »)

A notre passage à l'usine le chargé du traitement des déchets nous a fait comprendre qu'il n'y a pas de boue active car la station de traitement ne fonctionne plus depuis 2014 par ce que les rejets de l'usine sont dans l'intervalle de tolérance selon les décrets réglementant la toxicité des effluents liquides industriels rejetés dans l'environnement.

III.2.2.4. Composition :

La biomasse laitière est essentiellement bactérienne, elle est une boue phospho-azotique à cause de l'utilisation de l'acide nitrique et soude caustique au niveau du lavage sur place (CIP) et aussi à cause de l'azote présent dans les acides aminés.

Cette biomasse est le cumul du dépôt de la matière organique et minérale dû aux traitements physicochimiques et biologiques des eaux usées de l'unité. Notre biomasse est une boue à 93% organique.

III.2.2.5. Conditions d'échantillonnage de la biomasse :

En raison de la non fonctionnalité de la station de traitement comme vous allez voir ci-dessous sur une image d'un bassin contenant la boue morte.



Figure III.4 : Bassin contenant la biomasse

Nous avons été obligés de créer une pelle manuelle (image ci-dessous) avec une cuillère et des bâtons, le tout dépassant une longueur de 5m pour pouvoir retirer de la boue sèche.

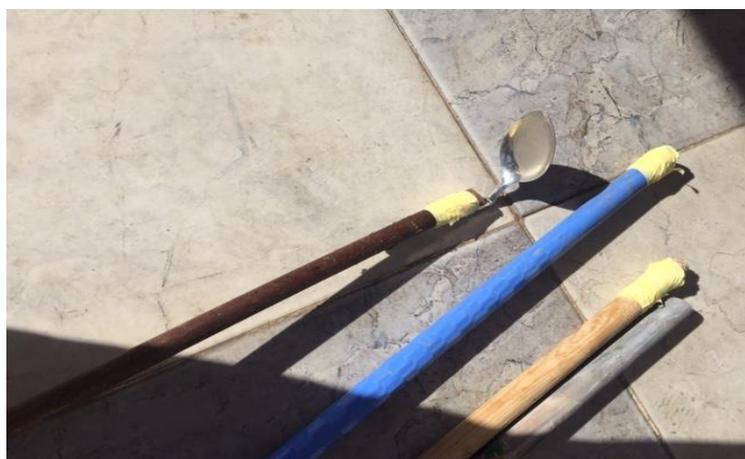


Figure III.5 : Moyen d'échantillonnage

III.2.3. Appareillages :

III.2.3.1. Appareils :

Nous n'avons pas utilisé tous ces appareils mais comme ils sont utilisés dans les travaux d'adsorption, nous avons jugé nécessaire de les citer :

- Une balance analytique
- Un agitateur magnétique
- Une étuve
- Un pH-mètre
- Une centrifugeuse
- Un spectrophotomètre UV
- Un microscope électronique à balayage
- Un diffractomètre à rayon
- Un spectromètre IR
- Un tamis (500 micro)



- Un mortier



III.3. Méthodes utilisées :

III.3.1. Méthodes de caractérisation :

III.3.1.1. Diffraction au rayon X :

➤ **Definition :**

La Diffraction des Rayons X sur une poudre à la température ambiante est généralement destinée à l'identification des phases cristallines à l'évaluation de la cristallinité des échantillons et au calcul des paramètres de la maille cristalline.

➤ **Principe :**

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace;

c'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [54].

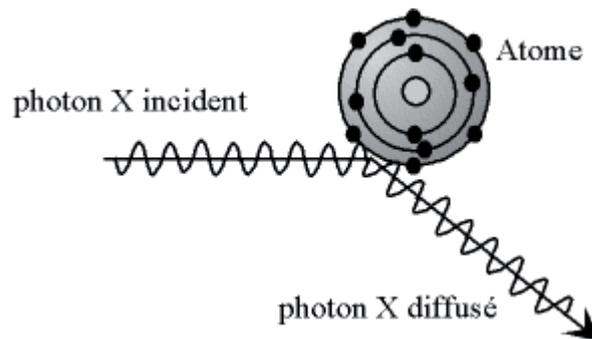


Figure III.6 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance inter réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X[54].

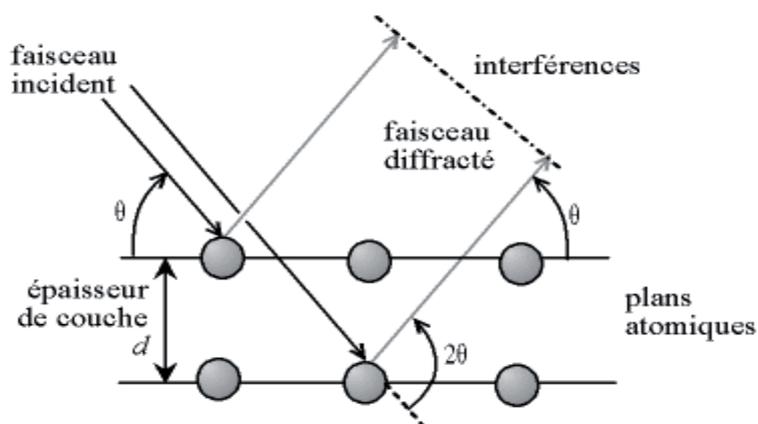


Figure III.7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

➤ **Exemple de spectre ou diffractogramme :**

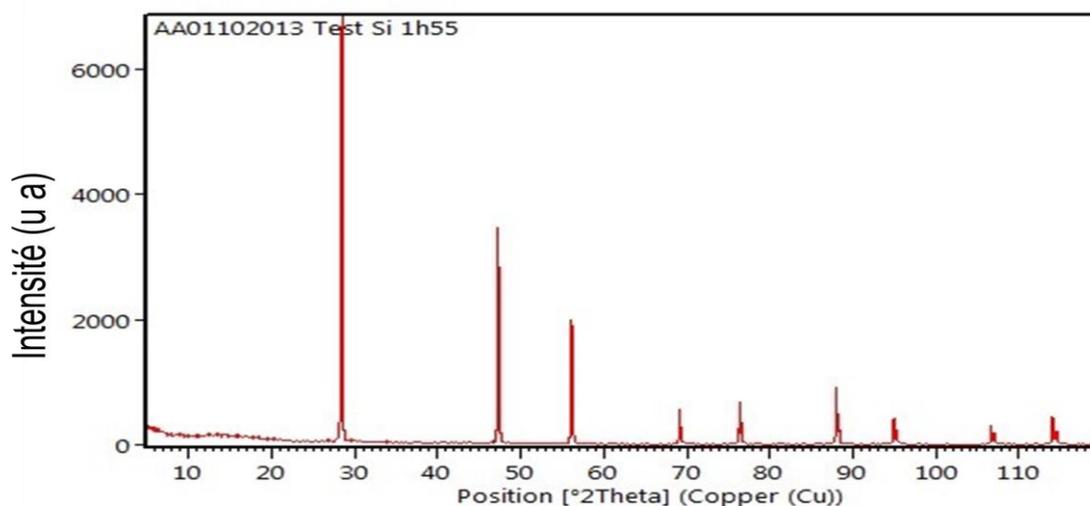


Figure III.8 : Exemple de spectre de DRX

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics: analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- Largeur des pics: taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité des pics: estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle [54].

➤ **Application de la DRX:**

Utilisé pour :

- L'analyse qualitative et quantitative de phase.
- Détermination de la structure.
- Mesure de la texture et pour la cristallographie [54].

III.3.1.2. Spectroscopie infrarouge :

➤ Définition:

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons.

Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée [55].

➤ Domaine lumineux :

Le domaine infrarouge est compris entre 10 cm^{-1} et 12500 cm^{-1} et est divisé en trois domaines [56]:

- le lointain infrarouge entre 10 et 400 cm^{-1}
- le moyen infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1}
- le proche infrarouge entre 4000 et 12500 cm^{-1}

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400 – 4000) cm^{-1} est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des diphosphates [57].

