

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique**



*LAVALEF*

Département : Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

# **Etude de la contamination des sols par un polluant pharmaceutique**

Nesrine BENDAIDA, Sihem BOUTCHEBAK

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES

Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2019)

## **Composition du Jury :**

|              |                       |     |     |
|--------------|-----------------------|-----|-----|
| Président    | M. El-Hadi BENYOUSSEF | Pr  | ENP |
| Promotrice   | Mme Fairouz KIES      | MCA | ENP |
| Examinateur  | M. Rabah BOUARAB      | Pr  | ENP |
| Examinatrice | Mme Samira SAHI       | MCB | ENP |

**ENP 2019**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**Ecole Nationale Polytechnique**



*LAVALEF*

Département : Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

# **Etude de la contamination des sols par un polluant pharmaceutique**

Nesrine BENDAIDA, Sihem BOUTCHEBAK

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES Maitre de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2019)

## **Composition du Jury :**

|              |                       |     |     |
|--------------|-----------------------|-----|-----|
| Président    | M. El-Hadi BENYOUSSEF | Pr  | ENP |
| Promotrice   | Mme Fairouz KIES      | MCA | ENP |
| Examineur    | M. Rabah BOUARAB      | Pr  | ENP |
| Examinatrice | Mme Samira SAHI       | MCB | ENP |

**ENP 2019**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à tous les gens que j'aime et qui m'aiment.*

*Ce travail est dédié à la mémoire de **Mon père**, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études.*

*J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, lui accorder sa sainte miséricorde.*

*A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi chère **Maman** toutes mes joies, mon amour et ma reconnaissance.*

*Si Dieu a mis le paradis sous les pieds des mères, ce n'est pas pour rien. Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Tes prières et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.*

***A la mémoire de mon grand-père.***

*A mon cher frère **AMINE**, mes chères sœurs **FATIMA, SOUMIA** ainsi que leurs époux.*

*A mes neveux **IYAD** et **MILOUD**.*

*A mes grand-mères, mon grand-père, tous mes oncles et tantes ainsi que leurs épouses et époux.*

*A tous mes cousins et cousines.*

*A mes camarades de promotion Génie chimique 2019 :*

***ZAKARIA, ASMAA, IMENE, NEWFEL** et **LOUNIS**.*

*A mes très chers amis avec lesquels j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie et qui m'ont beaucoup soutenue :*

***CHERIFI, RANIA, WAFAA, RIAD, YACINE, AMEL, KENZA, HADJER, LINDA** et **LYES**.*

*A ma meilleure amie et ma binôme **SIHEM** que je considère non seulement comme une amie mais comme une sœur d'âme et à toute sa famille.*

***Nesrine***

# *Dédicaces*

## *A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

## *A mon très cher père*

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.*

## *A ma grand-mère Yemma Cherifa*

*Qui m'a toujours encouragée pour aller le plus loin possible dans mes études. Elle qui n'a jamais cessé de me soutenir et de prier pour moi. Que dieu t'accorde la santé et une longue vie et que ta bénédiction m'accompagne toujours.*

## *A la mémoire de ma grand-mère maternelle*

*Que Dieu lui accorde sa clémence et l'accueille dans son vaste Paradis.*

## *A ma très chère grande sœur Sara et mon beau-frère Nabil*

*Qui m'ont toujours encouragée, soutenue durant tout mon cursus, qui m'ont guidée avec leur sagesse et leurs précieux conseils et qui ont toujours veillé sur moi. Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.*

## *A mon cher frère Mohamed et ma belle-sœur Amina ainsi que mes nièces Malak et Farah*

*Qui m'ont encouragée et soutenue. Que Dieu les protège et leur offrent chance et bonheur.*

## *A mon cher frère Elias et ma chère sœur Soumya et son époux Fares, ainsi que ma petite sœur Amina*

*Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je vous exprime, à travers ce travail, mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*Ama chère tante Farida et mon cousin Hichem pour leurs encouragements et leur soutien.*

*A toute la famille **BOUTCHEBAK** et la famille **NAMAOUI**.*

*A ma petite nièce **Lamisqui** a égayé le foyer familial.*

*A mon binôme et chère meilleure amie, **Nesrine** qui a accompli avec moi ce travail dans une ambiance très agréable et mémorable ainsi que durant les années d'études à Polytech.*

*A ma meilleur amie de toujours **Khaoula** et mes chères amies **Soukaina, Hadjer, Khadidja, Safia et Nour El Houda**.*

*A tous mes camarades de la promo **Génie Chimique 2019** notamment **Asma, Imene, Lyes, Ferial, Lounis, Linda et Zaki**.*

*A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

*Sihem*

# *Remerciements*

Nous remercions **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté nécessaire pour réaliser ce modeste travail.

Cette étude a été réalisée, au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Pr E-H. Benyoussef, sous la direction de Dre F. Kies.

Nos profonds remerciements vont à notre promotrice, Dre F. Kies, pour sa grande disponibilité, ses compétences technique et scientifique, sa patience et son soutien permanent qui nous ont permis de mener à bien notre étude. Qu'elle veuille bien trouver ici, l'expression de notre profond respect et de notre profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'elle nous a prodigués tout au long de cette année en tant qu'élèves ingénieurs.

Nos remerciements s'adressent au Pr E-H. Benyoussef pour son aide et ses conseils concernant la modélisation et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury. Nous adressons aussi nos remerciements au Pr R. Bouarab et au Dre S. Sahipour avoir accepté d'examiner ce travail et pour le temps qu'ils ont accordé à son évaluation.

Nous remercions également Pr F. Mohellebi, chef de Département Génie Chimique, et l'ingénieure de laboratoire Mlle R. BENOUGHLIS de ce même département ainsi que Dr M. OULDHAMOU, chef de Département Génie Minier et la technicienne Mlle H. BENAGROUBA de ce même département pour avoir mis à notre disposition les moyens matériels pour mener à bien notre travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants de la famille Génie Chimique, sans exception, qui ont contribué à notre formation avec compétence et dévouement.

Enfin, nous remercions nos familles et nos amis ainsi, que tous ceux qui nous ont aidés et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Nesrine @ Sihem*

### ملخص: دراسة تلوث التربة بملوث صيدلاني

الهدف من هذا العمل هو دراسة تلوث التربة بواسطة ملوث صيدلاني، الأموكسيسيلين. بعد توصيف الخصائص الفيزيوكيميائية لعينة من التربة المأخوذة من المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات، أجريت اختبارات على طريقة الدفعات لتسليط الضوء على تأثير عوامل مختلفة (مدة الاتصال، التركيز الأولي للأموكسيسيلين، درجة الحموضة ودرجة حرارة المحلول) على امتزاز الأموكسيسيلين على التربة. تظهر النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أن حركيات الامتزاز للأموكسيسيلين هي من نموذج شبه الدرجة الأولى وأن الأيسوثرم موصوفة بشكل جيد بواسطة نموذج قاب. يعتبر امتزاز الأموكسيسيلين على التربة ظاهرة طاردة للحرارة ويفضل في الوسط الحمضي.

**الكلمات الدالة:** امتزاز، الملوثات الناشئة، الأموكسيسيلين، حركيات، أيسوثرم، تلوث التربة.

### **ABSTRACT: Study of the contamination of soils by a pharmaceutical pollutant**

The objective of this work is to study soil contamination by a pharmaceutical pollutant, amoxicillin. After physico-chemical characterization of a soil sample taken at the Ecole Nationale Polytechnique, tests were carried out in batch mode to highlight the influence of various parameters (contact time, initial concentration of amoxicillin, pH and temperature of the solution) on the adsorption of amoxicillin on soil. The experimental results obtained show that the pseudo first-order model represents the adsorption kinetics of amoxicillin and that the adsorption isotherm is well described by the GAB model. The adsorption of amoxicillin on the soil is an exothermic phenomenon enhanced in acidic medium.

**Key words:** Adsorption, emerging pollutants, amoxicillin, kinetics, isotherm, soil pollution.

### **Résumé : Etude de la contamination des sols par un polluant pharmaceutique**

L'objectif de ce travail consiste à étudier la contamination des sols par un polluant pharmaceutique, l'amoxicilline. Après la caractérisation physico-chimique d'un échantillon de sol prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique, des essais ont été réalisés en mode batch pour mettre en évidence l'influence de divers paramètres (temps de contact, concentration initiale en amoxicilline, pH et température de la solution) sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline est de pseudo premier ordre et que l'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de GAB. L'adsorption de l'amoxicilline sur le sol est un phénomène exothermique qui est favorisé en milieu acide.

**Mots clés :** Adsorption, polluants émergents, amoxicilline, cinétique, isotherme, pollution des sols.

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DESSIGLES

LISTE DES ABREVIATIONS

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE.....                            | 16 |
| Partie 1 :Revue bibliographique.....                  | 18 |
| Chapitre 1 :Le sol.....                               | 19 |
| 1.1. Définition du sol.....                           | 20 |
| 1.2. Composition du sol.....                          | 20 |
| 1.2.1. Phase solide.....                              | 21 |
| 1.2.2. Phase liquide.....                             | 24 |
| 1.2.3. Phase gazeuse.....                             | 24 |
| 1.3. Propriétés physiques du sol.....                 | 24 |
| 1.3.1. Couleur.....                                   | 24 |
| 1.3.2. Texture.....                                   | 26 |
| 1.3.3. Structure.....                                 | 27 |
| 1.3.4. Porosité.....                                  | 28 |
| 1.3.5. Masses volumiques apparente et réelle.....     | 28 |
| 1.3.6. Perméabilité.....                              | 28 |
| 1.3.7. Conductivité hydraulique.....                  | 29 |
| 1.3.8. Teneur en eau.....                             | 29 |
| 1.3.9. Hétérogénéité.....                             | 30 |
| 1.4. Propriétés chimiques et biochimiques du sol..... | 30 |
| 1.4.1. Capacité d'échange.....                        | 30 |
| 1.4.2. Acidité et pH.....                             | 31 |
| 1.4.3. Pouvoir tampon.....                            | 32 |

## TABLE DES MATIERES

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1.4.4.  | Potentiel d'oxydoréduction .....                     | 32 |
| 1.4.5.  | Organismes vivants .....                             | 33 |
| 1.5.  | Fonctions du sol.....                                | 34 |
| 1.5.1.  | Fonctions écologiques .....                          | 34 |
| 1.5.2.  | Fonctions technologiques.....                        | 34 |
| 1.5.3.  | Fonctions socioéconomiques.....                      | 35 |
| 1.6.  | Pollution du sol.....                                | 35 |
| 1.6.1.  | Sources de pollution du sol .....                    | 35 |
| 1.6.2.  | Modes de contamination des sols.....                 | 36 |
| Chapitre 2 :Les Polluants Pharmaceutique..... |  | 39 |
| 2.1.  | Polluants émergents.....                             | 40 |
| 2.2   | Les antibiotiques.....                               | 41 |
| 2.2.1.  | Définition .....                                     | 41 |
| 2.2.2.  | Classification.....                                  | 41 |
| 2.2.3.  | Sources des antibiotiques dans l'environnement ..... | 42 |
| 2.2.4.  | Présence des antibiotiques dans l'environnement..... | 43 |
| 2.2.5.  | Impact des résidus d'antibiotiques .....             | 46 |
| 2.3.  | Les bêta-lactamines .....                            | 47 |
| 2.3.1.  | Historique .....                                     | 48 |
| 2.3.2.  | Structure .....                                      | 48 |
| 2.3.3.  | Mode d'action .....                                  | 50 |
| 2.3.4.  | Effets secondaires.....                              | 50 |
| 2.4.  | L'Amoxicilline .....                                 | 51 |
| 2.4.1.  | Structure .....                                      | 51 |
| 2.4.2.  | Propriétés physiques.....                            | 52 |
| 2.4.3.  | Propriétés chimiques .....                           | 52 |
| 2.4.4.  | Présence et toxicité dans l'environnement.....       | 53 |

## TABLE DES MATIERES

|   |    |
|---|----|
| Chapitre 3 :L'adsorption .....  | 55 |
| 3.1. Définition.....  | 56 |
| 3.2. Types d'adsorption .....   | 56 |
| 3.3. Mécanismes d'adsorption .....  | 57 |
| 3.4. Isothermes d'adsorption .....  | 58 |
| 3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles .....                   | 58 |
| 3.4.2. Classifications des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC .....                | 60 |
| 3.5. Modélisation des isothermes d'adsorption .....                                   | 61 |
| 3.5.1. Modèle de Langmuir .....   | 62 |
| 3.5.2. Modèle de Freundlich.....  | 62 |
| 3.5.3. Modèle de BET (Brunauer-Emmett -Teller) .....                                  | 62 |
| 3.5.4. Modèle de GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer).....                               | 63 |
| 3.6. Cinétique d'adsorption .....   | 64 |
| 3.7. Modèles cinétiques d'adsorption .....  | 64 |
| 3.7.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....                                  | 64 |
| 3.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre .....                                  | 64 |
| 3.8. Modèles de diffusion.....  | 65 |
| 3.8.1. Modèle de diffusion externe.....   | 65 |
| 3.8.2. Modèle de diffusion interne .....  | 66 |
| 3.9. Paramètres influençant l'adsorption .....  | 67 |
| 3.9.1. Propriétés de l'adsorbant .....  | 67 |
| 3.9.2. Propriétés de l'adsorbat .....   | 68 |
| 3.9.3. Le milieu réactionnel.....   | 68 |
| 3.10. Travaux de recherche sur l'adsorption des polluants émergents sur les sols..... | 69 |
| Partie 2 :Résultats expérimentaux .....   | 73 |
| Chapitre 4 :Caractérisation du sol .....  | 74 |
| 4.1. Échantillonnage du sol.....  | 75 |

## TABLE DES MATIERES

|  |     |
|--|-----|
| 4.2. Caractérisation physico-chimique du sol.....                          | 76  |
| 4.2.1. Analyse granulométrique .....                                       | 76  |
| 4.2.2. Texture .....   | 77  |
| 4.2.3. Hétérogénéité .....   | 78  |
| 4.2.4. Perméabilité.....   | 78  |
| 4.2.5. Masses volumiques .....   | 79  |
| 4.2.6. Porosité.....   | 79  |
| 4.2.7. Taux d'humidité .....   | 80  |
| 4.2.8. Taux de matière organique et pourcentage en carbone organique ..... | 80  |
| 4.2.9. Conductivité .....  | 81  |
| 4.2.10. pH.....  | 81  |
| 4.2.11. Détermination du pH au point de charge nulle .....                 | 81  |
| 4.2.12. Surface spécifique .....   | 82  |
| 4.2.13. Principales caractéristiques du sol.....                           | 88  |
| Chapitre 5 :Contamination du sol par l'amoxicilline.....                   | 90  |
| 5.1. Courbe d'étalonnage.....  | 91  |
| 5.2. Adsorption de l'amoxicilline sur le sol.....                          | 92  |
| 5.2.1 Mode opératoire .....  | 92  |
| 5.2.2. Cinétique d'adsorption.....   | 93  |
| 5.2.3. Isotherme d'adsorption.....   | 99  |
| 5.2.4. Influence du pH de la solution .....                                | 101 |
| 5.2.5. Influence de la température .....                                   | 102 |
| CONCLUSION GENERALE .....  | 105 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 107 |

