République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat D-LMD

Génie Chimique

Etude de la contamination des sols par un résidu pharmaceutique de type antibiotique à usage vétérinaire

Soumaya TADJINE épouse AKCHICHE

Master en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Sous la direction de Mme Fairouz Khalida KIES, Maitre de Conférences A (ENP)

Présentée et soutenue publiquement le (28/11/2024)

Composition de jury :

Président	M. Rabah BOUARAB	Pr	ENP (Alger)
Promotrice	Mme Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP (Alger)
Examinatrice	Mme Amina AMRI	MCA	ENP (Alger)
Examinatrice	Mme Nadia CHEKIR	MCA	USTHB (Alger)
Examinatrice	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP (Alger)

ENP 2024

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat D-LMD

Génie Chimique

Etude de la contamination des sols par un résidu pharmaceutique de type antibiotique à usage vétérinaire

Soumaya TADJINE épouse AKCHICHE

Master en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Sous la direction de Mme Fairouz Khalida KIES, Maitre de Conférences A (ENP)

Présentée et soutenue publiquement le (28/11/2024)

Composition de jury :

Président	M. Rabah BOUARAB	Pr	ENP (Alger)
Promotrice	Mme Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP (Alger)
Examinatrice	Mme Amina AMRI	MCA	ENP (Alger)
Examinatrice	Mme Nadia CHEKIR	MCA	USTHB (Alger)
Examinatrice	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP (Alger)

ENP 2024

ملخص: دراسة تلوث التربة بمخلفات صيدلانية من نوع المضادات الحيوية ذات الاستخدام البيطري.

الهدف من هذه الدراسة، التي تركز على تلوث التربة بالملوثات الصيدلانية، هو فهم ظاهرة امتزاز المضادات الحيوية في التربة الزراعية. ولتحقيق هذه الغاية، تم اختيار نوعين من المضادات الحيوية المستخدمة على نطاق واسع في الطب البيطري، وهما الأموكسيسيلين (AMX) والتيلوسين (TYL)، لتحديد تفاعلاتهما وتوزيعاتهما داخل ترابين (Sol1) و (Sol2). أُجريت الاختبارات أولاً في النمط الدفعي لتحديد الآلية والبارامترات التي تؤثر على الامتزاز، ثم في النمط الديناميكي لمحاكاة ظروف الرشح الطبيعي لهذا النوع من الملوثات عبر أفق التربة. النموذج

وقد أظهرت الاختبارات على أساس الدُفعات أن الامتزاز ظاهرة سريعة تعتمد على عدة عوامل: التركيز الأولي للمضاد الحيوي، وزمن التلامس، وقياس حبيبات التربة، ودرجة الحموضة ودرجة حرارة الوسط، بالإضافة إلى الخصائص الفيزيائية الكيميائية للتربة. يحدث الامتزاز بشكل رئيسي عبر آلية التفاعل السطحي بسبب القوى الكهروستاتيكية بين المضاد الحيوي وسطح التربة. تتوافق حركية الامتزاز مع نموذج الترتيب الأول الزائف لنظامي AMX–Sol1 و TYL–Sol2، ونموذج الترتيب الثاني الزائف لنظام TYL–Sol1. يتم وصف متساوي الامتزاز بشكل جيد بواسطة نموذج Sips، الذي يأخذ في الاعتبار عدم تجانس المادة الممتزة)التربة.(ويفضل الامتزاز في درجات الحرارة المنخفضة وفي الأوساط الحمضية. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن هذه الظاهرة تلقائية وفيزيائية بطبيعتها، مما يمثل خطراً كبيراً لامتصاص المضاد الحيوي وهجرته في التربة. كما أظهرت هذه الاختبارات أيضاً أن أعلى مخاطر التلوث تظهر عند امتزاز التيلوسين على التربة 1.