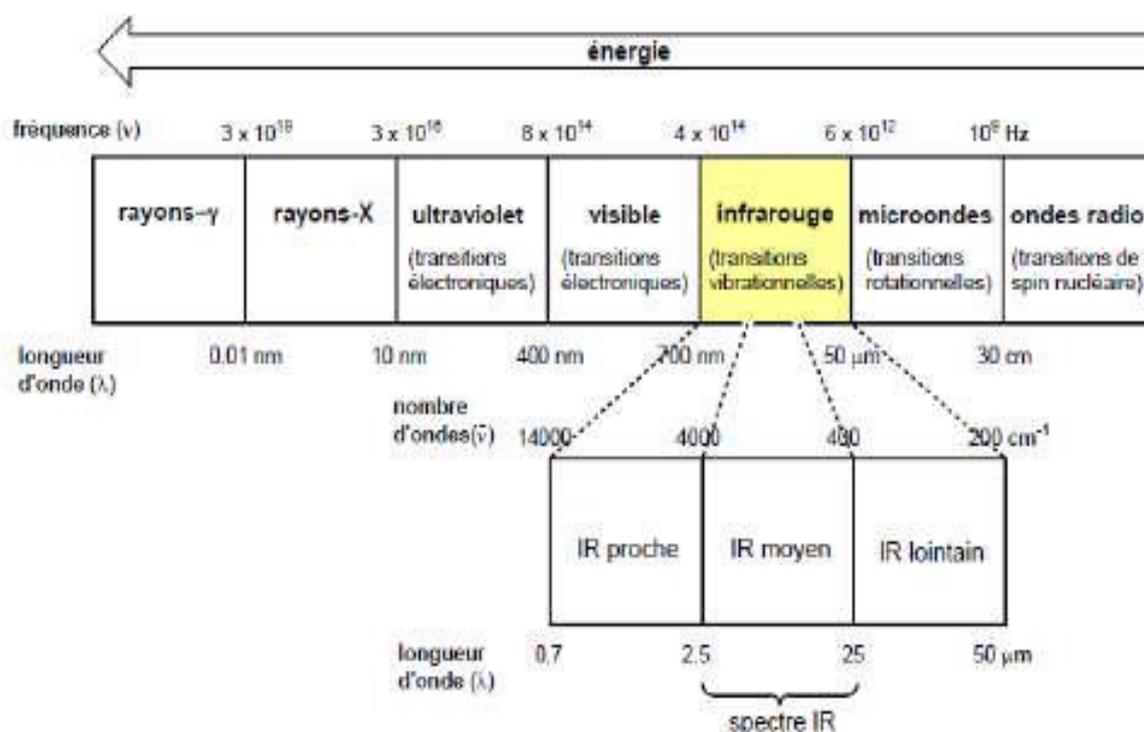


Figure III.9 : Spectres électromagnétiques [56].

➤ Principe :

Dans la gamme des énergies correspondant au domaine infrarouge, ce sont les énergies de vibration des atomes et des mouvements de la couche électronique qui sont perturbées. Le fait que l'état énergétique de la molécule soit décrit par des niveaux discrets d'énergie, implique que l'interaction entre l'onde incidente et la molécule ne se fait que pour des valeurs précises d'énergie. La spectroscopie d'absorption IR donne des informations sur les vibrations moléculaires qui sont caractéristiques de l'environnement local des liaisons chimiques et de leur nature.

En IR, une molécule est capable d'interagir avec le champ électromagnétique et d'absorber un photon de fréquence ν , si elle possède au moins transitoirement, un dipôle oscillant à cette fréquence. Si on apporte de l'énergie au système par l'intermédiaire d'un rayon lumineux, il l'absorbe à condition que l'énergie du rayonnement soit égale au pas énergétique

séparant le niveau fondamental et le premier niveau excité. Il faut en d'autres termes satisfaire à la relation :

$$\Delta E = h\nu$$

Avec h la constante de Planck égale à $6,6256 \cdot 10^{-34}$ J.s et ν est la fréquence de l'onde électromagnétique [56].

➤ **Exemple d'Analyse d'un spectre IR :**

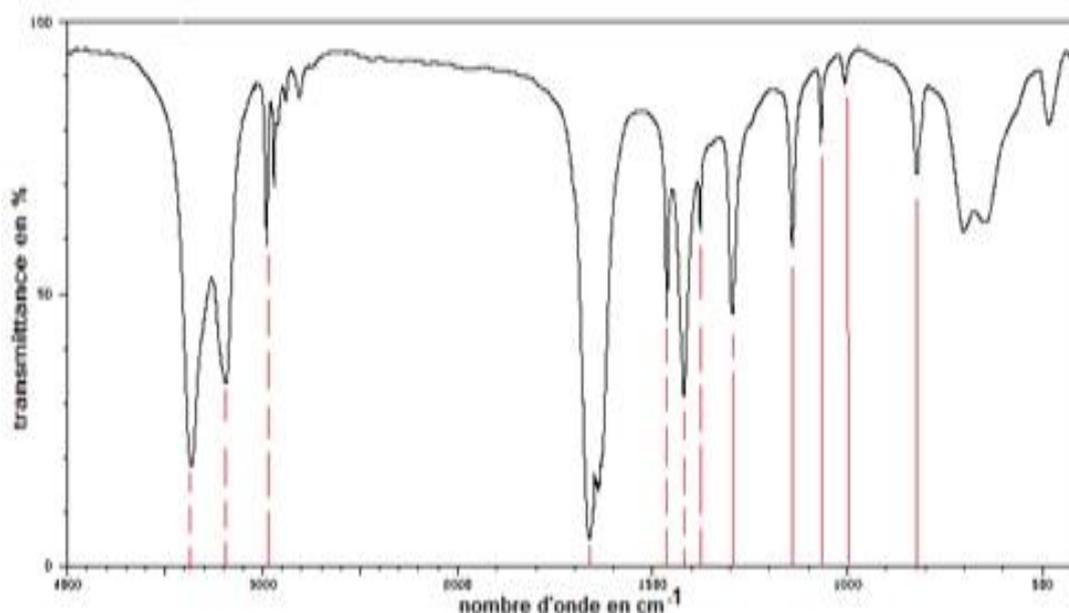


Figure III.10 : analyse d'un spectre IR du Propionamide [58].

- $3100\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{N-H}_2} < 3500\text{cm}^{-1}$: le spectre présente une bande d'absorption intense qui se dédouble en 2 pics à 3100cm^{-1} et 3400cm^{-1} , la molécule possède donc d'un groupe N-H₂, il ne s'agit pas d'un groupe N-H car il y a où il y aurait un simple pic non dédoublée.
- $2800\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C}_{\text{tet}}\text{-H}} < 3000\text{cm}^{-1}$ et $1415\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C}_{\text{tet}}\text{-H}} < 1470\text{cm}^{-1}$: le spectre présence 2 pics entre 2800cm^{-1} et 3000cm^{-1} la molécule possède des liaisons C_{tet}-H.

- $1660\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C=O}} < 1680\text{cm}^{-1}$: le spectre présente une bande d'absorption large et intense à 1680cm^{-1} la molécule possède une liaison C=O. pour $\nu_{\text{C=O}} = 1660-1680$ il s'agit d'un amide ou d'un acide carboxylique.
- $1625\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C=O}} < 1685\text{cm}^{-1}$: la molécule ne possède pas de liaison C=C.
- $1000\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C-C}} < 1250\text{cm}^{-1}$: le spectre présente deux pics à 1100cm^{-1} et 1250cm^{-1} : la molécule possède des liaisons C-C.
- $1020\text{cm}^{-1} < \sigma_{\text{C-N}} < 1220\text{cm}^{-1}$: le spectre présente plusieurs pics les molécules possèdent de liaison C-N[58].