## LISTE DES TABLEAUX

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 1.1</b> : Classification granulométrique de la fraction minérale.....                                   | 23  |
| <b>Tableau 1.2</b> : Perméabilité des sols.....  | 29  |
| <b>Tableau 1.3</b> : Statut acido-basique des sols. ....   | 31  |
| <b>Tableau 2.1</b> : Classification des antibiotiques.....   | 41  |
| <b>Tableau 2.2</b> : Présence des antibiotiques dans l'environnement.....  | 46  |
| <b>Tableau 2.3</b> : Sources et présence d'amoxicilline dans l'environnement. ....                                 | 53  |
| <b>Tableau 3.1</b> : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....                                   | 57  |
| <b>Tableau 3.2</b> : Travaux de recherche sur l'adsorption des polluants émergents sur les sols....                | 70  |
| <b>Tableau 4.1</b> : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques. ....                                       | 87  |
| <b>Tableau 4.2</b> : Paramètres du modèle de Langmuir .....  | 88  |
| <b>Tableau 4.3</b> : Caractéristiques physico-chimiques du sol.....  | 89  |
| <b>Tableau 5.1</b> : Conditions opératoires. ....  | 93  |
| <b>Tableau 5.2</b> : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre.....   | 94  |
| <b>Tableau 5.3</b> : Paramètres cinétiques des deux modèles cinétiques. ....                                       | 96  |
| <b>Tableau 5.4</b> : Coefficients de diffusions externe et interne. ....   | 98  |
| <b>Tableau 5.5</b> : Conditions opératoires. ....  | 99  |
| <b>Tableau 5.6</b> : Paramètres du modèle de GAB.....  | 100 |
| <b>Tableau 5.7</b> : Conditions opératoires. ....  | 101 |
| <b>Tableau 5.8</b> : Conditions opératoires. ....  | 102 |
| <b>Tableau 5.9</b> : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption..... | 102 |
| <b>Tableau 5.10</b> : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol...                  | 103 |

## LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1.1 :</b> Composition moyenne du sol .....   | 21 |
| <b>Figure 1.2 :</b> Charte internationale des couleurs Munsell pour le sol.....  | 25 |
| <b>Figure 1.3:</b> Différentes couleurs de sols.....   | 25 |
| <b>Figure 1.4:</b> Liens entre la texture et les différentes propriétés physiques du sol .....   | 26 |
| <b>Figure 1.5:</b> Triangle des textures.....  | 27 |
| <b>Figure 1.6:</b> Fixation des ions sur le complexe argilo-humique du sol. ....   | 30 |
| <b>Figure 1.7:</b> Modes de contamination des sols. ....   | 37 |
| <b>Figure 2.1:</b> Structure chimique des pénicillines et des liaisons affectées par l'hydrolyse enzymatique. ....   | 48 |
| <b>Figure 2.2:</b> Classes de pénicillines.....  | 49 |
| <b>Figure 2.3:</b> Structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau $\beta$ -lactamine.....   | 52 |
| <b>Figure 3.1 :</b> Mécanismes d'adsorption.....   | 57 |
| <b>Figure 3.2 :</b> Différents types d'isothermes selon la classification de Giles.....  | 59 |
| <b>Figure 3.3:</b> Différents types d'isothermes selon la Classification de l'IUPAC.....   | 60 |
| <b>Figure 4.1:</b> Echantillons de sol avant et après tamisage.(a) Sol brut ; (b) Sol tamisé à 5000 $\mu\text{m}$ ; (c) Sol tamisé à 2000 $\mu\text{m}$ .....  | 75 |
| <b>Figure 4.2:</b> Principe de l'échantillonnage du sol.....   | 76 |
| <b>Figure 4.3:</b> Courbe granulométrique cumulative pour le sol.....  | 77 |
| <b>Figure 4.4:</b> Texture du sol.....   | 77 |
| <b>Figure 4.5:</b> pH au point de charge nulle du sol.....   | 82 |
| <b>Figure 4.6:</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....   | 83 |
| <b>Figure 4.7:</b> Balayage spectral du bleu de méthylène avec un spectrophotomètre UV-visible.....  | 85 |
| <b>Figure 4.8:</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....   | 85 |
| <b>Figure 4.9 :</b> Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol ( $m=0,1\text{g}$ , $C_0=50\text{mg/L}$ , $V=50\text{mL}$ , $T=18^\circ\text{C}$ , $w=250\text{tr/min}$ ).....                    | 86 |
| <b>Figure 4.10:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol ( $m=0,1\text{g}$ , $C_0=50\text{mg/L}$ , $V=50\text{mL}$ , $T=18^\circ\text{C}$ , $w=250\text{tr/min}$ )..... | 87 |
| <b>Figure 4.11 :</b> Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol ( $m=0,1\text{g}$ , temps=90min, $V=50\text{mL}$ , $T=18^\circ\text{C}$ , $w=250\text{tr/min}$ ).....                            | 88 |
| <b>Figure 5.1:</b> Spectre d'absorption de l'amoxicilline dans le domaine UV-visible.....  | 91 |
| <b>Figure 5.2 :</b> Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.....   | 91 |
| <b>Figure 5.3 :</b> Dispositif expérimental.....   | 92 |

## LISTE DES FIGURES

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 5.4:</b> Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=10\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min).....   | 93  |
| <b>Figure 5.5:</b> Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=100\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min).....  | 94  |
| <b>Figure 5.6:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=10\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min). ....   | 95  |
| <b>Figure 5.7 :</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=100\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min). ....                                       | 95  |
| <b>Figure 5.8:</b> Application du modèle de diffusion externe( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=10\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min). ....  | 97  |
| <b>Figure 5.9 :</b> Application du modèle de diffusion externe ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=100\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min).....  | 97  |
| <b>Figure 5.10:</b> Application du modèle de diffusion interne ( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=10\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min).....   | 98  |
| <b>Figure 5.11:</b> Application du modèle de diffusion interne( $m=5$ g, $V=50$ mL, $C_0=100\text{mg/L}$ , $T=15$ °C, $w=250$ tr/min).....   | 98  |
| <b>Figure 5.12 :</b> Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5\text{g}$ , $V=50$ mL, temps de contact= $120\text{min}$ , $T=15^\circ\text{C}$ , $w=250$ tr/min).....                          | 99  |
| <b>Figure 5.13:</b> Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5\text{g}$ , $V=50$ mL, temps de contact= $120\text{min}$ , $T=15^\circ\text{C}$ , $w=250$ tr/min).....         | 100 |
| <b>Figure 5.14:</b> Influence du pH sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5\text{g}$ , $V= 50$ mL, $C_0=10$ mg/L, temps de contact = $120$ min, $T=18$ °C, $w=250\text{tr/min}$ ). ....           | 101 |
| <b>Figure 5.15:</b> Influence de la température sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5\text{g}$ , $V= 50$ mL, $C_0=10$ mg/L, temps de contact = $120$ min, pH libre, $w=250\text{tr/min}$ )..... | 103 |

## LISTE DES SIGLES

| Symbole  | Signification  | Unité                                     |
|----------|--|---|
| A        | Absorbance   | Sans unité                                |
| $A_{BM}$ | Aire occupée par une molécule de bleu de méthylène   | $\text{Å}^2$                              |
| B        | Constante de BET   | Sans unité                                |
| C        | Concentration de la substance  | mg/L                                      |
| $C_0$    | Concentration initiale du soluté   | mg/L                                      |
| $C_e$    | Concentration du soluté à l'équilibre  | mg/L                                      |
| CO       | Pourcentage en carbone organique   | %   |
| $C_S$    | Concentration de saturation du soluté  | mg/L                                      |
| $C_{st}$ | Concentration du soluté à l'interface liquide-solide   | mg/L                                      |
| $C_t$    | Concentration du soluté au temps t   | mg/L                                      |
| CU       | Coefficient d'uniformité   | Sans unité                                |
| $d_{10}$ | Diamètre correspondant à 10% des particules du sol   | $\mu\text{m}$                             |
| $d_{60}$ | Diamètre correspondant à 60% des particules du sol   | $\mu\text{m}$                             |
| $D_e$    | Coefficient de diffusion externe   | m/min                                     |
| $D_i$    | Coefficient de diffusion interne   | $\text{m}^2/\text{min}$                   |
| $d_p$    | Diamètre de particule  | $\mu\text{m}$                             |
| E        | Efficacité   | %   |
| f        | Paramètre de condensabilité pour l'adsorption à la deuxième couche et les couches supérieures  | Sans unité                                |
| H        | Taux d'humidité  | %   |
| h        | Constante énergétique, qui correspond à la différence d'énergie entre les molécules de la première couche et celle des couches supérieures | Sans unité                                |
| $h_1$    | Hauteur initiale d'eau   | cm  |
| $h_2$    | Hauteur finale d'eau   | cm  |
| $h_m$    | Hauteur du moule   | cm  |
| I        | Intensité de la lumière transmise  | cd  |
| $I_0$    | Intensité de la lumière incidente  | cd  |
| K        | Perméabilité   | cm/s                                      |
| $k_1$    | Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre  | $\text{min}^{-1}$                         |
| $k_2$    | Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo second-ordre   | g/mg/min                                  |
| $k_d$    | Constante de distribution d'adsorption   | Sans unité                                |
| $k_F$    | Constante de Freundlich  | $\text{mg}^{1-1/n}/\text{L}^n/\text{g}$   |
| $K_i$    | Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire  | $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$ |
| $k_L$    | Constante de Langmuir  | L/mg                                      |
| L        | longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve   | cm  |
| m        | Masse d'adsorbant  | g   |
| $m_0$    | Masse de l'échantillon avant séchage   | g   |
| $m_1$    | Masse de l'échantillon après séchage à 105°C   | g   |
| $m_2$    | Masse de l'échantillon après calcination à 550°C   | g   |
| $m_f$    | Masse de l'échantillon après séchage   | g   |
| $m_m$    | Masse du méthanol ajouté   | g   |
| MO       | Taux de matière organique  | %   |

## LISTE DES SIGLES

|                       |  |                    |
|-----------------------|--|--------------------|
| $m_{p0}$              | Masse de sol introduite dans le pycnomètre                                     | g                  |
| $n$                   | Constante de Freundlich  | Sans unité         |
| $N_A$                 | Nombre d'Avogadro  | mole <sup>-1</sup> |
| $q_e$                 | Quantité adsorbée à l'équilibre  | mg/g               |
| $q_{e,cal}$           | Quantité adsorbée à l'équilibre calculée                                       | mg/g               |
| $q_{e,exp}$           | Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale                                  | mg/g               |
| $q_m$                 | Quantité adsorbée maximale en monocouche                                       | mg/g               |
| $q_t$                 | Quantité adsorbée à l'instant t  | mg/g               |
| $R$                   | Constante des gaz parfaits   | J/mol/K            |
| $R^2$                 | Coefficient de corrélation   | Sans unité         |
| $S$                   | Surface spécifique de la particule   | m <sup>2</sup> /g  |
| $S_{BM}$              | Surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat | m <sup>2</sup> /g  |
| $S_m$                 | Section du moule   | cm <sup>2</sup>    |
| $S_t$                 | Section du tube contenant l'eau  | cm <sup>2</sup>    |
| $T$                   | Température  | K                  |
| $t$                   | Temps  | min                |
| $V$                   | Volume de la solution  | mL                 |
| $V_{app}$             | Volume apparent occupé par la masse de l'échantillon                           | cm <sup>3</sup>    |
| $V_m$                 | Volume du méthanol versé   | cm <sup>3</sup>    |
| $V_{p0}$              | Volume du pycnomètre   | cm <sup>3</sup>    |
| $V_{poreux}$          | Volume vide de l'échantillon   | cm <sup>3</sup>    |
| $V_{total}$           | volume apparent de l'échantillon   | cm <sup>3</sup>    |
| $w$                   | Vitesse d'agitation  | tr/min             |
| $\Delta G^\circ$      | Energie libre standard   | J/mole             |
| $\Delta H^\circ$      | Enthalpie standard   | J/mole             |
| $\Delta S^\circ$      | Entropie standard  | J/mole/K           |
| $\varepsilon$         | Porosité externe   | %                  |
| $\varepsilon_\lambda$ | coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution       | L/mg/cm            |
| $\lambda_{max}$       | Longueur d'onde maximale   | nm                 |
| $\rho_{app}$          | Masse volumique réelle   | g/cm <sup>3</sup>  |
| $\rho_m$              | Masse volumique du méthanol  | g/cm <sup>3</sup>  |
| $\rho_r$              | Masse volumique réelle   | g/cm <sup>3</sup>  |

## LISTE DES ABREVIATIONS

| Abréviation       | Signification  |
|-------------------|--|
| AFNOR             | Association française de normalisation   |
| BBDT              | Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller                                       |
| BET               | Brunauer, Emmett et Teller   |
| Cal               | Calculé  |
| CEA               | Capacité d'Echange Anionique   |
| CEC               | Capacité d'Echange Cationique  |
| Exp               | Expérimental   |
| FAO               | Food Aid Organisation  |
| GAB               | Guggenheim–Anderson–de Boer  |
| IUPAC             | Union internationale de chimie pure et appliquée                               |
| LTPC              | Laboratoire Central des Travaux Publics  |
| OCDE              | Organisation de Coopération et de Développement Economiques                    |
| PLP               | Protéine Liant Pénicilline   |
| PGQ               | Histogramme cumulé plus grand que  |
| pH <sub>zpc</sub> | pH au point de charge nulle  |
| PPCP              | Pharmaceuticals and Personal Care Products                                     |
| PPQ               | Histogramme cumulé plus petit que  |
| Sol de l'ENP      | Sol de granulométrie inférieur à 2mm prélevé à l'Ecole Nationale Polytechnique |
| USDA              | United States Department of Agriculture  |
| USGS              | United States Geological Survey  |
| UV                | Ultraviolet  |

## INTRODUCTION GENERALE

Le sol est un milieu fragile et très complexe, trop longtemps considéré comme un simple support de l'agriculture. C'est un milieu vivant, interface entre la biomasse, l'atmosphère et l'hydrosphère. Le sol joue un rôle prépondérant dans de la qualité des eaux, de l'air et de la chaîne alimentaire. C'est aussi un milieu de transit, de stockage et de transport de nombreuses substances, quelle que soit leur nature, organique ou inorganique, résultant de processus naturels ou d'activités humaines (Calvet, 2000).

Les termes 'pollution' et 'contamination' sont utilisés alternativement d'une manière abusive d'où, peut-être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion. Le terme 'contamination' doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant une élévation de leur teneur initiale, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site. Le terme 'pollution', par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu, ou de l'usage normal qui en est fait habituellement. Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. Avec l'adoption du Code de l'Environnement, le 14 septembre 2000, et la loi n°04-20 du 25 décembre 2004 relative à la prévention des risques majeurs et à la gestion des catastrophes dans le cadre du développement durable, la problématique « site pollué » est devenue une préoccupation essentielle (JORADP, 2004).

La pollution des sols et des sous-sols résulte des conséquences cumulées de diverses activités humaines, tant industrielles qu'agricoles et urbaines (présence de mercure, de métaux lourds ou de composants radioactifs dans le sol). Cette contamination, trop négligée jusqu'à une époque récente, est préoccupante par ses conséquences environnementales, sanitaires et socio-économiques. En effet, elle constitue une menace pour la biodiversité dans les sols qui abritent environ 80% de la biomasse terrestre et au moins 25% de sa biodiversité animale et végétale, sans compter sa biodiversité microbienne. Elle aurait potentiellement un impact plus important que l'érosion, le changement climatique ou encore l'utilisation d'organismes génétiquement modifiés (Ghestem, 2015).

Parmi les polluants qui existent dans le sol, de très nombreuses molécules proviennent des industries pharmaceutiques. Les résidus médicamenteux, rejetés par les industries, mais aussi par les hôpitaux (dont les effluents contiennent beaucoup d'anticancéreux), par les élevages industriels (gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance) ou par les

## INTRODUCTION GENERALE

foyers domestiques (avec les urines et les selles), représentent en effet une proportion importante des polluants contenus dans les eaux arrivant en station d'épuration (Kümmerer, 2004). Ainsi, de grandes quantités d'antibiotiques sont ajoutées aux champs agricoles, dans le monde entier, par le biais de l'irrigation avec les eaux usées et l'épandage de boues de stations d'épuration, de fumier et de biosolides, ce qui entraîne une contamination par des antibiotiques et des risques environnementaux élevés dans les milieux terrestres (Colette-Bregand et al., 2009).

La plupart des études sur le devenir des antibiotiques dans l'environnement sont axées sur les milieux aquatiques ou les stations d'épuration des eaux usées. Les connaissances sur le comportement de ces polluants pharmaceutiques à des concentrations pertinentes pour l'environnement dans les sols agricoles sont très limitées (Pan, 2016). Le travail de recherche présenté dans ce document est une contribution à l'étude de la contamination des sols par un antibiotique, de la famille des amino-pénicillines, largement employé à travers le monde en médecines humaine et vétérinaire : l'amoxicilline. Ce document est structuré en deux parties :

- Une première partie, consacrée à la synthèse bibliographique, qui traite les thèmes suivants :
  - le sol, sa composition, ses principales caractéristiques et ses différents sources et modes de pollution,
  - les polluants pharmaceutiques dont les antibiotiques et plus particulièrement l'amoxicilline,
  - les aspects théoriques de l'adsorption qui constitue un des modes de pollution des sols.
- Une seconde partie, essentiellement expérimentale, consacrée à :
  - l'échantillonnage et la caractérisation physico-chimique du sol,
  - l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol.