أظهرت اختبارات الوضع الديناميكي التي أجريت على نظام TYL–Sol1 تأثير التركيز الأولي للمضاد الحيوي ومعدل التسلل وكتلة المادة الماصة (ارتفاع قاع التربة) على امتزاز السرير الثابت. يشير تطبيق النماذج النظرية على منحنيات الاختراق التجريبية إلى أن نموذج يان مناسب تماماً للتنبؤ بسلوك المضاد الحيوي في ارتفاع قاع التربة، بينما يقدم نموذج توماس تنبؤات أفضل لقدرة الامتزاز القصوى لهذا الملوث. وقد مكنت الاختبارات، التي أجريت وفقًا لتصميم مضروب كامل من مستويين، من وضع نماذج رياضية للتنبؤ بالمعايير المميزة للامتزاز في الوضع الديناميكي المستنبط من منحنيات الاختراق. تشير هذه النماذج إلى أن أزمنة الاختراق والتشبع تتناقص مع التركيز الأولي لـــ TYL ومعدل التسلل، وتزداد مع كتلة المادة الممتزة. يتناقص حجم التشبع لكل كتلة ممتزة مع التركيز الأولي لـــ TYL وكتلة المادة الممتزة. ويبدو أن هذا الحجم يتأثر قليلًا بمعدل التسلل. وتتأثر منطقة نقل الكتلة بشكل إيجابي بكتلة المادة الماصة ومعدل التسلل. وأخيراً، تعتمد الكمية الممتزة عند التوازن فقط على التركيز الأولي للملوث في النفايات السائلة. تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن خطر تلوث التربة بمخلفات المضادات الحيوية لا يمكن إنكاره، وأنه سيكون من الضروري تكثيف مراقبة التصريفات من أجل الحد من الآثار البيئية وحماية صحة الإنسان.

الكلمات المفتاحية: الأموكسيسيلين، التيلوسين، الامتزاز على دفعات، الامتزاز الديناميكي، منحنى الاختراق، التحليل الإحصائي، النمذجة، تلوث التربة.

Abstract: Study of soil contamination by an antibiotic-type pharmaceutical residue for veterinary use.

The aim of this study, which focuses on soil contamination by a pharmaceutical pollutant, is to understand the phenomenon of adsorption of an antibiotic to agricultural soils. To this end, two types of antibiotics widely used in veterinary medicine, amoxicillin (AMX) and tylosin (TYL), were selected to identify their interactions and distributions within the matrices of two soils (Sol1 and Sol2). Tests were first carried out in batch mode to identify the mechanism and parameters influencing adsorption, then in dynamic mode to simulate the natural leaching conditions of this type of pollutant through soil horizons.

Batch tests have shown that adsorption is a rapid phenomenon that depends on several factors: initial antibiotic concentration, contact time, soil granulometry, pH and temperature of the medium, as well as the physico-chemical characteristics of the soil. Adsorption takes place mainly via a surface reaction mechanism due to the electrostatic forces between the antibiotic and the soil surface. Adsorption kinetics conform to the pseudo-first-order model for the AMX-Sol1 and TYL-Sol2 systems, and to the pseudo-second-order model for the TYL-Sol1 system.

Adsorption isotherms are well described by the Sips model, which takes into account the heterogeneity of the adsorbent (soil). Adsorption is favored at low temperatures and in acidic media. The thermodynamic study revealed that the phenomenon is spontaneous and physical in nature, presenting a high risk of desorption and migration of the antibiotic in the soil. These tests also showed that the highest risk of contamination is encountered when tylosin is adsorbed onto the soil1.

Dynamic mode tests conducted with this TYL-Sol1 system demonstrated the influence of initial antibiotic concentration, infiltration rate and adsorbent mass (soil bed height) on fixed-bed adsorption. Application of the theoretical models to the experimental breakthrough curves indicates that Yan's model is well suited to predicting the behavior of the antibiotic in the soil bed height, while Thomas' model offers better predictions for the maximum adsorption capacity of this pollutant. The tests, carried out according to a complete two-level factorial design, enabled mathematical models to be established for predicting the characteristic parameters of adsorption in dynamic mode deduced from the breakthrough curves. These models indicate that breakthrough and saturation times decrease with initial TYL concentration and infiltration rate, and increase with adsorbent mass. Saturation volume per adsorbent mass decreases with initial TYL concentration and adsorbent mass. This volume seems little affected by infiltration rate. The mass transfer zone is positively impacted by adsorbent mass and infiltration rate. Finally, the quantity adsorbed at equilibrium depends solely on the initial concentration of the pollutant in the effluent. The results of this study indicate that the risk of soil contamination by antibiotic residues is undeniable, and that it would be necessary to step up monitoring of discharges in order to limit environmental impacts and protect human health.