➤ Application de la spectroscopie IR :

La spectroscopie IR trouve aujourd'hui des applications dans de nombreux domaines : l'agro-alimentaire, la médecine, l'environnement, la biologie, la microbiologie, la chimie.... En effet, la plupart des molécules organiques possèdent une signature caractéristique dans ce domaine spectral. En microbiologie, la spectroscopie moyenne infrarouge (MIR) permet l'identification et la classification d'espèces bactériennes. Cette technique permet également de détecter des composés intracellulaires, de suivre la production des produits en réponse à des variations environnementales, des interactions cellule/médicament.... En biologie, la spectroscopie MIR est utilisée pour l'analyse de fluides biologiques (sérum, sang, urine, salive...) et de tissus. Les analyses sur fluides ont pour but principal, la mise au point de méthodes quantitatives. Cependant, ces analyses sont réalisées à partir de fluides biologiques déshydratés (film). Les études sur tissus ont pour objectif des analyses qualitatives et semi-quantitatives. L'analyse des spectres donne des informations sur la composition et les variations structurales des biomolécules du tissu analysé et permet ainsi, par exemple, la détection de cellules cancéreuses [59].

III.3.1.3. Microscopie électronique à balayage :

➤ Définition:

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide [60].

➤ Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [60].

➤ Exemple de résultat de MEB:

• **Cas du Kaolin :**

L'image au microscope électronique à balayage présente des agrégats de grains du kaolin sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (1 μ m) (**Figure III.11 à 14**), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière ; ceci confirme la composition hétérogène de notre kaolin révélée par le DRX (kaolinite + dickite + illite + quartz)[61].