**Partie 1 :**

**Revue  
bibliographique**

# **Chapitre 1 :**

## **Le sol**

## 1. Le sol

### 1.1. Définition du sol

Le sol est la couche la plus externe de la croûte terrestre résultant de l'interaction entre la lithosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Il est issu de l'altération de la roche mère sous l'effet du climat (sécheresse, inondation, vent,...) et de l'ensemble des processus de natures chimique (pluies acides), physique (gradient de température) et biologique (racines, bactéries, champignons, animaux, hommes) conduisant à la dégradation ou à l'enrichissement du sol en apports organiques (Doukoutchaev, 1879 ; Marmoud, 2006 ; Croze, 2008). Ainsi, le sol est un système dynamique qui évolue sans cesse sous l'effet de plusieurs facteurs en interaction. L'ensemble des processus de formation et d'évolution des sols est regroupé sous le terme pédogenèse. Etant l'interface entre l'atmosphère et la lithosphère, le sol assure de nombreuses fonctions. Non seulement, il représente un milieu biologique dans lequel se développent des êtres vivants mais il est également un acteur déterminant du cycle de l'eau et de la qualité de cette eau. De plus, il joue aussi un rôle prédominant dans les cycles biogéochimiques. Le sol est ainsi, à la fois, le support et le produit du vivant (Quenea, 2004 ; Lawrence, 2010).

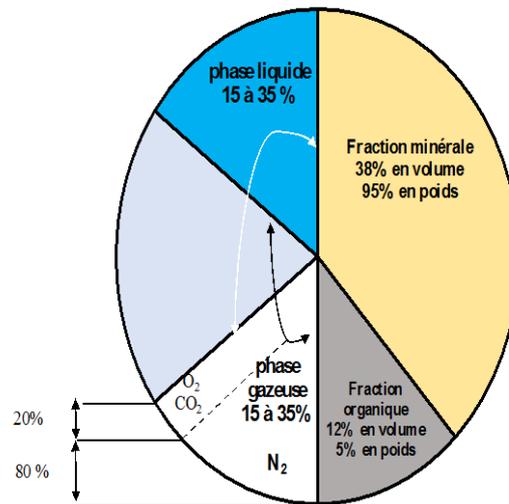
Les connaissances actuelles sur la formation, le fonctionnement et l'organisation des sols est le fruit de plusieurs siècles d'études. Il a fallu attendre la fin du XIXe siècle pour que la véritable science du sol connaisse une révolution avec les travaux de Dokoutchaev. Ce géographe et géologue russe est le premier à supposer l'existence d'une distribution géographique des sols selon le climat et d'interactions entre le monde minéral et le non-minéral (le biologique). Dokoutchaev est ainsi à l'origine de l'essor considérable de la science qui étudie la formation et l'évolution des sols ainsi que sa caractérisation et sa distribution dans l'espace : la pédologie. C'est donc une science relativement jeune.

### 1.2. Composition du sol

Le sol est un milieu constitué de trois fractions (figure 1.1) dont les proportions, la structure et l'organisation varient d'un sol à un autre (Gourdon, 1997) :

- **Fraction solide** constituée de composés minéraux comme les sables, les limons, les argiles, les oxydes et les hydroxydes métalliques et d'une fraction organique regroupant les organismes vivants, les débris végétaux et les animaux, l'humus,
- **Fraction liquide** constituée par l'eau contenue dans le sol et dans laquelle sont dissoutes les substances solubles,

- **Fraction gazeuse** ayant une composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre mais généralement enrichie en  $\text{CO}_2$  par l'activité respiratoire des micro-organismes du sol.



**Figure 1.1 : Composition moyenne du sol (Sayen et Guillon, 2010).**

Ces différentes fractions sont en interaction les unes avec les autres, et peuvent subir des modifications de composition et d'organisation plus ou moins lentes : de l'ordre de plusieurs centaines d'années pour la phase solide qui est alors considérée comme statique et constante à l'échelle humaine ; et de l'ordre de quelques heures pour les phases liquides et gazeuses qui sont considérées comme dynamiques (Michel, 2009).

### 1.2.1. Phase solide

La phase solide du sol est en général majoritairement minérale mais comprend toujours une fraction organique dont le taux varie selon le type de sol et les conditions de pédogenèse (climat, agents physico-chimiques et biologiques), (Calvet, 2003). La connaissance de ces facteurs est nécessaire et essentielle pour l'étude de la pollution des sols car les fractions minérales et organiques permettent de maîtriser le transport et la rétention des polluants dans le sol (Mirsal, 2008).

#### a. Fraction minérale

Dans un sol, on distingue les minéraux primaires qui, par leur taille, constituent la fraction minérale peu altérée. Les minéraux secondaires, de plus faible taille, sont générés par la

## Chapitre 1 : Le sol

décomposition de la roche-mère telles que : la dégradation physique qui fractionne la roche en morceaux de plus en plus petits en conservant sa composition minéralogique, ou encore, l'altération biogéochimique qui modifie sa qualité minéralogique. Ces transformations mènent à un mélange de constituants de natures et de tailles différentes que l'on peut classer par ordre granulométrique (Duchaufour, 1991 ; Gobat et al., 2010).

Le classement des particules n'est pas encore parfaitement unifié au niveau mondial. Cependant, la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture) s'est ralliée aux normes proposées par l'ouvrage américain de référence le Soil Survey manual édité par le département d'état américain de l'agriculture (USDA). Ces normes sont très largement employées à l'heure actuelle. Elles regroupent les différents éléments en fonction de leur diamètre :

- **Graviers, pierres et blocs** dont le diamètre est supérieur à 2000  $\mu\text{m}$  et leur nature (souvent débris de roche-mère) est importante à déterminer,
- **Sables** dont les diamètres varient de 2000  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ ,
- **Limons** dont les diamètres varient de 50  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ ,

Les sables et les limons ont un rôle fondamental dans la structure et la perméabilité du sol (Duchaufour, 2001). Néanmoins, pour certains polluants organiques, leur intervention dans les phénomènes d'adsorption peut être quasi-négligeable (Dutheil, 2003).

- **Fraction fine** dont le diamètre est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ . Elle est aussi appelée 'argile', ce qui est impropre, car cette fraction ne comprend pas seulement les argiles minéralogiques mais aussi d'autres minéraux afin d'éviter toute confusion on subdivise souvent les argiles en fines, moyennes et grossières. Les particules de cette fraction jouent un rôle central dans le sol car elles lui confèrent, de par leurs structures, des propriétés particulièrement importantes comme l'électronégativité, le caractère hydrophile, les pouvoirs de dispersion et de floculation (Gobat et al., 2010).

Une classification plus détaillée est proposée par l'Agence Française de Normalisation (AFNOR) pour la fraction minérale des sols (tableau 1.1).

**Tableau 1.1 : Classification granulométrique de la fraction minérale (NF-P11-300).**

|                           | Classe   |           | Taille (µm)    |
|---------------------------|----------|-----------|----------------|
| <b>Terre Fine</b>         | Argile   |           | < 2            |
|                           | Limos    | Fins      | 2 – 20         |
|                           |          | Grossiers | 20 - 50        |
|                           | Sables   | Très fins | 50 – 100       |
|                           |          | Fins      | 100 – 200      |
|                           |          | Moyens    | 200 – 500      |
|                           |          | Grossiers | 500 – 2000     |
| <b>Eléments grossiers</b> | Graviers |           | 2000 – 20000   |
|                           | Cailloux |           | 20000 – 75000  |
|                           | Pierres  |           | 75000 – 200000 |
|                           | Blocs    |           | > 200000       |

### b. Fraction organique

La matière organique du sol représente tous les composés organiques non vivants particuliers et moléculaires, d'origine animale, végétale ou microbienne, présents dans le sol (Calvet, 2003). Elle est constituée de débris végétaux ou animaux de différentes natures comme les feuilles mortes, les résidus de culture, les déjections et les cadavres d'animaux dont les molécules subissent d'abord une transformation par décomposition microbienne qui libère des composés le plus souvent solubles (Duchaufour, 1984). La matière organique des sols peut être classée en trois catégories (Gobat et al., 2010) :

- **La matière organique fraîche ou litière** composée de matières d'origine biologique (végétale ou animale) à différents stades de décomposition et qui représente ainsi une source d'énergie pour le sol,
- **Les matières organiques héritées** composées des éléments majeurs C, H, O, N, P, S, Ca, Mg, K, Cl, Na. Ces éléments s'assemblent entre eux pour former des biomolécules de type glucides, lignines, lipides, ou encore des composés azotés,
- **Les matières organiques humifiées** issues de l'humification de la matière fraîche qui correspond à une réorganisation des composés en molécules plus complexes et plus stables, et dont l'ensemble forme l'humus.

La matière organique du sol est le compartiment essentiel, même s'il est minoritaire par rapport à la fraction minérale, car elle occupe une place fondamentale dans les cycles biogéochimiques (Duchaufour, 2001).

### 1.2.2. Phase liquide

La phase liquide désigne principalement l'eau qui a un rôle essentiel dans tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans le sol. Elle provient essentiellement de l'eau de précipitation et de l'eau souterraine (nappe phréatique permanente, alimentée souterrainement). Cette phase liquide regroupe les (Duchaufour, 2001) :

- **Eaux de ruissellement** qui circulent superficiellement et parallèlement à la surface du sol,
- **Eaux de gravité qui**,entraînées par la pesanteur, traversent plus ou moins verticalement les couches de sol en un mouvement descendant,
- **Eaux retenue** qui, après infiltration, se retrouvent dans les interstices entre les particules solides du sol et dans les micropores à la surface des particules mêmes du sol.

L'eau intervient dans la nutrition des plantes en tant que véhicule des éléments nutritifs dissous. Elle constitue également un des principaux facteurs de la pédogenèse qui conditionne la plupart des processus de formation des sols (Duchaufour. 2001).

### 1.2.3. Phase gazeuse

La phase gazeuse, appelée aussi l'atmosphère du sol, est un mélange de gaz assimilé à de l'air et soumis aux mêmes lois (Chossat, 2005). Dans les sols, les gaz occupent 15 à 35% du volume total. Un sol bien aéré contient de l'azote (78 à 80%), de l'oxygène (18 à 20%) et du dioxyde de carbone (0,2 à 3%). Ces gaz peuvent exister soit à l'état libre soit dissous dans la solution du sol. En plus de ces gaz, des composés organiques volatils peuvent également se retrouver dans la phase gazeuse du sol (Chossat, 2005). Dans les sols dits saturés, l'espace poral est entièrement occupé par l'eau et la phase gazeuse n'existe pas (Duchaufour, 1984 ; Robert, 1996 ; Calvet, 2003).

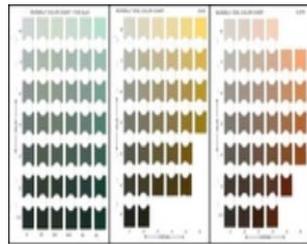
## 1.3. Propriétés physiques du sol

### 1.3.1. Couleur

La couleur est l'un des critères morphologiques des sols le plus facilement accessible. Elle est directement liée aux propriétés spectrales des sols et de leurs constituants. La couleur est utile aussi bien dans les travaux de terrain que dans les systèmes de classifications (Escadafal et al., 1988).Elle est déterminée à l'aide d'une méthode comparative faisant appel à la charte internationale des couleurs Munsell (figure 1.2). Chaque couleur est identifiée par un code

## Chapitre 1 : Le sol

unique qui combine la teinte de base, la clarté et la saturation. La couleur est donc un critère variable avec l'état d'humidité du sol. Elle est décrite à l'état humide; un sol sec sera au préalable humidifié. Les couleurs sont relevées de préférence à l'ombre, ou avec le soleil dans le dos en précisant les teintes générales de l'horizon ainsi que celles d'éventuelles taches (Mirsal, 2008).



**Figure 1.2 : Charte internationale des couleurs Munsell pour le sol.**

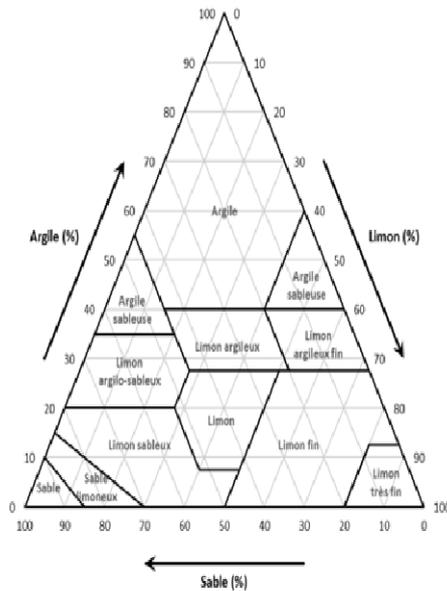
Les sols présentent donc une grande diversité de couleurs (figure 1.3) dont l'étude permet de formuler des hypothèses sur leur composition et leur fonctionnement. Certaines sont héritées de la roche mère (par exemple, le calcaire peut colorer le sol en blanc) d'autres résultent de mécanismes complexes qui se déroulent au cours de la vie du sol (Mirsal, 2008).



**Figure 1.3: Différentes couleurs de sols (Duchaufour, 1984).**

En géologie, la couleur renseigne sur la composition du sol. Des tons rouges et jaunes indiquent la présence d'ions ferriques alors que, des tons verts traduisent la présence d'aluminium et de silicates. Une couleur noire est souvent due à la présence de matière organique. Le blanc est caractéristique d'une accumulation de sels dans le sol. Il est également utile pour détecter des sols carbonatés ou salés.





**Figure 1.5: Triangle des textures (USDA, 1999).**

Selon les proportions des fractions granulométriques, la texture correspondra à un point unique du triangle où le sol pourra être qualifié de sableux à argileux (USDA, 1999).

### 1.3.3. Structure

La structure est définie comme étant l'ensemble des caractères liés à la disposition spatiale des éléments qui constituent le sol ainsi qu'à la nature et à l'intensité des liaisons qui existent entre eux (Girard et al., 1998). La structure d'un sol est donc l'assemblage des particules et des constituants solides qui sont maintenus par des forces physiques et chimiques en forment des agrégats (Pierzinsky et al., 2005). La structure du sol varie avec le temps selon la texture, le taux d'humidité, l'état des colloïdes et la présence de matière organique (Gobat et al., 1998).

Il existe plusieurs structures suivant l'organisation des particules constituant le sol. Ainsi, la structure est dite (Mirsal, 2008) :

- **Fragmentaire** ceci représente la grande majorité des sols. Les particules se combinent pour former des agrégats de formes sphériques ou anguleuses,
- **Particulaire** où les sédiments n'ont pratiquement aucune cohésion et restent à l'état de particules libres (sables ou graviers),
- **Massive** où les sédiments sont pris en masse, d'un sol bloc. C'est lorsqu'il y a absence d'agrégats et que les grains sont liés entre eux par des ciments pour former une seule masse continue (argiles lourdes).

La structure est une propriété importante qui conditionne la porosité et la perméabilité d'un sol et donc la circulation des phases fluides à l'intérieur de ce sol ainsi que sa teneur en eau.

### 1.3.4. Porosité

La porosité représente le volume de l'ensemble des pores du sol occupés par l'eau ou l'air. Elle est exprimée en pourcents du volume total. Elle renseigne sur l'état structural du sol et est une bonne indication des capacités de drainage ou de rétention de l'eau dans le sol (Baize, 2000). Selon la taille des pores, la porosité est appelée (Gisi et al., 1997) :

- **Macroporosité** lorsque les pores peuvent être remplis par l'eau de gravité rapidement drainée et souvent colonisés par les racines moyennes.
- **Mésoporosité** constituée des vides retenant l'eau pouvant être récupérée par les plantes.
- **Microporosité** dont les vides sont inférieurs à 0,2  $\mu\text{m}$  et qui retiennent l'eau inutilisable.