Key words: Amoxicillin, tylosin, batch adsorption, dynamic adsorption, breakthrough curve, statistical analysis, modeling, soil contamination.

Résumé : Etude de la contamination des sols par un résidu pharmaceutique de type antibiotique à usage vétérinaire.

Cette étude, qui porte sur la contamination des sols par un polluant pharmaceutique, a pour objectif de comprendre le phénomène d'adsorption d'un antibiotique sur des sols agricoles. A cet effet, deux types d'antibiotiques largement employés en médecine vétérinaire, l'amoxicilline (AMX) et la tylosine (TYL), ont été retenus afin d'identifier leurs interactions et leurs distributions au sein des matrices de deux sols (Sol1 et Sol2). Les essais ont d'abord été menés en mode batch pour identifier le mécanisme et les paramètres pouvant influencer l'adsorption puis, en mode dynamique afin de simuler les conditions naturelles de lixiviation de ce type de polluant à travers les horizons du sol.

Les essais en mode batch ont montré que cette adsorption est un phénomène rapide qui dépend de plusieurs facteurs : la concentration initiale de l'antibiotique, le temps de contact, la granulométrie du sol, le pH et la température du milieu ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du sol. Cette adsorption se ferait principalement par un mécanisme de réaction de surface dû aux forces électrostatiques existantes entre l'antibiotique et la surface du sol. La cinétique d'adsorption est conforme au modèle de pseudo-premier ordre pour les systèmes AMX-Sol1 et TYL-Sol2 et au modèle de pseudo-second ordre pour le système TYL-Sol1. Les

isothermes d’adsorption sont bien décrites par le modèle de Sips qui tient compte de l’hétérogénéité de l’adsorbant (sol). L’adsorption est favorisée à basse température et en milieu acide. L’étude thermodynamique a révélé que le phénomène est spontané et de nature physique présentant ainsi un risque élevé de désorption et de migration de l’antibiotique dans le sol. Ces essais ont également montré que le risque de contamination le plus élevé est rencontré lors de l’adsorption de la tylosine sur le sol1.

Les essais en mode dynamique conduits avec ce système TYL-Sol1 ont permis de mettre en évidence l’influence de la concentration initiale de l’antibiotique, du débit d'infiltration et de la masse de l’adsorbant (hauteur du lit de sol) sur l'adsorption en lit fixe. L’application des modèles théoriques aux courbes de percée expérimentales indique que le modèle de Yan est bien adapté pour prédire le comportement de l’antibiotique dans la hauteur du sol tandis, que le modèle de Thomas offre de meilleures prédictions pour la capacité maximale d'adsorption de ce polluant. Les essais, réalisés selon un plan factoriel complet à deux niveaux, ont permis d’établir des modèles mathématiques pour prédire les paramètres caractéristiques de l’adsorption en mode dynamique déduits des courbes de percée. Ces modèles indiquent que les temps de percée et de saturation diminuent avec la concentration initiale en TYL et le débit d’infiltration et augmentent avec la masse de l’adsorbant. Le volume de saturation exprimé par masse d’adsorbant diminue avec la concentration initiale en TYL et la masse de l’adsorbant. Ce volume semble peu affecter par le débit d’infiltration. La zone de transfert de masse est positivement impactée par la masse de l’adsorbant et le débit d’infiltration. Enfin, la quantité adsorbée à l’équilibre est uniquement dépendante la concentration initiale du polluant dans l’effluent. Les résultats de cette étude indiquent que le risque de contamination des sols par les résidus d’antibiotiques est indéniable et qu’il serait nécessaire de renforcer la surveillance des rejets afin de limiter les impacts environnementaux et préserver la santé humaine.

Mots clés : Amoxicilline, tylosine, adsorption batch, adsorption dynamique, courbe de percée, analyse statistique, modélisation, contamination des sols.

confidentielle