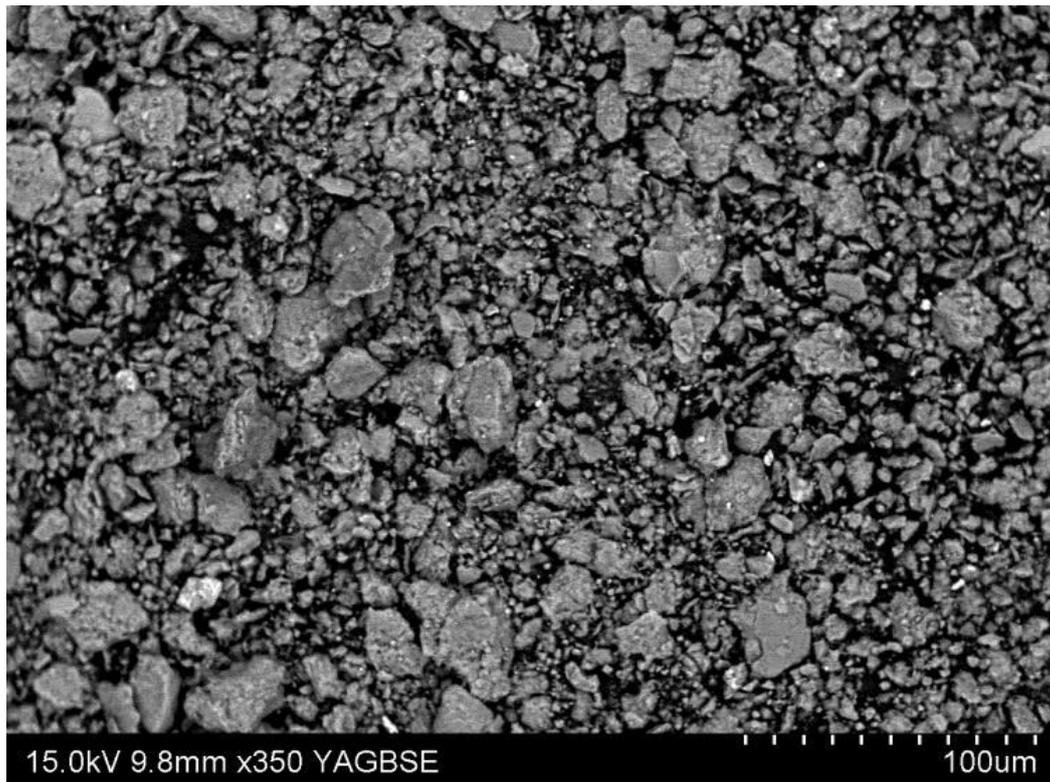


Figure III.11 :Planche photographique du kaolin au MEB à 100 μm

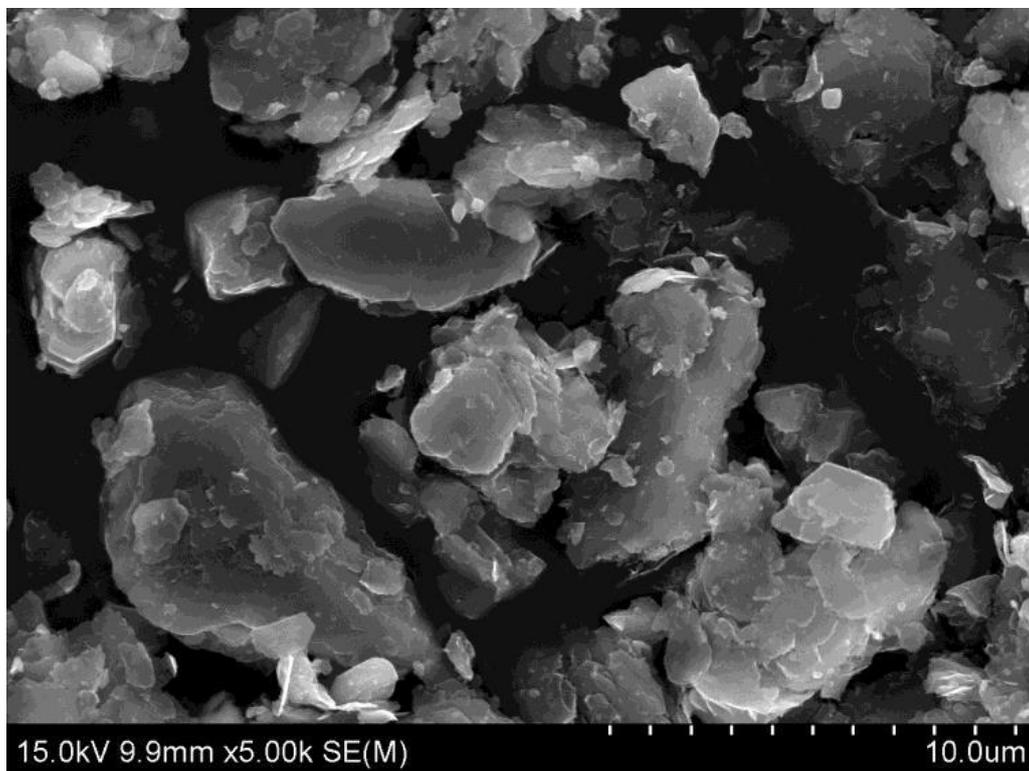


Figure III.12 :Planche photographique du kaolin au MEB à 10 μm

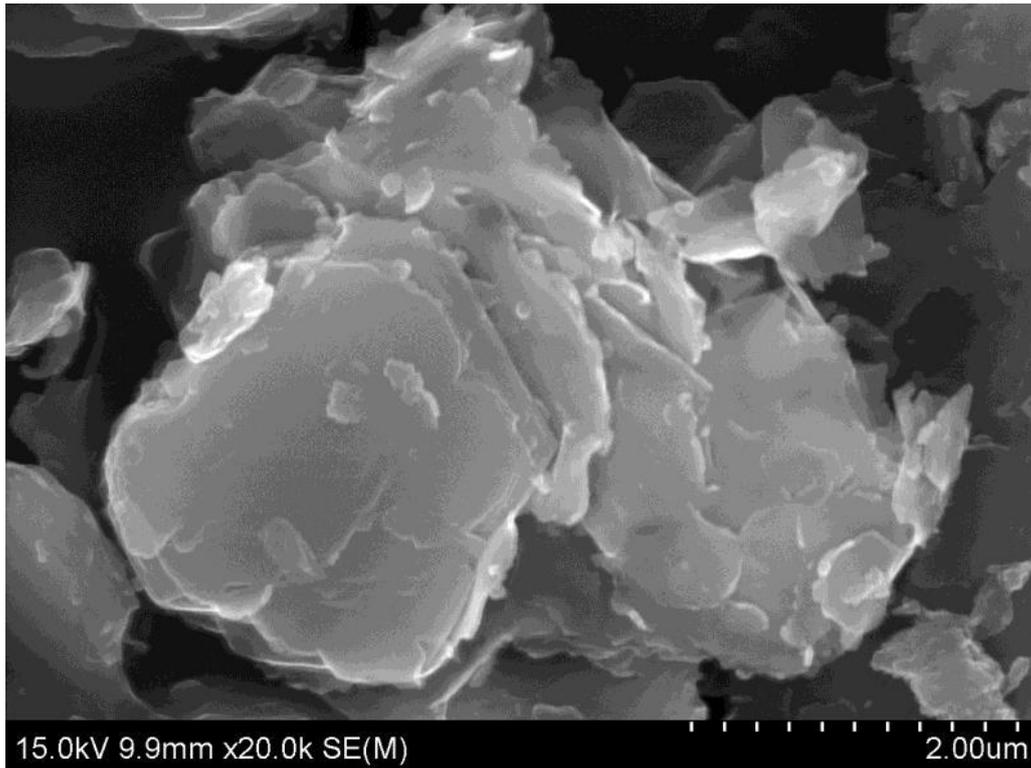


Figure III.13 : Planche photographique du kaolin au MEB à 2 μm

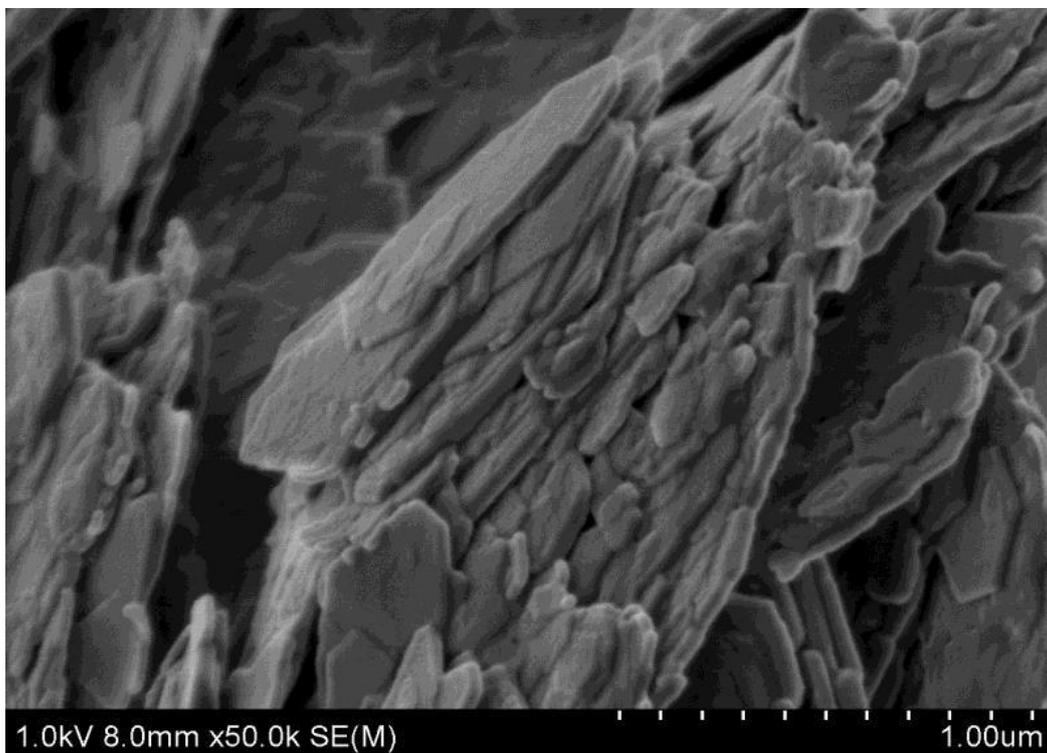


Figure III.14 : Planche photographique du kaolin au MEB à 1 μm

La morphologie des plaquettes de kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale). Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite[61].

Le spectre EDX (**Figure III.15**) montre que ces petites plaquettes constituent Al, Si, Mg, Fe, Na, Ca, K, Ti et O. Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse DRX qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO , K_2O et TiO_2 [61].

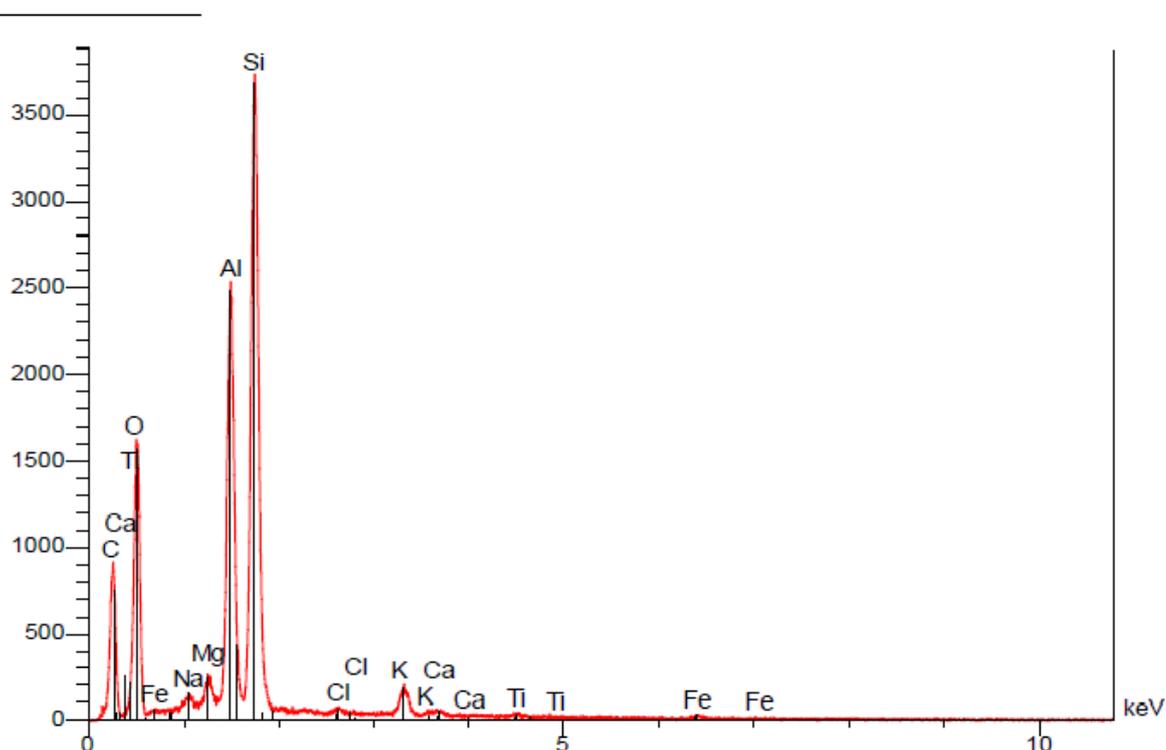


Figure III.15 : Spectre EDX des éléments présents sur la surface du Kaolin Brut

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau I.4 montrent que le kaolin possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 47,95 %, suivi par le silicium 28,71 % et l'aluminium avec 16,73 % [61].

➤ **Application du MEB :**

Utilisé pour :

- Générer des images à haute résolution de formes des objets.
- Déterminer les compositions chimiques, structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon [60].

III.3.1.4. La mesure de la surface spécifique (BET) :

➤ **Définition:**

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noirs de carbones, charbon actif.

Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. A titre d'exemple, des charbons actifs pourront développer des surfaces spécifiques très élevées (plus de 1000 m²/g), alors que des billes de verre non poreuses ne développeront pas des surfaces spécifiques supérieures à 1m²/g [62].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon : l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface < 10 m²/g) ou élevée (surface > 100 m²/g) [63].