La porosité peut varier de 30% dans les sols à texture très fine à 80% dans les tourbes (Gobat et al., 2010).

### 1.3.5. Masses volumiques apparente et réelle

Les paramètres fondamentaux sur lesquels reposent la description générale d'un sol relèvent des relations de la masse et du volume caractérisant sa constitution.

La masse volumique réelle est le rapport entre la masse des constituants solides et le volume réel alors que la masse volumique apparente est le rapport entre la masse d'un échantillon de sol et son volume apparent. Ce dernier, par opposition au volume réel du sol, prend en compte les vides et donc, la porosité du lit de particules. Dans ces conditions, la masse volumique apparente d'un sol est toujours inférieure à sa masse volumique réelle (Gobat et al., 2010).

### 1.3.6. Perméabilité

La perméabilité est la propriété qu'a le sol à se laisser traverser par un fluide (eau, air, ...). Cette propriété qui est étroitement dépendante de la texture et de la structure du sol, correspond à la vitesse d'infiltration du fluide dans le sol sous l'effet d'un gradient de pression ou d'un champ de gravité (Duchaufour, 2001). Le tableau 1.2 présente un ordre de grandeur de la perméabilité d'un sol en fonction de sa texture (Desprats et al., 2010).

**Tableau 1.2: Perméabilité des sols.**

| Perméabilité k (m/s) |          | 10                          | 1                | 10 <sup>-1</sup> | 10 <sup>-2</sup> | 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-4</sup>       | 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>-6</sup> | 10 <sup>-7</sup> | 10 <sup>-8</sup> | 10 <sup>-9</sup> | 10 <sup>-10</sup> | 10 <sup>-11</sup> |
|----------------------|----------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|                      |          | + -                         |                  |                  |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |
| Granulo<br>métrie    | homogène | gravier pur                 |                  |                  | sable pur        |                  |                        | sable très fin   |                  |                  | silt             |                  | argile            |                   |
|                      | variée   | gravier<br>gros et<br>moyen | gravier et sable |                  |                  |                  | sable et argile-limons |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |

### 1.3.7. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique est une grandeur qui exprime l'aptitude d'un milieu poreux à laisser passer l'eau de gravité présente dans le sol. C'est une grandeur qui dépend à la fois des propriétés du sol où l'écoulement a lieu (structure, texture, porosité et perméabilité), des propriétés du fluide qui s'écoule (viscosité, densité) et du degré de saturation du milieu poreux (Gobat et al., 2010).

Une valeur de 10<sup>-9</sup> m/s a été définie par convention pour un sol imperméable. Dans certaines opérations d'enfouissement ou de gestion environnementale, une valeur atteignant les 10<sup>-13</sup> m/s peut être exigée pour le sol (Desprats et al., 2010).

### 1.3.8. Teneur en eau

La teneur en eau, appelé aussi humidité, d'un sol se définit comme étant la quantité d'eau contenue dans le sol rapportée au poids du sol ou à son volume. Elle s'exprime en un ratio qui peut aller de 0 (complètement sec) à la valeur de la porosité des matériaux du sol au point de saturation. La teneur en eau est fonction de la granulométrie, de la porosité et de la perméabilité du sol (Duchaufour, 2001). Près de la surface, le sol n'est pas saturé, ses espaces vides contiennent de l'eau et de l'air. Cette eau est soumise aux forces de gravité et de capillarité. A partir d'une certaine profondeur, la teneur en eau n'augmente plus et le sol est dit saturé. Dans cette zone saturée se forme alors une nappe. La teneur en eau a une influence déterminante sur les caractéristiques mécaniques d'un sol de par son effet sur la masse volumique (compacité du sol) ou encore sur la cohésion apparente des sols contenant des argiles (Rey, 2005). Ainsi, la teneur en eau joue un rôle important dans l'alimentation des nappes souterraines, l'agriculture et la chimie des sols (Gobat et al., 2010).

### 1.3.9. Hétérogénéité

L'hétérogénéité traduit la superposition, dans le sol, de couches d'épaisseurs variables dont les caractéristiques hydrodynamiques sont bien distinctes (Chossat, 2005). L'hétérogénéité peut affecter le comportement des polluants, leur diffusion et leur persistance dans le sol. En effet, lorsque un sol est contaminé par un polluant, la concentration de ce dernier dans la phase liquide ne dépend pas seulement des constituants du sol mais également, de sa distribution spatiale (Yaron et al., 1996).

## 1.4. Propriétés chimiques et biochimiques du sol

### 1.4.1. Capacité d'échange

Les sels minéraux présents dans l'eau du sol peuvent se dissocier et se scinder en deux ions : les anions (chargés négativement) et les cations (chargés positivement). La capacité d'échange est la principale propriété chimique qui caractérise le sol. Elle correspond à la quantité maximale d'ions retenus par un sol (pour 100g de matière sèche) sur son complexe adsorbant, à un pH donné (figure 1.6). La mesure de la capacité d'un sol à retenir les cations (CEC) et sa capacité à retenir les anions (CEA) fournit des informations essentielles sur les éléments nutritifs du sol (Lacoste et al., 2001).

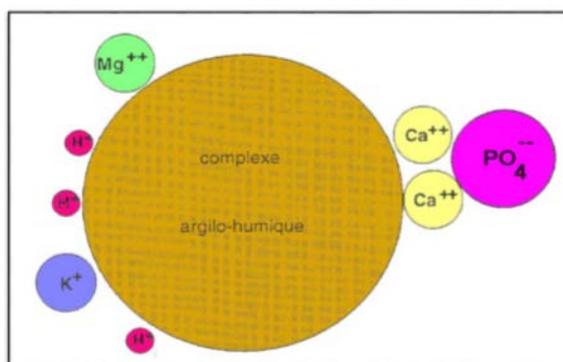


Figure 1.6: Fixation des ions sur le complexe argilo-humique du sol.

La capacité d'échange cationique est relativement stable vue qu'elle dépend de la texture du sol, de sa teneur en argile et de sa teneur en matière organique. Toutefois, la présence de charges négatives dans les constituants du sol reste nécessaire (Robert, 1996).

Les différents cations ne sont pas adsorbés de façon équivalente : on peut alors définir la force d'échange qui est surtout fonction de la valence :  $Al^{3+} > Ca^{2+} > k^+$ . À valence égale, les ions les moins hydratés sont adsorbés de façon préférentielle par rapport aux plus hydratés. Leur fixation est de l'ordre suivant :  $Na^+ < NH_4^+ < K^+ < H^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Al^{3+} < [Mn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+},$

Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, ... etc.] (Duchaufour, 2001). De plus, la capacité du sol à retenir les cations augmente avec son pH (Mathieu et Pieltain, 2003). Cette rétention dépend alors du rayon atomique, de la valence, du degré d'hydratation des ions, et du pH du sol. Cette intensité de fixation est importante pour l'étude de la pollution des sols afin d'évaluer les risques de libération des métaux lourds et des polluants organiques (Gobat et al., 2009).

La capacité d'échange anionique est moins importante que la cationique car les anions sont faiblement échangés et restent généralement fixés aux cations (Brady et Weil, 2008). Il existe deux types d'anions (Robert, 1996) :

- **Les anions actifs** comme le PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pour lesquels les échanges sont faiblement réversibles. Ils se fixent sur des charges positives et forment des liaisons fortes, généralement de type covalentes.
- **Les anions inactifs** tels que les sulfates, les nitrates et les chlorures qui forment des liaisons relativement faibles et réversibles avec le sol. Elles sont, le plus souvent, de nature électrostatique.

### 1.4.2. Acidité et pH

Le pH permet de mesurer l'acidité qui est définie comme étant la concentration en ions H<sup>+</sup>. Le pH d'un sol peut varier de 0 à 14 ce qui permet d'identifier plusieurs types de sols (tableau 1.3), (Lacoste et al., 2001).

**Tableau 1.3: Statut acido-basique des sols.**

| Valeur du pH | Statut acido-basique |
|--------------|----------------------|
| < 5,5        | Sol très acide       |
| 5,5 - 6,0    | Sol acide            |
| 6,0 – 6,5    | Sol peu acide        |
| 6,5 – 7,0    | Sol neutre           |
| 7,0 – 7,5    | Sol peu basique      |
| > 7,5        | Sol basique          |

Le pH du sol peut être différent entre la surface et la partie profonde à cause de l'hétérogénéité. Il varie selon l'état hydrique du sol, sa température, la présence ou non d'une culture et les saisons. Ainsi le pH a tendance à baisser au printemps et en automne et à augmenter en hiver (Robert, 1996). Le pH conditionne les comportements physiques (stabilité de la structure, résistance à la battance...), chimiques (CEC, assimilabilité du phosphore,

biodisponibilité des oligo-éléments et des micro-éléments, ...) et biologiques (humification et minéralisation des matières organiques) du sol (Robert, 1996 ; Mirsal, 2008).

### 1.4.3. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon du sol intervient dans la stabilisation du pH du sol, c'est-à-dire de son acidité. Ce pouvoir dépend la nature du sol et de sa capacité d'échange cationique (Calvet, 2003). Le sol s'oppose plus ou moins efficacement aux variations brutales du pH, lorsqu'on lui incorpore, soit des acides, soit des bases (Duchaufour, 2001). Un sol de type argileux est plus difficile à corriger qu'un sol sableux car si le complexe argilo-humique est important, le sol retiendra un nombre d'ions élevé ce qui engendra une variation du pH difficile à corriger (Robert, 1996).

### 1.4.4. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction correspond à l'aération ou le taux d'oxygène présent dans l'atmosphère du sol. Ce potentiel mesure l'aptitude d'un milieu à fournir des électrons à un agent oxydant ou à les retirer à un agent réducteur (Mirsal, 2008).

Les sols contiennent des matières organiques oxydables et des produits résultant de l'altération des minéraux dont les formes dominantes sont, quand les sols sont bien drainés, le plus souvent oxydées. L'atmosphère du sol est en effet en continuité avec l'air et sa composition varie progressivement par rapport à celle de l'air de la surface vers la profondeur où on observe une baisse du pourcentage d'oxygène et une augmentation de celui du gaz carbonique. Généralement les quantités d'oxygène de l'atmosphère du sol sont suffisantes pour oxyder les matières organiques qui se localisent surtout dans la partie supérieure des profils (Merkle, 1955). Cependant, certains sols peuvent présenter un excès d'eau dans une partie ou la totalité de leur profil. L'excès d'eau et plus particulièrement l'inondation provoque la diminution des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Les quantités d'oxygène présentes deviennent alors insuffisantes pour assurer l'oxydation des matières organiques et le milieu devient favorable aux réactions entre composants organiques et minéraux du sol (Siuta, 1967) ainsi, les conditions anaérobies se développent progressivement (Rodrigo et Pollard, 1962). Les phénomènes de réduction dans les sols sont dus à la disparition de l'oxygène et pour une grande part liés à l'activité des micro-organismes (Siuta, 1967).

### 1.4.5. Organismes vivants

Le sol renferme à la fois des organismes végétaux et des organismes animaux, des micro-organismes aux macroorganismes. Ces organismes vivants confèrent aux sols des caractéristiques qui en font des objets naturels particuliers à divers titres et on peut dire qu'il n'existe pas de sols en leur absence. Ils sont de puissants agents de la pédogenèse mais participent aussi aux différentes fonctions du sol. Leur abondance et leur nature dépendent du type de sol, de la végétation, du climat et des diverses actions anthropiques. Selon les situations, ils leur correspondent une biomasse de l'ordre 0 à 15% de la masse de matière organique, mais elle présente une importante variabilité spatiale et temporelle (Calvet, 2003). Les organismes vivants du sol ont besoin de nutriments et d'énergie pour vivre. Cette énergie est transportée par des successions de réactions d'oxydoréduction. Selon leurs sources d'énergie et la nature du donneur initial, les organismes sont classés en :

- **Organismes autotrophes** qui produisent leur biomasse en puisant leur carbone dans le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère et en le réduisant avant de l'utiliser. C'est le cas des végétaux chlorophylliens, des algues et de quelques bactéries,
- **Organismes hétérotrophes** qui utilisent le carbone déjà réduit de substrats organiques. C'est le cas des animaux, des plantes non chlorophylliennes, des champignons et d'autres bactéries.

A l'extrémité de la chaîne d'oxydoréduction, se trouve l'accepteur d'électrons. Il est possible de distinguer les réactions suivantes (Girard et al., 2011) :

- **Respiration aérobie** pour laquelle l'accepteur final d'électrons en milieu aéré est le dioxygène,
- **Respiration anaérobie** rencontrée dans les sols mal oxygénés, engorgés souvent par l'eau, où l'accepteur final d'électron est l'oxygène d'un ion minéral comme  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,
- **Fermentation** rencontrée dans les sols engorgés en permanence où l'accepteur final est une molécule organique.

D'après le mode de nutrition des organismes vivants, leur place, dans la chaîne d'évolution de la matière organique, est différente ou concurrente. Les organismes vivants sont responsables de la dégradation de la matière organique, des roches et des minéraux (Girard et al., 2011 ; Robert, 1996).

### 1.5. Fonctions du sol

Le sol exerce plusieurs fonction qu'il est commode de regrouper en trois ensembles : des fonctions écologiques, des fonctions technologiques et des fonctions sociologiques. Bien qu'elles soient interdépendantes, il est utile de les distinguer pour des raisons à la fois, méthodologiques et phénoménologiques (Calvet, 2013).

#### 1.5.1. Fonctions écologiques

##### a. Fonction « milieu biologique »

Le sol est un milieu biologique car il représente l'habitat de très nombreux organismes vivants (animaux, les végétaux, la faune et la flore). Leurs caractéristiques physico-chimiques peuvent influencer la croissance et le développement des différents organismes.

##### b. Fonction environnementale

Le sol joue un rôle déterminant dans la qualité des eaux, de l'air et de la chaîne alimentaire. Le sol est un milieu de transit, de stockage et de transformations de très nombreuses substances inorganiques ou organiques, résultant de processus naturels ou d'activités humaines. Le sol peut être aussi une source de substances polluantes, il peut les retenir et les dégrader.

##### c. Fonction « puits et source »

Le rôle du sol est d'une très grande importance dans les cycles biogéochimiques des éléments, tant du point de vue agronomique que du point de vue environnemental. En effet, Les phénomènes naturels des différents cycles (carbone, azote, soufre, phosphore,...) se déroulent dans le sol et font de ce dernier une véritable plaque tournante.

##### d. Fonction de réservoir biologique

Le nombre et la variété des organismes vivants présents dans le sol constituent une réserve biologique considérable et très importante pour la biodiversité de l'écosystème terrestre.

#### 1.5.2. Fonctions technologiques

##### a. Fonction de support mécanique

Cette fonction s'exerce à l'égard des végétaux, mais aussi des machines et outils utilisés pour le travail du sol.

### **b. Fonction « source de matériaux »**

Il ne s'agit plus d'une fonction primordiale, mais elle a eu son importance dans de nombreux pays, en particulier pour la construction d'habitations.

### **1.5.3. Fonctions socioéconomiques**

D'un point de vue culturel, le sol est une source d'informations archéologiques intéressantes, aussi bien pour sa propre connaissance que pour celle des communautés humaines qui l'ont utilisé. D'un point de vue économique, les sols ont une valeur patrimoniale de plus en plus prise en compte dans la gestion des territoires.

## **1.6. Pollution du sol**

Un sol pollué est défini comme étant un sol dont la contamination, diffuse ou ponctuelle, par une substance, peut représenter un danger pour l'homme et/ou son environnement (air, chaîne alimentaire, nappe phréatique,...), (Ruellan et Poss, 2008). Les principaux polluants du sol sont les métaux lourds, certains composés halogénés, ou encore certains composés organique. L'origine de la pollution du sol peut être soit accidentelle, soit volontaire. Le sujet des sols pollués est de plus en plus d'actualité.

### **1.6.1. Sources de pollution du sol**

Généralement, les produits dangereux arrivent dans le sol suite à des activités industrielles lourdes, des activités agricoles ou bien par accidents. Ces produits renferment des substances polluantes qui constituent une menace assez importante pour les sols.

#### **a. Pollution d'origine industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire: il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Les sols peuvent être pollués à la suite (Dégremont, 2006) :

- D'infiltrations ou de déversements de substances polluantes liées à l'exploitation passée ou présente d'une installation industrielle (l'industrie textile, l'industrie pharmaceutique, les accumulateurs,...etc.),
- D'accidents de transport de matières premières ou substances dangereuses,

- De dépôts industriels ou de déchets et de produits chimiques abandonnés suite à des activités industrielles (forages pour l'industrie pétrolière).

### **b. Pollution d'origine agricole**

Depuis que l'agriculture est entrée dans le stade de l'industrialisation, la pollution agricole est devenue importante et doit être maîtrisée. Les origines de cette pollution peuvent provenir de (Ademe, 2004) :

- L'emploi abusif ou mal organisé d'herbicides et d'insecticides. Certains produits comme la simazine peuvent dessécher complètement le sol d'autres comme le chlorure de potassium peut le lessiver et le détruire,
- L'utilisation excessive d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) diffuse dans le sol et altère la qualité des nappes souterraines qu'ils atteignent par infiltration des eaux.
- L'élevage intensif qui produit un excédent de déjections animales. Celles-ci s'évacuent dans les cours d'eau et les nappes souterraines constituant ainsi une source de pollution bactériologique.

### **c. Pollution d'origine accidentelle**

La pollution des sols peut être aussi d'origine accidentelle et ses origines sont multiples (Le Cofrec, 2011) :

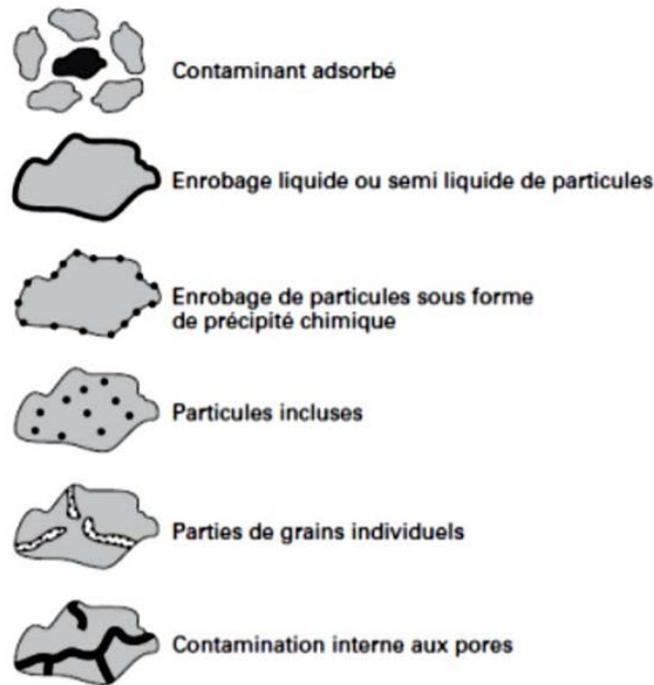
- Déversement de produits polluants lors d'accidents de la circulation,
- Dispersion, dans la nature, de gaz ou liquides toxiques par les usines,
- Panne dans le fonctionnement de stations d'épuration des eaux usées,
- Mauvais entreposage de produits chimiques solubles,
- Incendies...

### **d. Pollution par négligence**

Les décharges sauvages (huile de vidange, batteries, électroménager, ...) et tout ce qui est jeté dans la nature représentent une source de pollution sournoise et présentent un risque réel pour le sol (Ademe, 2004).

## **1.6.2. Modes de contamination des sols**

La contamination dans le sol peut se présenter sous diverses associations avec les particules individuelles. Six types d'associations (Minguet et Van Der Velpen, 2001) ont pu être identifiés (Figures 1.7).



**Figure 1.7: Modes de contamination des sols.**

**a. Contaminant adsorbé**

Les contaminants peuvent être adsorbés aux particules du sol et cette adsorption peut être préférentielle pour certains types de particules. Les plus fortes concentrations de contaminants sont souvent associées avec la fraction la plus fine ou avec la fraction organique tourbeuse de faible densité.

**b. Enrobage liquide ou semi-liquide de particule**

Des substances visqueuses liquides ou semi-liquides comme des huiles non volatiles, les goudrons et certains contaminants organiques peuvent enrober des particules individuelles de sol.

**c. Enrobage de particule sous forme de précipité chimique**

Des contaminants peuvent se trouver sous forme d'enrobage de particules individuelles, résultat de la précipitation chimique du contaminant à partir d'une solution. Des contaminants inorganiques comme les métaux lourds et les cyanures peuvent être rencontrés sous cette forme.

### **d. Particules incluses**

Certains contaminants peuvent se trouver dans la matrice du sol sous forme de particules qui ne sont pas nécessairement associées aux particules du sol. Les contaminants de ce type peuvent être des grains de métal libre, des boulettes de goudron ou encore des matériaux de déchets.

### **e. Partie de grains individuels**

Une contamination peut se trouver dans la matrice d'un grain individuel ou en tant que partie d'un grain individuel. Une contamination par métaux lourds peut se produire de cette façon dans les déchets miniers où le métal lourd peut se trouver dans la matrice vitrifiée ou associée avec des phases minérales spécifiques comme la magnétite.

### **f. Contamination interne auxpores**

La contamination peut se trouver à l'extérieur des grains individuels mais à l'intérieur de la structure du pore. Ici, elle peut être adsorbée de manière à recouvrir les parois du pore ou bien boucher les pores.

Le sol, l'épiderme vivant de la terre, est un des écosystèmes les plus complexes de la nature et un des habitats les plus diversifiés de la planète. C'est une ressource non renouvelable qui doit être préservée non seulement pour sa capacité de production mais aussi pour sa contribution à la sécurité alimentaire et au maintien des écosystèmes essentiels.

**Chapitre 2 :**

**Les Polluants  
Pharmaceutiques**

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### 2. Les polluants pharmaceutiques

#### 2.1. Polluants émergents

Les termes « substances émergentes » ou « polluants émergents » sont utilisés pour décrire un ensemble de contaminants d'origine chimique ou biologique pas nécessairement, d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, dont les impacts environnementaux sont mal identifiés et pour lesquels aucune réglementation spécifique n'est mise en place (Guedidi, 2015). Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes. Leurs voies d'introduction dans l'environnement varient grandement en fonction de l'utilisation de ces composés. A l'heure actuelle, il existe trois grandes classes de polluants émergents (Barceló, 2003) :

- Les substances pharmaceutiques et les produits de soins corporels incluant leurs résidus (PPCPs),
- Les produits chimiques domestiques et industriels,
- Les produits de dégradation des substances pharmaceutiques, domestiques et industrielles.

Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, hormones) à usages humain ou vétérinaire, des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). Le nombre de molécules concernées évolue en permanence tant au niveau des produits parents que de leurs produits de dégradation (naturels ou issus de traitement).

Aucun chiffre officiel n'a été établi aujourd'hui mais des campagnes à l'échelle mondiale sont mises en œuvre dans le but de recenser un maximum de substances répondant aux critères des polluants émergents. L'étude de l'Institut de recherche en Géoscience Américain (USGS) a ainsi pu mettre en avant la présence de 82 composés dans des eaux résiduaires et 19 composés dans les sols agricoles donnant un aperçu de l'étendu du phénomène. Parmi ces composés, les antibiotiques arrivent en tête des polluants recensés avec 19 molécules dans les eaux résiduaires et 3 dans les sols (Kinney et al., 2006).

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### 2.2 Les antibiotiques

#### 2.2.1. Définition

Les antibiotiques sont définis comme étant des composés chimiques susceptibles d'inhiber la croissance des micro-organismes et même de les éliminer (Marzo et Dal, 1998). Le terme antibiotique se rapporte à des substances possédant une activité antibactérienne (active contre les bactéries), antifongique (active contre les champignons unicellulaires) ou antiparasitaire (active contre les parasites). La plupart des antibiotiques ont une origine microbienne et sont issus des champignons, des bactéries et des végétaux supérieurs. A titre d'exemples, la pénicilline est produite par le champignon *Penicillium notatum* et l'érythromycine est produite par la bactérie *Streptomyces erythreus*. Ils peuvent être d'origine naturelle (miel-curcuma), semi-synthétiques obtenus par transformation chimique de composés naturels (Pénicilline) ou synthétiques entièrement issus de réactions chimiques (Oxytétracycline), Homem et Santos. (2011). D'après Kummerer et Henninger (2003), environ 250 entités chimiques différentes enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire.

#### 2.2.2. Classification

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique (Homem et Santos, 2011). Le tableau 2.1 présente les différentes classes d'antibiotiques (Gimenez, 2008).

**Tableau 2.1: Classification des antibiotiques.**

| Classe          | Exemples   |
|-----------------|--|
| Béta-lactamines | Céphalosporines : Céfadroxil, Céfixime<br>Pénicilline G : Benzathine pénicilline, béméthamine-pénicilline<br>Pénicilline A : Amoxicilline, Ampicilline |
| Sulfamides      | Sulfadiazine, Sulfaméthizol, Sulfaméthoxazole-Triméthoprim   |
| Quinolones      | Moxifloxacine, Loméfloxacine, Fluméquine   |
| Aminosides      | Amikacine, Nétilmycine, Spectinomycine   |
| Macrolides      | Midécamycine, Roxithromycine, Erythromycine  |
| Cyclines        | Doxycycline, Tétracycline, Minocycline   |
| Phénicoles      | Thiamphénicol, Chloramphénicol   |
| Rifamycines     | Rifampicine, Rifabutine  |
| Polypeptides    | Colistine, Polymyxine B  |
| Glycopeptides   | Daptomycine, Teicoplanine  |
| Nitrofuranes    | Nitrofurantoïne, Nifuroxazide  |
| Quinoléines     | Nitroxoline, Tibroquinol   |

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### 2.2.3. Sources des antibiotiques dans l'environnement

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières décennies. Par conséquent, le risque de contamination des eaux et des sols avec de tels composés a augmenté considérablement (Xu et al., 2007). Les antibiotiques à usages humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices (eau, sol et sédiments). Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée (Homem et Santos, 2011).

#### a. Antibiotiques à usage humain

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l'environnement, sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces, ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface et puis les eaux souterraines après lixiviation (Xu et al., 2007).

En outre, certains antibiotiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers, ils se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire et pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites (Bound et al., 2006).

#### b. Antibiotiques à usage vétérinaire

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevages. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et des lisiers. Ces résidus rejoignent les sols et les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration (Diaz -Cruz et al., 2003 ; la Farré et al., 2008 ; Kemper, 2008).

Les antibiotiques destinés à l'aquaculture sont un cas particulier ; en effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage (Kümmerer, 2009). En effet, les tétracyclines sont administrées aux élevages aquacoles (algues, poissons ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires (Okkerman et Groshart, 2001). Les aliments non consommés, les excréments des différents élevages et les effluents aquacoles constituent ainsi d'importantes sources de dispersion d'antibiotiques dans l'eau et les sédiments (Kümmerer, 2009).

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### c. Industries pharmaceutiques

Les industries pharmaceutiques contribuent également à l'augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique (Mompelat et al., 2009).

### d. Activités agricoles

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination aux antibiotiques. En effet, ces médicaments sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes. Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agricultures céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l'épandage de boues municipales sur les terres agricoles peuvent causer le même problème que celui des fumiers (Homem et Santos, 2011 ; Kümmerer, 2009). L'érosion, le lessivage, le ruissellement et la lixiviation de ces terres, à la suite d'une pluie, contaminent les sols, les eaux souterraines et les eaux de surfaces. Finalement, les eaux de surface contaminées peuvent pénétrer dans les stations de traitement d'eau potable, qui ne sont pas conçues pour éliminer ces composés, ce qui permet à ces polluants d'accéder aux systèmes de distribution d'eau et se retrouver par la suite, dans l'eau du robinet (Homem et Santos, 2011).

#### 2.2.4. Présence des antibiotiques dans l'environnement

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier (Mansour, 2015).

##### a. Présence dans l'eau

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques a été constaté en Angleterre en 1982, lorsque Watts et ses collaborateurs ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de 1 µg/L (Sarmah et al., 2006). Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eaux de surface et eaux souterraines (Xu et

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

al., 2007), eau de mer (Minh et al., 2009), eau potable (Yiruhan et al., 2010), effluents des stations d'épuration (Minh et al., 2009) et effluents hospitaliers (Watkinson et al., 2009). Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du  $\text{ng/L}$  dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines (Homem et Santos, 2011). Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et le triméthoprime (Kümmerer, 2009).

### b. Présence dans les sédiments

Les antibiotiques à usages humain et vétérinaire sont présents dans les sédiments. Les tétracyclines, les sulfonamides et les macrolides ont été détectés par Kim et Carlson. (2007) dans les eaux et les sédiments de rivières. Les concentrations de ces composés, dans les sédiments des rivières, situées à proximité de terres agricoles, sont beaucoup plus élevées que celles présentes dans les eaux de surface ou dans d'autres sédiments de rivières localisées loin des zones d'agriculture. Cette constatation confirme la contamination des eaux de ruissellement par les antibiotiques (Kümmerer, 2009).

En pisciculture, les infections sont traitées en introduisant les agents antimicrobiens dans l'eau. Ces substances peuvent contaminer directement les sédiments à travers l'eau (Kümmerer, 2009).

### c. Présence dans les sols

La plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux (Kemper, 2008). Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais (Homem et Santos, 2011). La nature hydrophile des antibiotiques peut induire des transferts de molécules actives des sols vers les eaux de surface ou vers les eaux souterraines par phénomène d'entraînement. La mobilité de ces substances médicamenteuses dans les sols est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs incluant la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, la capacité d'échange de cations, la teneur en calcaire, la teneur en matière organique ou encore la température. La teneur en matières organiques peut être fortement accrue par apport de lisiers et de purins lors de l'amendement des sols. La rétention des antibiotiques dans les sols peut aussi être affectée

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

par les modifications de pH et d'apports de matière organique liés aux amendements par les purins (Thiele-Bruhn et Aust, 2004 ; Boxall et al., 2002). La photodégradation ne semble pas jouer un rôle très important dans les sols puisque l'influence de la lumière est réduite quand les antibiotiques, par exemple, sont protégés dans les purins et lisiers. La dégradation dans les sols est plus en rapport avec l'activité microbienne et surtout avec les activités enzymatiques qui transforment les composés par hydroxylation et décarboxylation oxydative (Al-Ahmad et al., 1999, Ingerslev et Halling-Sorensen, 2001).

### **d. Présence dans les tissus végétaux**

Des résidus d'antibiotiques ont également été détectés dans les légumes et les céréales, tels que les carottes, les laitues, les oignons verts, les choux, les concombres et les maïs (Dolliver et al., 2007 ; Homem et Santos, 2011 ; Shenker et al., 2011). Des études expérimentales ont montré que la concentration de la sulfaméthazine dans les tissus végétaux était de l'ordre de 0,1 à 1,2 mg/kg. Les concentrations les plus élevées en sulfaméthazine ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre (Dolliver et al., 2007). Par ailleurs, Boxall et al. (2006) ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime étaient présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes.

Le tableau 2.2 présente des exemples d'antibiotiques présents dans l'environnement.