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

➤ **Principe :**

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser, elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique de corps en présence [60].

➤ **Exemple de résultat du BET:**

Les analyses concernant la mesure de la surface spécifique BET ont été réalisés au Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous [60]:

Tableau III.1 : Exemple de Résultats pour la mesure de l'aire spécifique

Support	DCB	DCC
S (m ² /g)	0	54.7

Les valeurs obtenues indiquent l'existence de macrospores sur la surface du support [60].

➤ **Application du BET:**

Voici quelques-unes des applications les plus couramment utilisées:

Produits pharmaceutiques :

La surface et la porosité jouent un rôle majeur dans la capacité à purifier, traiter, mélanger, comprimés et emballer une substance médicamenteuse. La durée de conservation utile et la vitesse de dissolution (régissant la rapidité avec laquelle le médicament devient disponible pour l'organisme) dépendent de la surface et de la porosité du matériau.

Céramique :

Les informations sur la surface et la porosité aident à déterminer les procédures de durcissement et de collage, à assurer une résistance à l'état vert adéquate et à produire un produit final de résistance, texture, apparence et densité souhaitées.

Charbons actifs :

La surface et la porosité doivent être optimisées dans des plages étroites pour effectuer correctement la récupération des vapeurs d'essence dans les automobiles, la récupération des solvants dans les opérations de peinture ou le contrôle de la pollution dans la gestion des eaux usées.

Noir de carbone :

Les fabricants de pneus ont découvert que la surface du carbone affecte la durée de vie, la traction et les performances des pneus. L'utilisation prévue du pneu, ou le type de véhicule sur lequel il sera placé, détermine si des carbones de faible ou de grande surface seront nécessaires.

Peintures et revêtements :

La surface du pigment ou de la charge influence la brillance, la texture, la couleur, la saturation des couleurs, la luminosité, la teneur en solides et les propriétés d'adhérence du film. La porosité peut contrôler les propriétés d'application telles que la fluidité, le séchage ou le temps de prise et l'épaisseur du film.

Catalyseurs :

La surface active et la structure poreuse des catalyseurs ont une grande influence sur les taux de production. La limitation de la taille des pores permet uniquement aux molécules de tailles souhaitées d'entrer et de sortir, créant un catalyseur sélectif qui produira principalement le produit souhaité. Les expériences de chimisorption sont précieuses pour la sélection de catalyseurs pour un but particulier, la qualification des vendeurs de catalyseurs et le test de la performance d'un catalyseur au fil du temps pour déterminer quand le catalyseur doit être réactivé ou remplacé.

Implants médicaux :

La surface et la porosité des matériaux utilisés dans les implants médicaux influencent l'adhésion du matériau à l'os ou aux tissus naturels.

Électronique :

La fabrication de condensateurs miniatures compacts utilisant un minimum de matières premières coûteuses nécessite le développement de matériaux contrôlés à grande surface avec un réseau de pores soigneusement conçu.

Cosmétiques :

La surface est souvent utilisée par les fabricants de cosmétiques comme prédicateur de la taille des particules lorsque les tendances d'agglomération des poudres fines rendent l'analyse avec un instrument de granulométrie difficile.

Nanotubes :

La surface et la microporosité des nanotubes sont utilisées pour prédire la capacité d'un matériau à stocker de l'hydrogène.

III.3.1.5. Fluorescence X :

➤ Définition:

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

➤ Principe :

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. On distingue, des plus énergétiques aux moins énergétiques, les rayons gamma, les rayons X, les Ultra Violet, la bande du visible, l'Infra Rouge. Les rayons X représentent la partie du spectre électromagnétique comprise entre 100eV et 1 MeV. L'énergie contenue dans les photons X est donc bien plus grande que celle des photons lumineux et est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes. L'énergie E et la longueur d'onde λ d'un photon sont liées par la relation $E = h.c / \lambda$ où h est la constante de Planck ($6,6.10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière (3.10^8 m/s).

En spectrométrie de fluorescence X, les sources de rayonnements X habituellement utilisées sont les tubes à rayons X ou les sources radioactives

(surtout pour les appareils portables mais qui tendent à disparaître avec le développement des mini-tubes). Du fait de leur énergie importante, les photons X émis par un tube ont la capacité d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X [64].

➤ **Application du FRX :**

La spectrométrie de fluorescence X permet l'analyse de nombreux type de matériaux. Néanmoins, chaque laboratoire équipé de ce type d'appareillage est plus ou moins dédié à l'étude d'un matériau en particulier et aura développé ses propres méthodes de préparation en fonction des caractéristiques des échantillons à analyser. Mais surtout il aura mis au point une calibration adaptée à la matrice des échantillons, avec un lot de standards appropriés. Le choix de ces standards et la mise au point de la calibration d'un spectromètre de fluorescence X sont des étapes, qui peuvent paraître longues et fastidieuses, mais dont la qualité sera le garant de résultats fiables et reproductibles.

III.3.2. Méthodes de détermination de concentrations

III.3.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

➤ **Définition:**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes[65].

➤ **Domaine de la lumière UV et visible :**

C'est la plus ancienne des spectroscopies d'absorption utilisées par le chimiste. Le domaine des UV s'étend en principe de $\lambda = 10 \text{ nm}$ à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et le domaine de la lumière visible de $\lambda = 400 \text{ nm}$ à $\lambda = 800 \text{ nm}$. Cependant, on se limite en général à $\lambda > 200 \text{ nm}$ en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'onde inférieures à 190 nm [66].

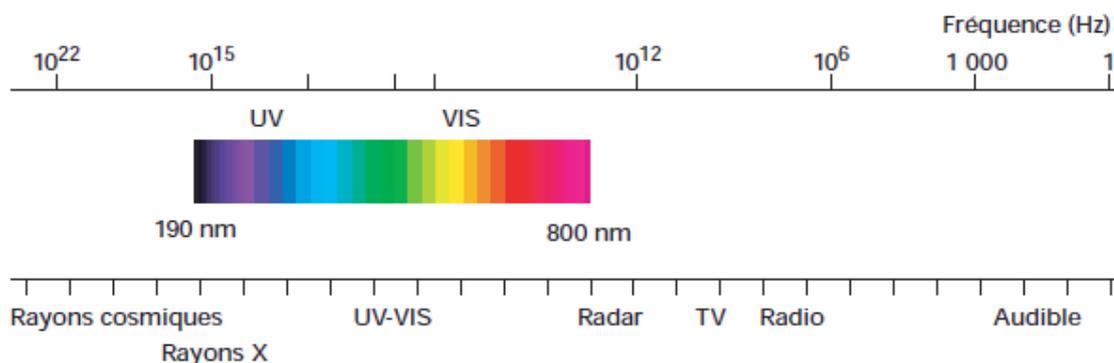


Figure III.16 :Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

➤ **Principe :**

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [67].

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine $190 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques. Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à

étudier .Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [68].

➤ **Exemple de spectre :**

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité[69].

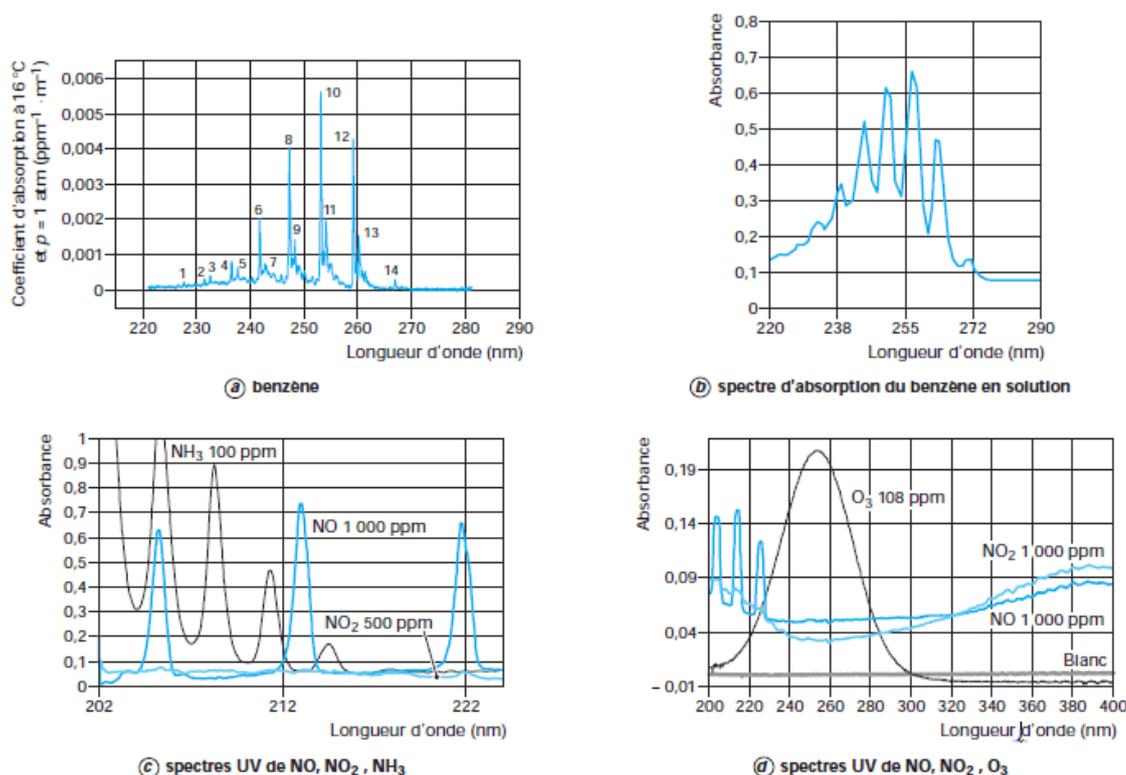


Figure III.17 : Quelques spectres d'absorption de molécules.

En optique, la transmittance T est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur. T est exprimé par un nombre fractionnaire ou sous forme de pourcentage :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

L'absorbance est la grandeur définie par : $A = -\log T$ [69].

➤ Applications :

Utilisée pour :

- Pour détecter les groupements fonctionnels chromophores.
- Pour la mesure quantitative de concentration.

III.4. Résultats et interprétations obtenus de notre biomasse :

Les analyses ont été fait au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) à Bou Ismail Tipaza. Les méthodes d'analyses utilisées sont:

- Diffraction aux rayons X
- Infra-rouge
- Fluorescence aux rayons X

III.4.1. DRX :

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 ADVANCE ECO BRUKER.

➤ Conditions de travail :

- **Type d'échantillon :** Oxyde/Poudre.
- **2 Θ :** De 5 à 120°.
- **PAS :** 0.03°.
- **Temps par PAS :** 0.5 seconde.

➤ Spectre :

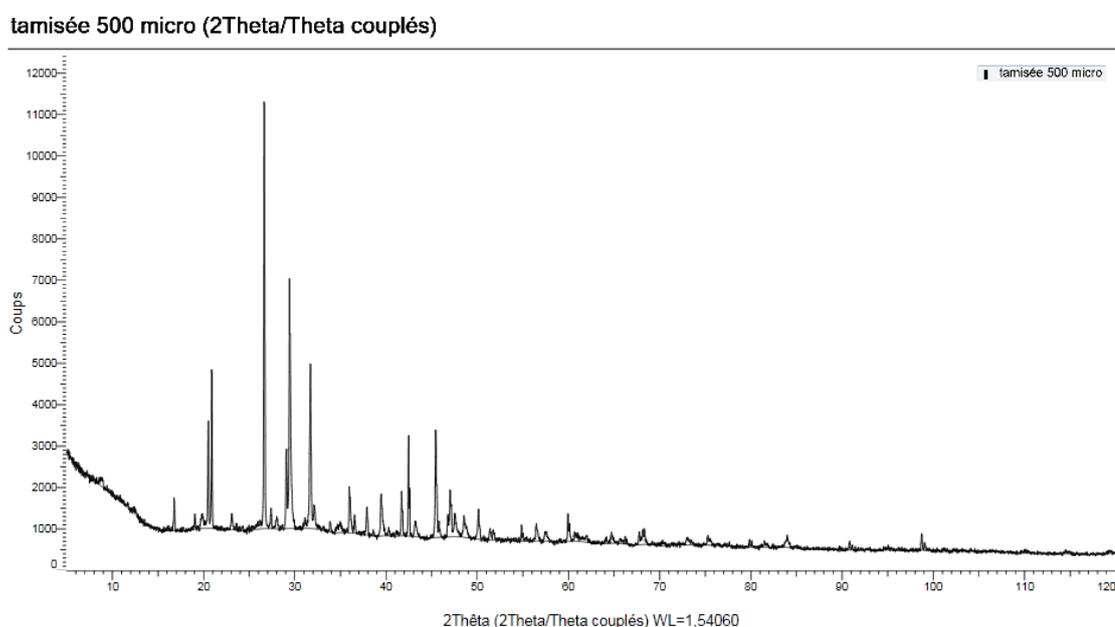


Figure III.18 : Spectre du DRX de la biomasse

➤ **Interpretations :****Tableau III.2 : Résultats du DRX de la biomasse**

Icône	Composés	Formule	%
Pic rouge	Quartz low	SiO ₂	22,4%
Pic bleu	CalciumCarbonate	CaCO ₃	8,5%
Pic vert	Monohydrocalcite	CaCO ₃ (H ₂ O)	15,8%
Pic orange	Halite	NaCl	5,2%
Pic maron	Sodium3-[(5-chloro-2-hydroxyphenyl)azo]-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonate	C ₁₆ H ₉ ClN ₂ Na ₂ O ₉ S ₂	39,0%
Pic jaune	Muscovite-3T	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si ₃ .1Al _{0.9})O ₁₀ (OH) ₂	9,1%

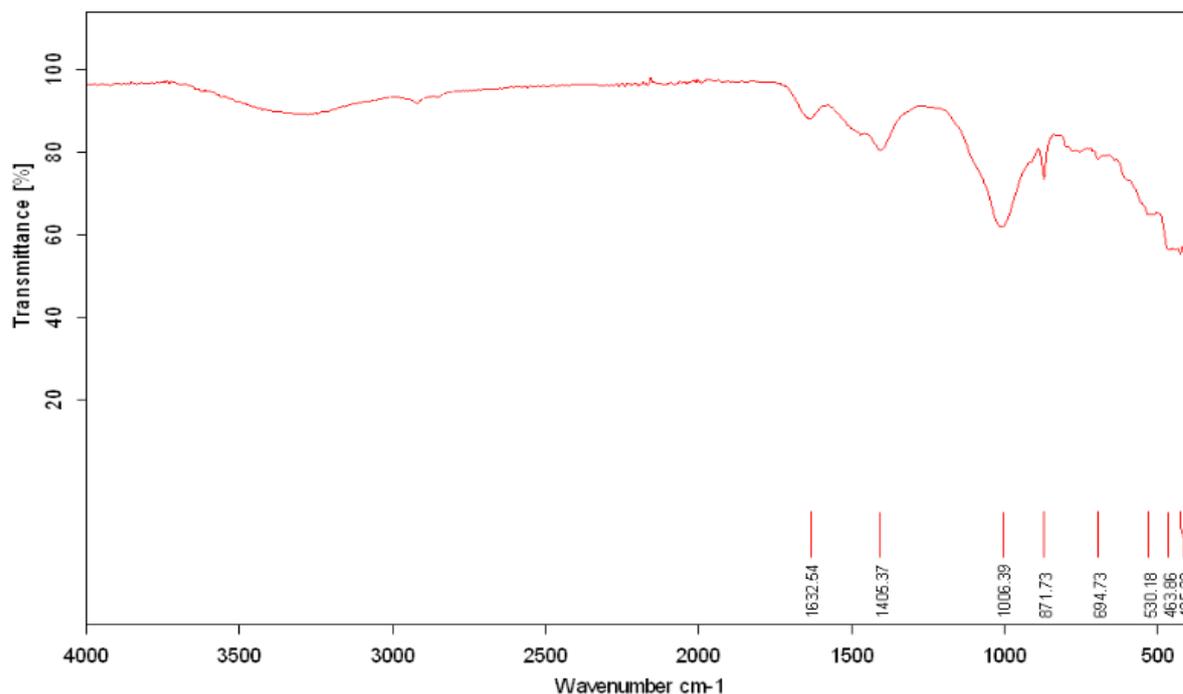
Les résultats montrés dans le tableau ci-dessus indiquent que la biomasse se compose du quartz, carbonate du calcium et d'un mélange de minéraux (muscovite).