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

**Tableau 2.2: Présence des antibiotiques dans l'environnement.**

| Milieu                 |                        | Antibiotiques     | Concentration    | Références             |
|------------------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| <b>Eau</b>             | Eaux souterraines      | Tétracyclines     | 400,0 ng /L      | Krapac et al. (2005)   |
|                        |                        | Sulfaméthazine    | 240,0 ng/L       | Hamscher et al. (2005) |
|                        | Ecoulements terrestres | Oxytétracycline   | 32,0 ng/L        | Kay et al. (2005)      |
|                        | Eaux de surface        | Lincomycine       | 21,1 ng/L        | Boxall et al. (2005)   |
|                        |                        | Triméthoprim      | 20,0 ng/L        | Boxall et al. (2005)   |
|                        |                        | Sulfadiazine      | 4,1 ng/L         | Boxall et al. (2005)   |
| <b>Sol</b>             |                        | Tétracycline      | 0,0-900,0 ng/kg  | Winckler etGrafe(2000) |
|                        |                        | Trimethoprim      | 500,0 ng/kg      | Boxall et al. (2005)   |
|                        |                        | Oxytétracycline   | 305,0 ng/kg      | Boxall et al. (2005)   |
|                        |                        | Ciprofloxacine    | 6,0 - 52,0 ng/kg | Schüller (1998)        |
|                        |                        | Chlortétracycline | 39,0 ng/kg       | Hamscher et al. (2005) |
|                        |                        | Sulfadimidine     | 11,0 ng/kg       | Höper et al. (2002)    |
|                        |                        | Lincomycin        | 8,5 ng/kg        | Boxall et al. (2005)   |
|                        |                        | Sulfaméthazine    | 2,0 ng/kg        | Hamscher et al. (2005) |
|                        |                        | Sulfadiazine      | 1,0 ng/kg        | Boxall et al. (2005)   |
| <b>Tissus végétaux</b> | Maïs                   | Sulfaméthazine    | 0,1 à 1,2 mg/kg  | Dolliver et al. (2007) |
|                        | Laitues                |                   |                  |                        |
|                        | Pommes de terre        |                   |                  |                        |

### 2.2.5. Impact des résidus d'antibiotiques

Depuis quelques années la pollution de l'environnement par les molécules pharmaceutiques et plus particulièrement les antibiotiques est une problématique en émergence. En effet, les techniques analytiques permettent aujourd'hui de mieux les quantifier dans les différents compartiments environnementaux. Ces « polluants émergents » soulèvent de nouvelles questions face au problème global de la pollution des eaux et des sols. Les effets toxiques potentiels qu'ils engendrent restent à explorer mais il est vraisemblable que ces molécules, développées pour être biologiquement actives, puissent perturber la vie des écosystèmes aquatiques et terrestres. L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés (Homem et Santos, 2011). L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et la non

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices (Hernando et al., 2006). Ils peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. En effet, Yiruhan et al. (2010) ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacine, la ciprofloxacine, la loméfloxacine et l'entofloxacine, dans l'eau du robinet à Guangzhou en Chine. Les résultats obtenus montrent que tous les antibiotiques cibles étaient détectés à des concentrations variant de 1 à 680 ng/L.

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telles que la pénicilline G ou la méthicilline entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de taches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie (Kümmerer, 2009).

De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens (Bailón-Pérez et al., 2008). Des études complémentaires ont montré que certains antibiotiques tels que l'érythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent l'activité des communautés microbiennes nitrifiantes et dénitrifiantes (Luis Campos et al., 2001 ; Costanzo et al., 2005).

### 2.3. Les bêta-lactamines

Les  $\beta$ -lactamines appelés aussi les pénicillines demeurent à l'heure actuelle les molécules les plus utilisées dans le traitement des infections dues aux entérobactéries. La plupart des pénicillines sont des dérivés de l'acide 6-aminopénicillanique et ne diffèrent les unes des autres que par la chaîne latérale fixant un groupe aminé (Marzo et al., 1998). Cette large utilisation est principalement liée à leur faible toxicité et à leur pouvoir bactéricide. Les pénicillines stimulent des protéines bactériennes particulières, appelées holines, pour créer des trous ou des lésions dans les membranes cytoplasmiques ce qui entraînerait des fuites membranaires et la mort des cellules. Les hydrolases pourraient également passer par ses trous pour perturber la membrane peptidoglycane et lyser les cellules (Prescott et al., 2010 ; Robin et al., 2012).

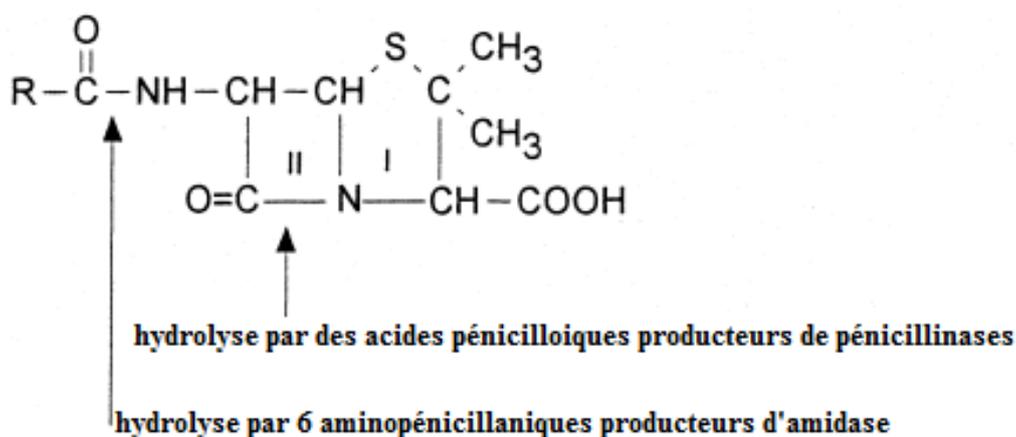
## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### 2.3.1. Historique

La découverte revient au Dr Fleming en 1928 qui a observé que des cultures bactériennes de staphylocoque, dans des boîtes de Pétri, avaient été contaminées par des colonies de moisissures d'un champignon microscopique, appelé le *Penicillium notatum*. Autour des colonies de moisissure, aucun développement des bactéries (inhibé) n'a été observé. Il émit l'hypothèse qu'une substance sécrétée par le champignon était responsable de ce phénomène et lui donna le nom de pénicilline (Marzo et al., 1998). Cependant, l'utilisation médicale ne fût découverte qu'en 1939 par le pharmacologiste Howard Florey et le biochimiste Ernst Chain. La pénicilline commença à être produite par l'industrie pharmaceutique américaine en 1942 et était disponible dans toutes les pharmacies à partir de 1945. Des résistances du staphylocoque à la pénicilline sont apparues vers les années 1960 (Meideros, 2000 ; Cavallo et al., 2004 ; Vaux et al., 2012).

### 2.3.2. Structure

La structure de base de la pénicilline est une thiazolidine anneau (I) relié à un anneau  $\beta$ -lactame (II), auquel la chaîne latérale (R) est attachée (figure 2.1), Marzo et al. (1998). Les altérations chimiques ou métaboliques de ce noyau entraînent une inactivation. La seule pénicilline naturelle actuellement sur le marché est la pénicilline G (benzylpénicilline).



**Figure 2.1 : Structure chimique des pénicillines et des liaisons affectées par l'hydrolyse enzymatique.**

Les pénicillines semi-synthétiques sont produites à partir d'un noyau d'acide 6-aminopénicillanique obtenu à partir de cultures de *Penicillium chrysogenum*. Ce noyau peut être substitué par acylation sur sa fonction aminée pour donner naissance à des dérivés qui se distinguent par leurs stabilités, pharmacocinétiques (le spectre) et leurs résistances aux  $\beta$ -

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

lactamases. Par ailleurs, leurs fonctions carboxyliques peuvent être transformées en carboxylates (plus solubles) qui permettront l'obtention des esters (prodrugs). Sur la base de la nature des substituants et de ses conséquences sur l'activité biologique, on peut distinguer plusieurs classes des produits à base de pénicilline (figure 2.2), Cavallo et al. (2004).

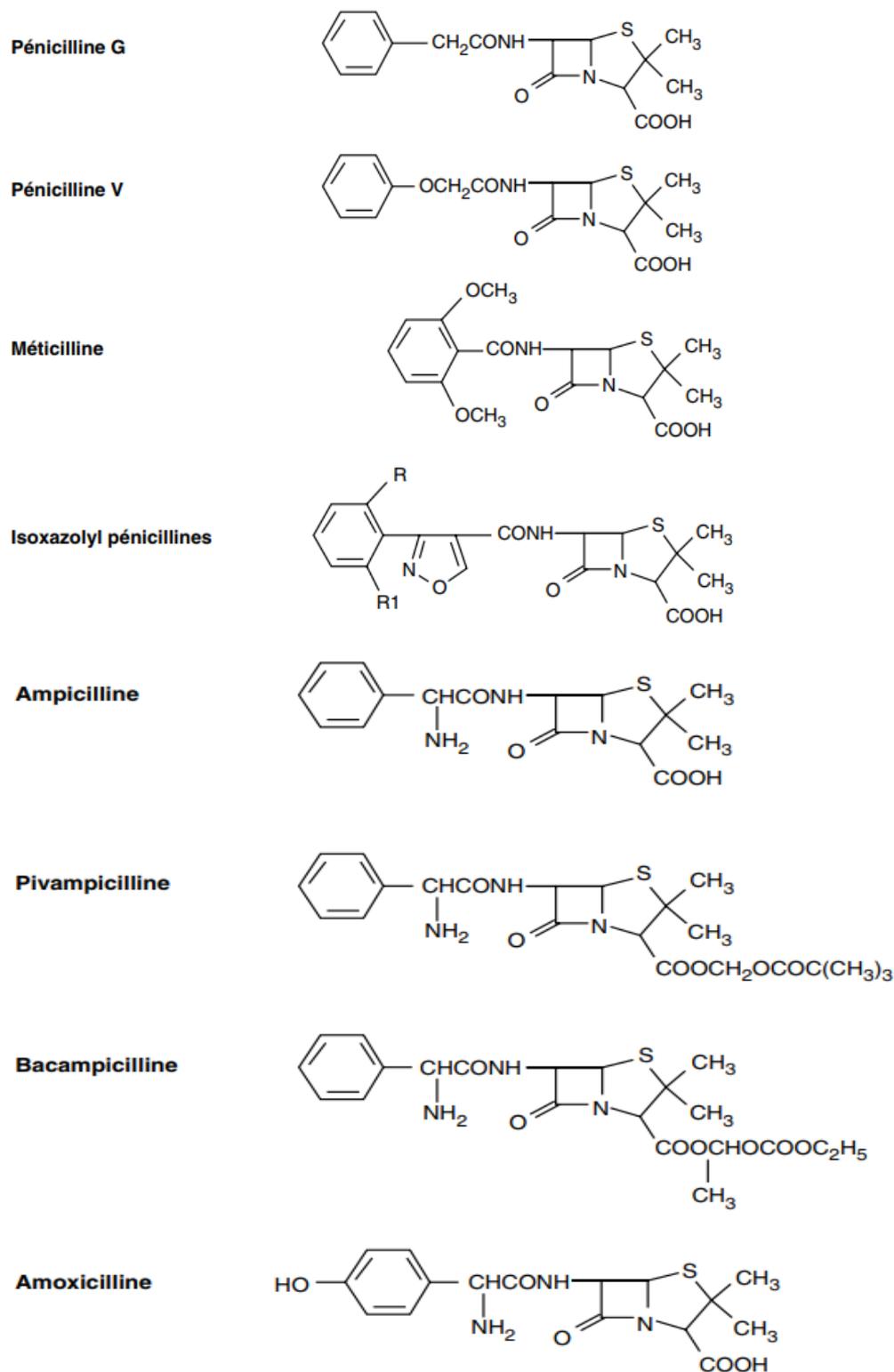


Figure 2.2: Classes de pénicillines.

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

### 2.3.3. Mode d'action

L'action des  $\beta$ -lactamines sur une bactérie passe par trois étapes (Rahal et al., 1984) :

- **Pénétration** où le passage des  $\beta$ -lactamines à travers la membrane cellulaire externe s'effectue au moyen d'un système de protéines transmembranaires ou porines,
- **Attachement** aux molécules cibles appelées Protéine Liant Pénicilline 'PLP' situées au niveau du feuillet interne de la membrane cellulaire. Ces dernières jouent un rôle dans le métabolisme de structure de la paroi,
- **Perturbation** d'une fonction bactérienne essentielle des cellules comme l'inhibition de la division cellulaire, la lyse cellulaire ou le changement de la forme.

### 2.3.4. Effets secondaires

Les pénicillines ne sont pas tolérées à fortes doses car elles peuvent causer des réactions allergiques graves et même mortelles. L'origine de ces réactions réside dans l'instabilité chimique relative des pénicillines où leurs produits de dégradation (pénicilloyl-) se lient de façon covalente aux protéines plasmatiques et constituent des haptènes. On peut distinguer différents types de réactions (Bessoltane et Ourari, 2017) :

- Les réactions précoces (après quelques minutes qui suivent l'administration). Elles sont de type anaphylactique et sont liées à la production d'immunoglobuline E. Elles incluent des manifestations telles que l'érythème, l'urticaire, la rhinite, le bronchospasme, l'hypotension, le choc.
- Les réactions retardées (après quelques heures qui suivent l'administration). Elles résultent de la circulation de complexes immuns mettant en jeu les d'immunoglobuline E et l'activation du complément. Elles produisent des effets du même type, mais ne conduisent pas au choc. En revanche, elles peuvent se manifester par un œdème laryngé.
- Les réactions tardives (plus de 72 heures après l'administration). Elles sont imputées aux d'immunoglobuline M et d'immunoglobuline G. Elles donnent le plus souvent lieu à une éruption cutanée morbilliforme et rarement à une néphrite interstitielle.
- Les réactions allergiques croisées avec les autres  $\beta$ -lactames s'observent le plus souvent avec les céphalosporines de 3<sup>ème</sup> génération et les carbapénèmes. Par contre les allergies croisées avec les autres céphalosporines et les monobactames sont moins fréquentes.

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

- Les pénicillines peuvent aussi causer des réactions toxiques directes. Celles-ci se manifestent par des convulsions dues à une encéphalopathie favorisée par la pénétration du médicament dans le système nerveux central lorsque les méninges sont enflammées

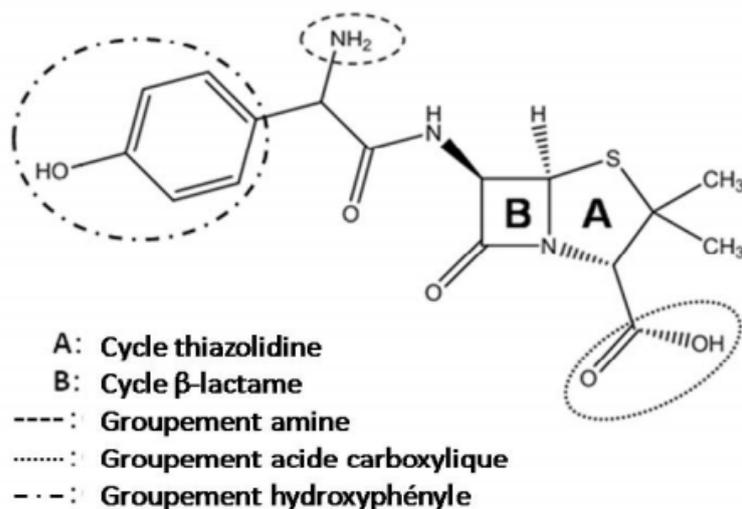
### 2.4. L'Amoxicilline

L'amoxicilline est un antibiotique  $\beta$ -lactamine bactéricide de la famille des amino-pénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car il présente une bonne absorption par voie orale, un spectre d'action antimicrobien large et un coût de fabrication faible (Dirany, 2010). Cette molécule contient un cycle tétragonal azétidin-2-one, appelé bêta-lactame, qui est indispensable à l'activité de cette famille de médicaments. Les amino-pénicillines ont un groupement amino supplémentaire à la benzyl-pénicilline ce qui les rend résistantes à l'acidité gastrique et élargit leur spectre vers les Gram négatif (Le Freche, 2013).

- Sa formule moléculaire brute est :  $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ ,
- Sa nomenclature : Acide (2S, 5R, 6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl) acetyl] amino]-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylique,
- L'amoxicilline est présente sous deux formes :
  - Amoxicilline sodique stérile pour les spécialités injectables :  $C_{16}H_{18}N_3O_5S$ , Na.
  - Amoxicilline trihydratée pour les spécialités orales :  $C_{16}H_{18}N_3O_5S$ ,  $3H_2O$ .

#### 2.4.1. Structure

L'amoxicilline (figure 2.3) est une molécule dont la masse moléculaire est de 365,4 g/mole. Elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique (-COOH) sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle (-OH) du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire (-NH<sub>2</sub>) sur la chaîne latérale du cycle  $\beta$ -lactame (Bernier, 2008).