III.4.2. Infra-rouge :

L'appareil utilisé est un spectromètre IR Alpha-P BRUKER

➤ **Conditions de travail :**

- **Type d'échantillon :** Oxyde/Poudre.
- **Résolution:** 2cm⁻¹.
- **Sauvegarde :** De 4000 à 375 cm⁻¹.
- **Temps de mesure :** 32 secondes

➤ **Spectre :****Figure III.19 :** Spectre IR de la biomasse➤ **Interpretation:**

- 1632.54 : liaison alcène C=C (Naphtalène)
- 1405.37 : liaison hydroxyle de l'eau O-H (dihydroxyle)
- 1006.39 : liaison Si-O (Quartz)

Les bandes caractéristiques de la matière organique contenant dans notre biomasse apparaissent dans la zone des 3000 cm^{-1} (C-H). Les bandes caractéristiques de la silice sont représentées dans la zone $1250\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, la bande apparaissant à $1006,39\text{ cm}^{-1}$ est due au mode d'étirement du Si-O-Si du quartz. De plus, la forte intensité du pic apparaissant à $1006,39\text{ cm}^{-1}$ est une indication de la grande quantité de ce minéral dans l'échantillon. La bande apparaissant à $871,73\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'étirement Si-O-Fe et celle à $694,73\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations du quartz. Les bandes à $530,18$ et $463,86\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de flexion Si-O-Fe pour les vibrations de flexion octaédriques Fe et Si-O-Si, respectivement.

Nous remarquons que les pics n'apparaissent pas bien car notre biomasse n'a pas été le sujet d'une purification approfondie.

Les résultats de l'IR confirment ceux de la DRX.

III.4.3. FRX :

L'équipement utilisé est un Spectromètre de Fluorescence des Rayons X « ZSX Primus II de Rigaku »

➤ **Conditions de travail :**

- **Type d'échantillon :** Oxyde/Poudre.
- **Marge d'analyse:** B-U.
- **Diamètre :** 30 mm.
- **Temps de mesure :** Normal

➤ Résultat :

Tableau III.3 : Résultats du FRX de la biomasse

Résultat				
Echantillon : Biomasse de 500µm			Date d'analyse : 14.10.2020	
Type d'Echantillon : Oxyde/Poudre				
No.	Elément	Résultat (% massique)	Oxyde	Résultat (% massique)
1	B	2.5214	B2O3	8.1186
2	C	13.2903	CO2	48.6969
3	N	0.7364	/	/
4	Na	3.2229	Na2O	4.3444
5	Mg	1.1685	MgO	1.9374
6	Al	1.5628	Al2O3	2.9528
7	Si	4.5786	SiO2	9.7951
8	P	1.482	P2O5	3.3959
9	S	0.9865	SO3	2.4632
10	Cl	1.7106	/	/
11	K	0.4794	K2O	0.5775
12	Ca	9.8713	CaO	13.8118
13	Ti	0.0756	TiO2	0.1262
14	Cr	0.0042	Cr2O3	0.0061
15	Mn	0.0134	MnO	0.0173
16	Fe	0.8327	Fe2O3	1.1906
17	Co	0.0016	Co2O3	0.0023
18	Ni	0.0018	NiO	0.0022
19	Cu	0.0013	CuO	0.0016
20	Zn	0.0392	ZnO	0.0488
21	Br	0.0027	/	/
22	Rb	0.0016	Rb2O	0.0017
23	Sr	0.0433	SrO	0.0512
24	Zr	0.0026	ZrO2	0.0035
25	Pb	0.0049	PbO	0.0052

➤ Interpretation :

La biomasse se compose du carbone (CO₂), du Si (quartz SiO₂), du calcium (CaO) et d'oxyde de fer (Fe₂O). Les résultats de l'analyse per FRX confirment ceux trouvés par DRX.

Conclusion générale :

Ce travail allait dans le but de valoriser la biomasse issue de la production laitière, une boue morte presque totalement organique en l'utilisant dans le processus d'adsorption de l'oxacilline .

Nous avons étudié la toxicité et l'impact des polluants pharmaceutiques particulièrement l'Oxacilline, sa présence dans l'environnement, les milieux contaminés et les moyens de dépollution ...

Vu la toxicité de l'Oxacilline envers la faune et la flore, nous avons nécessaire de faire une étude sur sa récupération.

Le choix de notre étude s'est porté spécifiquement sur l'adsorption car, elle représente aujourd'hui l'une des technologies de séparation les plus importantes.

Ce matériau a été caractérisé par diffraction des rayons X, l'analyse par infra-rouge et la fluorescence aux rayons X.

L'analyse du DRX révèle que la biomasse se compose du quartz, carbonate du calcium et d'un mélange de minéraux (muscovite).

L'analyse de l'IR montre la présence des bandes de vibrations caractéristiques des liaisons de Quartz (Si-O), Carbonate (Ca-O) et Oxayde de Fer (Si-O-Fe) .

L'analyse du FRX révèle que la biomasse se compose du carbone (CO₂), du Si (quartz SiO₂), du calcium (CaO) et d'oxyde de fer (Fe₂O).

Les résultats de l'analyse de l'IR et du FRX confirment ceux trouvés par DRX.

De notre part nous recommandons aux générations suivantes de s'intéresser à la valorisation des matériaux issus des industries pour la bonne prise de l'environnement , et surtout qu'il s'intéresse aux autres techniques de

Conclusion

caractérisation comme le calcul de la surface spécifique (BET) ainsi que la microscopie électronique à balayage etc.....

Références bibliographiques

- [1] P.K. Malik , S.K. Saha ,Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxyde using ferrous ion as catalyst , Sep. Purif. Technol. 31 (2003) 241-250
- [2] G.Ciardelli , L. Gorsì , M. Marucci , Membrane separation for waste water reuse in the textile industry , Resour. Conserv. Recycl. 31 (2000) 189-197
- [3] J. Panswed , S. Wongchaisuwan , Mechanism of dye wastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic , Water Sci. J. 5 (2009) 114-121
- [4] FengfeiZhou , Ying Cheng , Li Gan , Zuliang Chen , Mallavaparu Magharaj , Ravendra Naidu , Burkholderiavietnamiensis CO9 V as the functional Biometricalused to removecrystal violet and Cu(II) , Ecotox. Environ. Saf. 105 (2014) 1-6
- [5] J. RYMASZEWSKI, S. POZNANSKI et Cz. MAGINSKA , Utilisation de la biomasse des bactéries de la fermentation lactique pour la fabrication des fromages, Institut du Génie et de la Biotechnologie Alimentaire , Université d'Agriculture, Olsztyn (Pologne) , 1971
- [6] AMIMER GHENIMA & KEDADOUCHE SOUAD Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile , Mémoire Master , Université A.MIRA Bejaia , 2016
- [7] BOUROUINA AMINA & GHAIB FARIHA , Elimination du polluant organique sur un matériau mésoporeux , Mémoire Master , UDBKM Khémis Miliana , 2016
- [8] J.F.LEPAGE, catalyse de contact –conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Edition technique, 1978
- [9] N.BERKA, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques Tio₂ supporté, thèse de doctorat, université IBN ZOHIR-AGADIR, 2008
- [10] FIANI. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, SAINT-ETIENNE, France , 2000
- [11] BARRER. ZEOLITES and CLAY MINERALS adsorbent and moléculaire SIEVES
- [12] INDUSTRIAL ALUMINA CHIMICALS. ACSMONOGRAPH 184. 1986.