**Figure 2.3 : Structure semi-développée de l'amoxicilline identifiant ses groupements ionisables et les cycles du noyau  $\beta$ -lactamine.**

### 2.4.2. Propriétés physiques

Une des propriétés physico-chimiques qui favorisent l'usage thérapeutique de l'amoxicilline est sa structure qui confère une stabilité au noyau  $\beta$ -lactame en milieu acide, ce qui était un obstacle majeur à l'utilisation orale des pénicillines. Cette stabilité est obtenue grâce à la présence d'une chaîne latérale suffisamment longue pour que son noyau hydroxyphényle protège le lien amide du cycle  $\beta$ -lactame. Cette caractéristique favorise d'ailleurs son utilisation par rapport à celle de l'ampicilline, dont la biodisponibilité orale est moins élevée (Bernier, 2008). L'amoxicilline se présente sous la forme d'une poudre blanche (trihydrate d'amoxicilline) ou blanche avec des reflets de couleur rose (amoxicilline sodique) avec un point de fusion à 194°C. Cet antibiotique a l'odeur type de la pénicilline avec un goût amer très prononcé (Laporte, 2005 ; Parent, 2009).

L'amoxicilline sodique est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol anhydre, très légèrement soluble dans l'acétone, tandis que le trihydrate d'amoxicilline est légèrement soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éthanol et pratiquement insoluble dans les huiles grasses. (Laporte, 2005 ; Smalla, 2007 ; Parent, 2009).

### 2.4.3. Propriétés chimiques

La présence des groupements acide carboxylique et hydroxyphényle est à l'origine du caractère acide de l'amoxicilline. Tandis que, le groupement amine induit un caractère basique. L'amoxicilline est une molécule amphotère qui possède donc trois pKa à 2,4

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

(groupement acide carboxylique), à 7,4 (groupement hydroxyphényle) et à 9,6 (groupement amine), Oka et al. (1995).

### 2.4.4. Présence et toxicité dans l'environnement

Ces dernières années, de plus en plus d'antibiotiques ont été utilisés et leur présence dans le milieu aquatique est considérée comme un problème environnemental émergent. De nombreux antibiotiques prescrits ne sont que peu adsorbés par l'organisme. A titre d'exemple, un taux allant de 80 à 90 % de la dose d'amoxicilline prescrite est rejeté dans les eaux usées via l'urine et les fèces Alcock et al. (1999). L'amoxicilline est l'un des antibiotiques les plus couramment prescrits dans le monde en raison de son activité à large spectre contre différentes souches bactériennes ainsi que de son utilisation en tant que facteur de croissance en élevage (poissons, volailles...). La molécule d'amoxicilline est présente sous près de 200 spécialités différentes, entre les différents laboratoires qui la commercialisent, les différentes formes (comprimés, solutions buvables ou injectables), les différents dosages et les différents conditionnements (nombre de comprimés ou de doses). Elle se retrouve dans les eaux usées des hôpitaux, les lisiers et les fumiers ainsi que dans les eaux de surface comme le montre le tableau 2.3.

**Tableau 2.3 : Sources et présence d'amoxicilline dans l'environnement.**

| Sources                  | Niveaux de concentration | Références              |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Eaux usées hospitalières | de 28 à 82,7 µg/L        | Kümmerer, 2004          |
| Fumiers et lisiers       | 4 mg/kg                  | Christian et al. (2001) |
| Eaux de surface          | 6 ng/L                   | Christian et al. (2003) |

Certains antibiotiques sont peu biodégradables comme l'ampicilline et le sulfaméthoxazole d'autres, se dégradent plus rapidement mais sont aussi considérés comme des polluants persistants car ils sont introduits en continu dans l'environnement, à cause de leur forte consommation comme l'amoxicilline. En raison de leurs propriétés antibactériennes, les antibiotiques sont très toxiques envers les algues bleues et les algues vertes. Une étude réalisée par Pan et al. (2008) a montré que l'antibiotique amoxicilline induisait une diminution de la photosynthèse chez l'algue bleue *Synechocystis*. L'étude réalisée par Andreozzi et al. (2004) indique que l'amoxicilline pouvait ralentir la croissance de l'algue bleue *S. leopoliensis*. Ces algues occupent les bas niveaux trophiques, c'est-à-dire la base de

## Chapitre 2 : Les polluants pharmaceutiques

la chaîne alimentaire. Des modifications de diversité ou de leur abondance pourraient avoir un effet indirect sur le reste des organismes d'eau douce (Pan et al., 2008). La présence de résidus de cet antibiotique dans l'environnement pose la question de la sélection des souches bactériennes résistantes qui se retrouvent dans l'environnement et potentiellement dans notre alimentation et nos sources d'eau potable (Besse, 2010).

Elizalde-Velazquez et al. (2016) ont démontré que l'amoxicilline et son principal produit de dégradation, l'acide amoxicilloïque dans l'eau provoquent un stress oxydatif chez les carpes (*Cyprinus carpio*). Les dommages les plus importants ont été enregistrés au niveau du cerveau, des branchies, le foie et les reins. Une autre étude conduite par Oliveira R et al. (2013) a mis en évidence une altération des fonctions physiologiques chez les poissons zèbre exposés à l'amoxicilline. D'autres études réalisées comme celle de Mojica et Aga (2011) ont conclu que la contamination des milieux aquatiques et terrestres par l'amoxicilline affecte l'activité microbienne au sein de ces écosystèmes. En effet, des concentrations en amoxicilline de l'ordre de 1000 µg/L pouvaient réduire de manière significative le taux de dénitrification dans les milieux étudiés.

**Chapitre 3 :**

**L'adsorption**

### 3. L'adsorption

#### 3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules ou des atomes d'un fluide, appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses : l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption). L'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide (Desjardins, 1990 ; El Azzouzi, 1999). Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et / ou cinétique), privilégiée et sélective (Chitour, 1992).

#### 3.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

##### ➤ **Adsorption physique**

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Elle n'implique pas de modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. L'adsorbat peut être désorbé sans être altéré en changeant les conditions d'équilibre comme une baisse de la concentration dans la solution liquide ou une augmentation de la température (Matson et Mark, 1971 ; Le Cloirec, 2003).

##### ➤ **Adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Cette réaction entraîne la formation de liaisons fortes de type covalent qui sont généralement irréversibles (Calvet et al., 1980). Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (Lindqvist et al., 2005).

Une comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est présentée dans le tableau 3.1 (Chitour, 2004).

Tableau 3.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

|                               | Physisorption  | Chimisorption                               |
|-------------------------------|--|---|
| <b>Couches formées</b>        | Mono ou multicouches   | Monocouche                                  |
| <b>Molécule d'adsorbat</b>    | Reste intacte  | Dissociation de la molécule                 |
| <b>Liaisons mises en jeu</b>  | Type Van der Waals<br>(faibles liaisons)                                       | Type covalent<br>(fortes liaisons)          |
| <b>Sites concernés</b>        | Pas de spécification   | Très spécifique                             |
| <b>Enthalpie d'adsorption</b> | < 40 kJ/mole   | > 40 kJ/mole                                |
| <b>Vitesse d'adsorption</b>   | Rapide   | Lente                                       |
| <b>Désorption</b>             | Facile par augmentation de la<br>température<br>(ou diminution de la pression) | Très difficile<br>(généralement impossible) |

### 3.3. Mécanismes d'adsorption

La figure 3.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peut se trouver les molécules d'adsorbat susceptibles d'être en interaction avec le solide.

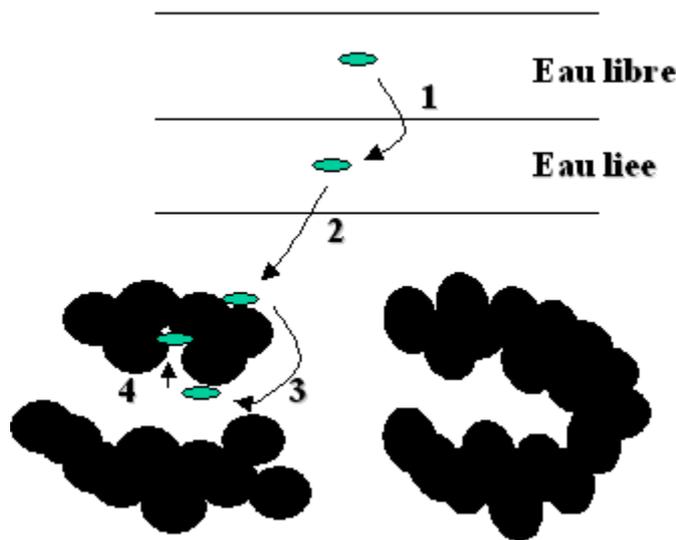


Figure 3.1 : Mécanismes d'adsorption.

Avant son adsorption, l'adsorbat passe par les étapes suivantes (Weber et Vanvliet, 1992) :

- **Etape 1** : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,
- **Etape 2** : Diffusion extra granulaire de la matière où l'adsorbat passe à travers le film liquide vers la surface des grains,

## Chapitre 3 : L'adsorption

- **Etape 3** : Transfert intra granulaire de la matière où l'adsorbat diffuse dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs,
- **Etape 4** : Adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule d'adsorbat est considérée comme immobile.

### 3.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné et à une température constante (Langmuir, 1918).

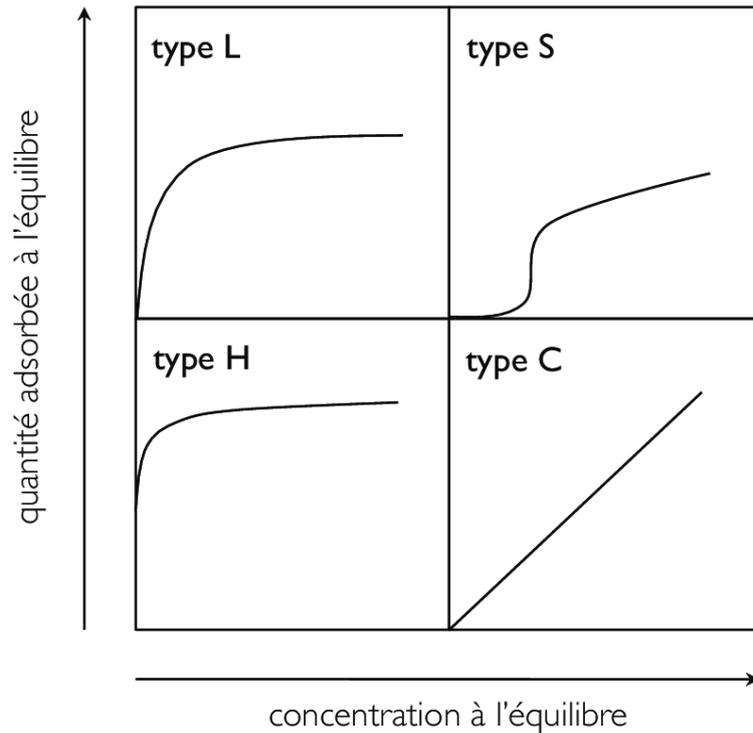
Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Slejko et Dekker, 1985 ; Bellir, 2002). Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Bellir, 2002).

#### 3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

Selon Giles et Smith (1974), il existe quatre classes principales d'isothermes nommées : S (Sigmoidale), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante), figure 3.2.



**Figure 3.2 : Différents types d'isothermes selon la classification de Giles.**

- **Classe L** : Les isothermes de cette classe 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. Cette isotherme est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement ce qui minimise leur attraction 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.

- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Les molécules s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes sur les autres.

- **Classe H** : La partie initiale de cette 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.

- **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 libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Les molécules de soluté sont donc capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

### 3.4.2. Classifications des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en cinq catégories selon la « classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller » appelée couramment "classification BDDT". Une sixième forme concerne les isothermes à marches. Les six formes constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1985), figure 3.3.

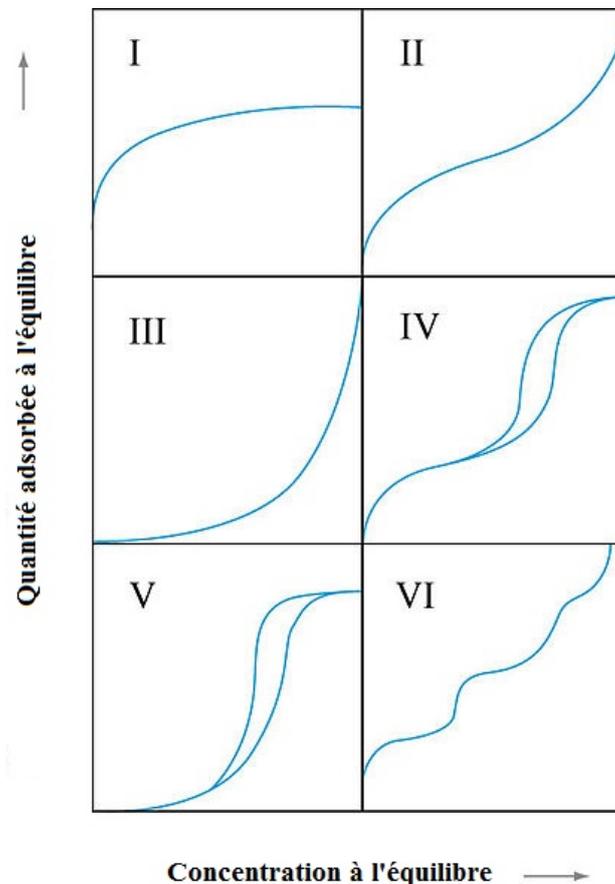


Figure 3.3: Différents types d'isothermes selon la Classification de l'IUPAC.

La classification de l'IUPAC permet d'identifier les six isothermes suivantes (Patrick, 1995) :

- **Type I** : Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono-moléculaire recouvrant toute la surface du solide.
- **Type II** : Les isothermes de ce type sont de loin les plus couramment rencontrées. Elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses ou ayant des macropores. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire traduisant ainsi l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.
- **Type III** : Ce type d'isotherme est assez rare. Il indique la formation de couches polymoléculaires dès le début l'adsorption. Il montre une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées.
- **Type IV** : Les isothermes de ce type sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. Dans ce cas, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. Cette isotherme présente deux branches quasiment parallèles l'une pour l'adsorption et l'autre pour la désorption.
- **Type V** : Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III, aux faibles pressions, où la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formée. C'est une isotherme très rare et caractéristique des solides poreux pour lesquels les interactions avec l'adsorbat sont faibles.
- **Type VI** : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres. Les paliers correspondent à des familles de sites d'adsorption homogènes en termes d'énergie.

### 3.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme de sorption. Certaines ont des fondements théoriques et d'autres sont empiriques. Les modèles les plus rencontrés dans la littérature sont présentés ci-dessous.

### 3.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918), largement utilisé, décrit l'adsorption en monocouche. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité,
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- la surface est recouverte au maximum par une couche,
- l'épaisseur de la monocouche correspond à l'épaisseur d'une molécule,
- la réaction d'adsorption est réversible,
- la surface est énergiquement homogène,
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées,

L'équation de Langmuir a pour expression :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.1)$$

Avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- $q_m$  : la quantité adsorbée maximale en monocouche (mg/g).
- $k_L$  : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption (L/mg).

### 3.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) décrit une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Sa formule empirique est donnée par :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

Avec

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- $C_e$  : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).
- $k_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} / \text{L}^n / \text{g}$ ) et  $n$  (Sans unité) : les constantes de Freundlich caractérisant le couple adsorbat-adsorbant.

### 3.5.3. Modèle de BET (Brunauer-Emmett -Teller)

Brunauer, Emmett et Teller (1938) développèrent la théorie de Langmuir pour étendre son application à l'adsorption poly-moléculaire. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- tous les sites ont la même énergie,
- pas d'interactions entre les molécules adsorbées,

- des couches de différentes épaisseurs peuvent coexister,
- chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir,
- la chaleur d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur.

L'équation du modèle de BET s'écrit :

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (B-1) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (3.3)$$

Avec

- $C_s$  : la concentration de saturation du soluté (mg/L),
- $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- $q_m$  : la quantité adsorbée maximale en monocouche (mg/g),
- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $B$  : la constante de BET (Sans unité).