- [13] S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).
- [14] AFNOR , La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité Tomme 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p 299-310.
- [15] S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger, 1976.
- [16] W. J. MESSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable , ED. CEBEDOC SPRL Liège 1996.
- [17] R. CALVET, le sol, propriété et fonctions, tome I constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, 2003, P318.
- [18] Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
- [19] J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection , Dimensionnement , DUNOD 2001.
- [20] O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse de Doctorat, Institut Nationale polytechnique de Toulouse , 1987
- [21] KHOUALDI AZZEDINNE, MEDJANI ABD ALBASSET, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile , Mémoire Master , UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI , 2017
- [22] MEDEKHEL ABDALLAH , Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif , Mémoire Master , Université Echahid Hamma Lakhdar de El Oued , 2018
- [23] BRAHIM ERRAHMANI AKILA & ZAITER DJAMILA , Valorisation d'un matériau à base d'argile (vase) dans l'adsorption d'un colorant , Mémoire Master , UDBKM Khémis Miliana , 2016
- [24] S. MESSEAOUDA. «Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels ». Thèse de Doctorat , Université Mustapha Stambouli, Mascara , 2016
- [25] M. J. Ahmed & S. K. Dhedan ,Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons , Fluid phase Equilibria 317 , 2012 , p9-14
- [26] SHERMA Y.C., WENG C.H., REMOVAL OF CHROMIUM (VI) from water and Waste Water by using riverbed sand: KINETIC AND DÉQUILIBRIUM studies. Journal of Hazardous Materials 142,449

[27] ARKAM Fahima & KALEM Nacira, Modélisation du procédé d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif via les plans d'expériences , Mémoire Master , Université A. M. OULHADJ de Bouira , 2018

[28] E. Barriuso , R. Calvet , M. Schiavon et G. Soulas , Forum « Le sol, un patrimoine menacé ? » Paris, 24 octobre 1996

[29] Thomas Thiebault , L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales , Thèse de Doctorat , INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLEANS , 2015

[30] Mr BELAISSA Yahia ,Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur , Thèse de Doctorat , Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger , 2018

[31] M. Q. T. Dinh , Transferts et comportements d'antibiotiques à l'échelle du bassin versant élémentaire , Thèse de Doctorat , Ecole Pratique Des Hautes Etudes , France , 2012.

[32] Filipa Aleksandrova Velichkova , Vers un procédé FENTON hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par les polluants pharmaceutiques , Thèse de Doctorat , UNIVERSITÉ DE TOULOUSE , 2014

[33] Essai de statique chimique de Berthollet sur Gallica.

<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k86239n>. Consulté le 15-10-2014.

[34] K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani, Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar, (2011) 249 – 260.

[35] E.I. Unuabonah, K.O. Adebowale, Hydrometallurgy, 93 (2008) p1-9.

[36] OUNNAR Amel , Traitement des effluents pharmaceutiques par couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de la photocatalyse TiO₂/UV , Thèse de Doctorat , Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger , 2017

[37] BERIBER Assia , Étude de l'adsorption et de la désorption de l'amoxicilline sur un charbon actif à base de pédicelle de datte , Mémoire Master , Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger , 2016

- [38] BOUGUEBINA Zineb , Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère *Daphnia magna* , Mémoire Master , Université des Frères Mentouri de Constantine , 2015
- [39] Samia MOKH , Optimisation de techniques analytiques pour caractériser les antibiotiques dans les systèmes aquatiques , Thèse de Doctorat , UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 , 2013
- [40] Nafika KIHAL , Evaluation des impacts environnementaux de l'Industrie Pharmaceutique : Application de l'Analyse de Cycle de Vie aux processus de production d'un médicament , Mémoire Master , Université M'hamed Bougara de Boumerdès , 2009
- [41] Drillia, P. On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005), 259- 265.
- [42] Bui, T. X., Choi, H., Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 602-608.
- [43] Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F., Pre-treatment of hospital wastewater by Coagulation-flocculation and flotation. *Bioresour Technol* 100 (2009), 2138-2146.
- [44] Gobel, A., Mc Ardell, C. S., Joss, B., Siegrist, H., Giger, W, Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372 (2007) 361-371.
- [45] Greenwood D, Antimicrobial drugs: chronicle of a twentieth century medical triumph , Oxford University , Press US. p. 124 , 2008
- [46] Forum , Atomic weights of the elements , University of london , 2007
- [47] CMIT. 5.3. Bêta-lactamines. In E. PILLY: ALINEA Plus Ed : pp. 36-44 , 2014
- [48] Katzung B, Trevor A ,Basic and Clinical Pharmacology (13TH ed.). New York:Mcgraw-Hill , 2014
- [49] Erffmeyer JE , Adverse reactions to penicillin. *Ann Allergy*. 1981; V.47 p.288-300
- [50] Apothecon , Oxacillin sodium for injection for intramuscular or intravenous injection prescribing information. Princeton, NJ; 2001 Jan.

- [51] Fiche de données de l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé. Résumé des Caractéristiques du Produit. Bristopen. Mai 2011.
- [52] CHU Poitiers. Bon usage des antibiotiques injectables. 2011. http://www.chu-poitiers.fr/Docutheque/BUantibiotiques_injectables2011_1
- [53] MedicinesComplete. oxacillinSodium: Martindale: The Complete Drug Reference. <http://www.medicinescomplete.com>
- [54] Frédéric SERNA , Jean LAGNEAU , Jean-Marc CARPENTIER , La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques , Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique , Chimie Nouvelle N°166 , 2014
- [55] Pasto, Daniel J. et Johnson, Carl R , Laboratory text for organic chemistry. Prentice-Hall, New Jersey, 1979 p542
- [56] Anne DELILLE , Etude *in situ*, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un bio film de *Pseudo monasfluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution , Thèse de doctorat, l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 2007
- [57] MOSTEFAI IMANE , Synthèse et étude spectroscopie d'un nouveau ligand et son métal complexes dérivés des amines , Mémoire Master, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou , 2015
- [58] Michel. DALIBART, Laurent. SERVANT , Techniques de l'ingénieur : analyse et caractérisation , Doc (2845) 1-25, Bordeaux
- [59] Julie KEIRSSE , Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique , Thèse de Doctorat , UNIVERSITÉ DE RENNES 1, 2003
- [60] CHEBIRA ARRIS Sihem , Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales , Thèse de Doctorat , Université des Frères Mentouri de Constantine , 2008
- [61] Bahia Meroufel-Zenasni , Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de

Calotropisprocera et noyaux de dattes , Thèse de Doctorat , Université de Lorraine , 2015

[62] J. CHARPIN, B. RASNEUR , Caractérisation et mesures des surfaces spécifiques. Techniques de l'ingénieur' p1045 -1050 , 1983.

[63] C.E.CHITOUR , Physico-chimie des surfaces, Tome 2 : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide 2^{ème} édition OPU 2004

[64] J.-P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Paris, Doin, (1976).

[65] Yahiaoui N , Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif , Mémoire Master , Université Mouloud MammerimTiziOuzou, 2012

[66] BOUNAB Nawal , Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable , Mémoire Master , UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF , 2011

[67] Benaissa A , Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif , Thèse de Doctorat , Université Mentouri Constantine , 2011

[68] LamiaBoukemara , « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer , Mémoire Master , UniversitéMentouri de Constantine , 2009

[69] Salah HAMRI , Etude thermo physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques , Thèse de Doctorat , université de TLEMCEM , 2013

Annexe :

Annexe 1 : Appareil du DRX



Annexe 2 : Appareil utilisé pour l'IR



Annexe 3 : Appareil utilisé pour le FRX