### 3.5.4. Modèle de GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer)

Le terme GAB vient des noms de Guggenheim, Andersen et de Boer qui ont indépendamment amélioré le modèle BET en 1966, 1946 et 1953, respectivement (Guggenheim, 1966). L'équation de GAB introduit une deuxième notion fondamentale dans les théories de l'adsorption, le concept de l'adsorption en multicouches. Ainsi, l'équation de GAB contient un second paramètre qui prend en compte la différence d'énergie des molécules adsorbées entre la première et les couches ultérieures.

Le modèle d'adsorption en multicouches de GAB s'exprime sous la forme :

$$q_e = \frac{hfC_e q_m}{(1 - fC_e) [1 + (h-1)(fC_e)]} \quad (3.4)$$

Avec

- $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),
- $q_m$  : la quantité adsorbée maximale en monocouche (mg/g),
- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $h$  : la constante énergétique, qui correspond à la différence d'énergie entre les molécules de la première couche et celle des couches supérieures (Sans unité),
- $f$  : le paramètre de condensabilité pour l'adsorption à la deuxième couche et les couches supérieures (Sans unité).

### 3.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase fluide vers la phase solide. La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. Elle constitue un paramètre important qui doit être pris en considération lors du choix d'un adsorbant (Guignard, 1992 ; Gaillez-Degremont, 1996).

### 3.7. Modèles cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption. Plusieurs modèles ont été développés afin d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption comme le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

#### 3.7.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Lagergreen (1898) suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et celle à l'instant  $t$  ( $q_t$ ). De plus, l'adsorption est considérée comme réversible. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Avec

- $t$  : le temps de contact (min),
- $k_1$  : la constante de vitesse pour le modèle de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),
- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_t$  : la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g),

L'intégration de l'équation (3.5) aboutit à la relation (3.6).

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (3.6)$$

#### 3.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

L'équation de pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation de polluants sur un adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre

## Chapitre 3 : L'adsorption

permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Ho et Mckay, 1998). L'équation de pseudo-second ordre est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

Avec

- $t$  : le temps de contact (min),
- $k_2$ : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo-second ordre (g/mg/min),
- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $q_t$  : la quantité adsorbée l'instant  $t$  (mg/g).

L'intégration de l'équation (3.7) permet d'écrire :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

D'où

$$q_t = q_e \left( 1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (3.9)$$

### 3.8. Modèles de diffusion

#### 3.8.1. Modèle de diffusion externe

Ce modèle considère que la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion externe à cause de la résistance du film liquide autour de l'adsorbant, et la diffusion interne est négligeable (Mckay et Poots, 1980). L'évolution de la concentration du soluté dans la solution est exprimée par la relation (3.10) :

$$-\frac{dq_t}{dt} = \frac{V}{m} \frac{dC_t}{dt} = -D_e S (C_t - C_{st}) \quad (3.10)$$

Avec

$D_e$ : le Coefficient de diffusion externe (m/min),

$q_t$ : la quantité adsorbée après un temps  $t$  (mg/g d'adsorbant),

$V$  : le volume de la solution (L),

$m$  : la masse de l'adsorbant (g),

$C_t$  : la concentration au temps  $t$  (mg/L),

$C_{st}$  : la concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg/L),

$S$  : la surface spécifique de la particule (m<sup>2</sup>/g) peut être calculée par la relation (3.11).

$$S = \frac{6}{d_p \rho_{app}} \quad (3.11)$$

Avec

$d_p$  : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

$\rho_{app}$  : la masse volumique apparente de l'adsorbant ( $\text{g/cm}^3$ ).

Pour simplifier l'équation (3.10), les hypothèses suivantes ont été adoptées : à  $t=0$ ,  $C_s$  est négligeable et  $C_t = C_0$ , ce qui conduit à l'équation (3.12).

$$\left( \frac{dC_t}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -D_e S \frac{m}{V} C_0 \quad (3.12)$$

L'équation (3.12) peut s'écrire sous la forme de la relation (3.13).

$$\left( \frac{d\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -D_e S \frac{m}{V} \quad (3.13)$$

L'intégration de l'équation (3.13) entre l'instant initial ( $t=0$ ) et l'instant  $t$  aboutit à l'équation (3.14)

$$\frac{C_t}{C_0} = -D_e S \frac{m}{V} t + 1 \quad (3.14)$$

La pente de la droite  $\frac{C_t}{C_0}$  en fonction du temps permet d'estimer le coefficient de diffusion externe ( $D_e$ ).

### 3.8.2. Modèle de diffusion interne

Proposé par Urano et Tachikawa (1991), ce modèle suppose que la diffusion externe est négligeable. Le coefficient de diffusion intra-particule peut être déterminé de la relation (3.15).

$$\ln \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = \frac{-4\pi^2 D_i t}{d_p^2} \quad (3.15)$$

Avec

- $q_t$ : la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g),
- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- $d_p$ : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),
- $D_i$  : le coefficient de diffusion intra-particule ( $\text{m}^2/\text{min}$ ),

La pente de la courbe donnant  $\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right)$  en fonction du temps permet de calculer le coefficient de diffusion interne  $D_i$ .

Le modèle de diffusion interne proposé par Weber et Morris (1963) établit une relation entre la diffusion interne et la racine carrée du temps de contact, équation (3.16). Ce modèle s'applique aux temps de contact courts.

$$q_t = K_i t^{1/2} + C' \quad (3.16)$$

Avec

$K_i$  : le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g.min}^{1/2}$ ).

Dans ce modèle, les valeurs de l'ordonnée à l'origine  $C'$  sont liées à l'épaisseur de la couche limite : plus la valeur de l'interception est grande, l'effet de la couche limite est plus important (Kannan et Sundaram, 2001).

Selon ce modèle, la courbe représentant la variation de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) devrait être linéaire. Si de plus cette courbe passe par l'origine, la diffusion interne serait l'étape limitante. Dans le cas contraire, il faudra tenir compte à la fois de la cinétique et de la diffusion afin de déterminer l'étape prédominante du processus.

### 3.9. Paramètres influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs paramètres liés à la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et du milieu.

#### 3.9.1. Propriétés de l'adsorbant

Il existe plusieurs propriétés de l'adsorbant qui peuvent influencer le phénomène d'adsorption.

✓ **Nature de l'adsorbant** : La présence de certains groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants augmente la capacité d'adsorption, tout dépend de la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat. En effet, Certains adsorbants ont une action spécifique qui dépend de la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité pour l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont dits hydrophiles, tels que l'alumine et le silicate, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les adsorbants non polaires dits hydrophobes tels que le charbon et les adsorbants polymériques adsorbent de préférence des substances non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau (Slejko et Dekker, 1985 ; Suzuki, 1990).

✓ **Surface spécifique** : La dépendance de l'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale (Masschelein, 1996). Généralement, La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant (Edeline, 1992).

✓ **Taille des particules** : Plus le diamètre de la particule diminue, plus la surface spécifique augmente, ce qui implique l'augmentation de la capacité d'adsorption (Chitour, 1992).

✓ **Porosité** : La distribution poreuse est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne de l'adsorbant. Les molécules de l'adsorbat ayant une taille supérieure au diamètre du pore ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur et de ce fait, ne seront pas retenues à la surface de l'adsorbant (Ubago-Perez et al., 2006).

### 3.9.2. Propriétés de l'adsorbant

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant ont également un impact sur l'adsorption (Abouzaid, 2001).

✓ **Nature de l'adsorbant**: un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire.

✓ **Poids moléculaire et taille des molécules** : En général, les molécules de grande taille sont difficilement adsorbées dans les petits pores.

✓ **Solubilité** : D'après la règle de Lundenius (Tchobanoglous et al., 2003), moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. En effet, les forces d'attraction sur la surface de l'adsorbant doivent être capables de casser les liaisons entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé.

### 3.9.3. Le milieu réactionnel

✓ **Température** : La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature des interactions adsorbant-adsorbat, le changement de la température tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Dans le cas de la physisorption où l'adsorption est souvent un phénomène exothermique, l'élévation

de la température diminue la capacité d'adsorption. En revanche, la chimisorption, qui est usuellement exothermique, est favorisée par l'augmentation de la température (Chitour, 1992).

Il existe des processus à la fois de chimisorption et de physisorption (Gurdeep, 2002). L'influence de la température sur l'adsorption se doit d'être vérifiée expérimentalement. En effet, l'augmentation de la température peut activer de nouveaux sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).

✓ **pH** : Ce paramètre a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels en tant que sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ceci conduit ensuite à un déplacement de la cinétique de réaction et des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption (Bhaumik et al., 2012). Le pH a une influence sur la solubilité et les espèces (anions ou cations) de l'adsorbat présentes en solutions. En même temps, le pH, a un effet sur les charges (positives ou négatives) qui se trouvent à la surface externe de l'adsorbant. Une surface chargée positivement aura plus tendance à retenir les anions et une surface négative fixerait préférentiellement les cations. Lorsque les espèces au contact de l'adsorbant ont la même charge que sa surface, l'adsorption devient difficile (Freundlich, 1906).

### 3.10. Travaux de recherche sur l'adsorption des polluants émergents sur les sols

Les sols peuvent être contaminés par les pesticides, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe ces polluants, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. La partie restante au niveau du sol peut agir sur ses composants écologiques, notamment sur sa microflore. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques (Haguenoer, 2008).

La plupart des études sur le devenir des polluants émergents dans l'environnement sont axées sur les milieux aquatiques ou les stations d'épuration des eaux usées. Peu d'études ont été réalisées sur le comportement de ces polluants, et plus particulièrement les antibiotiques, dans les sols agricoles. Le tableau ci-dessous (Tableau 3.2) résume quelques travaux de recherche récents sur la contamination des sols par les polluants émergents.

**Tableau 3.2 : Travaux de recherche sur l'adsorption des polluants émergents sur les sols.**

| <b>Etudes</b>   | <b>Conditions opératoires</b>   | <b>Résultats</b>   | <b>Références</b> |
|---|---|--|-------------------|
| <b>Adsorption de l'acide Clofibrique (régulateur de lipide) sur un sol agricole</b> | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 10L/kg sur un sol sable-limoneux ayant un pH de 7,54 et renfermant 0,58% de MO. | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 14,0 mg/kg.  | Xu et al. (2009)  |
| <b>Adsorption de l'acide Clofibrique (régulateur de lipide) sur sol agricole</b>    | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 10L/kg sur un sol argileux ayant un pH de 7,48 et renfermant 2,46% de MO.       | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 19,8mg/kg.   | Xu et al. (2009)  |
| <b>Adsorption de l'ibuprofène (anti-inflammatoire) sur un sol agricole</b>          | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 10L/kg sur un sol argileux ayant un pH de 7,48 et renfermant 2,46% de MO.       | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 8,0 mg/kg.   | Xu et al. (2009)  |
| <b>Adsorption de Diclofenac (anti-inflammatoire) sur un sol agricole</b>            | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 10L/kg sur un sol argileux ayant un pH de 7,48 et renfermant 2,46% de MO.       | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 11,0 mg/kg.  | Xu et al. (2009)  |
| <b>Adsorption de Bisphenol A sur un sol agricole</b>                                | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 10L/kg sur un sol argileux ayant un pH de 7,48 et renfermant 2,46% de MO.       | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 17,5 mg/kg.  | Xu et al. (2009)  |
| <b>Adsorption de Sulfadiazine (antibiotique) sur un sol agricole</b>                | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 7,5L/kg sur un sol ayant un pH de 6,08 et renfermant 19,5g/kg de CO.            | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 21,25 mg/kg. | Hu et al. (2019)  |

### Chapitre 3 : L'adsorption

|  |  |   |                    |
|--|--|---|--------------------|
| <b>Adsorption de Sulfadiazine (antibiotique) sur un sol agricole</b>     | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 7,5L/kg sur un sol ayant un pH de 7,64 et renfermant 4,71g/kg de CO. | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 15,1 mg/kg.   | Hu et al. (2019)   |
| <b>Adsorption de Sulfamethoxazole (antibiotique) sur un sol agricole</b> | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 7,5L/kg sur un sol ayant un pH de 7,64 et renfermant 4,71g/kg de CO. | Pour une concentration initiale de 10mg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 10,0 mg/kg.   | Hu et al. (2019)   |
| <b>Adsorption de Tétracycline (antibiotique) sur un sol argileux</b>     | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 6,45 et renfermant 0,80% de CO       | Pour une concentration initiale de 100 µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 4,7mg/kg.   | Pan et Chu. (2016) |
| <b>Adsorption de Sulfamethazine (antibiotique) sur un sol argileux</b>   | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 6,45 et renfermant 0,80% de CO       | Pour une concentration initiale de 100 µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 0,135mg/kg. | Pan et Chu. (2016) |
| <b>Adsorption de Érythromycine(antibiotique) sur un sol argileux</b>     | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 6,45 et renfermant 0,80% de CO.      | Pour une concentration initiale de 100 µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 3,6 mg/kg.  | Pan et Chu. (2016) |
| <b>Adsorption de Chlorafenicol (antibiotique) sur un sol argileux</b>    | Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 6,45 et renfermant 0,80% de CO.      | Pour une concentration initiale de 100 µg/L et un temps de contact de 24, la quantité maximale de polluant adsorbée est de 0,225mg/kg.  | Pan et Chu. (2016) |

### Chapitre 3 : L'adsorption

|  |  |  |                                     |
|--|--|--|-------------------------------------|
| <p><b>Adsorption de Enrofloxacin (antibiotique) sur un sol calcaire en présence Zn(II)</b></p> | <p>Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 8 L/kg sur un sol ayant un pH de 8,1 et renfermant 6,8% de MO.</p>        | <p>Pour une concentration initiale de 20mg/L et un temps de contact de 24, la quantité maximale de polluant adsorbée passe de 2,47 mg/kg (sans zinc) à 2,68 mg/kg (en présence de zinc).</p> | <p>Graouer-Bacart et al. (2015)</p> |
| <p><b>Adsorption de Pendiméthaline (Pesticide) sur un sol</b></p>                              | <p>Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 7,29 et renfermant 33,24 g/kg de MO.</p>  | <p>Pour une concentration initiale de 5µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée passe de 8,99 mg/kg.</p>  | <p>Huang et al. (2019)</p>          |
| <p><b>Adsorption de Abamectin(pesticide) sur un sol</b></p>                                    | <p>Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 40L/kg sur un sol ayant un pH de 7,29 et renfermant 33,24 g/kg de MO.</p> | <p>Pour une concentration initiale de 1µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée passe de 12,6 mg/kg.</p>  | <p>Huang et al. (2019)</p>          |
| <p><b>Adsorption de Métalaxyl-M (pesticide) sur un sol</b></p>                                 | <p>Les essais d'adsorption ont été réalisés avec un rapport L/S de 5L/kg sur un sol ayant un pH de 7,29 et renfermant 33,24 g/kg de MO.</p>  | <p>Pour une concentration initiale de 1µg/L et un temps de contact de 24h, la quantité maximale de polluant adsorbée passe de 0,81mg/kg.</p>   | <p>Huang et al. (2019)</p>          |

**Partie 2 :**

**Résultats  
expérimentaux**

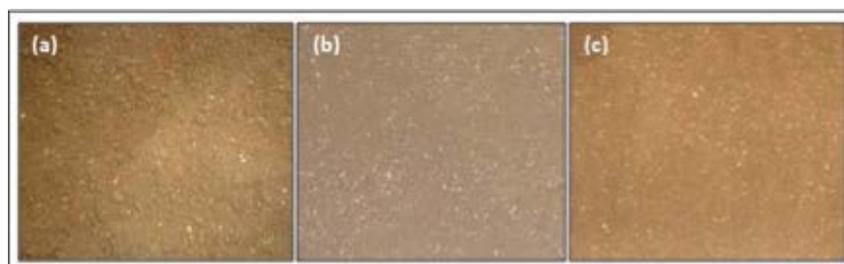
**Chapitre 4 :**

**Caractérisation  
du sol**

### 4. Caractérisation du sol

#### 4.1. Échantillonnage du sol

Dans le cadre de la gestion des sols pollués, la caractérisation des milieux constitue une étape cruciale pour préciser les sources de contaminants, vérifier leurs voies de transfert et appréhender les voies d'exposition potentielles. Cette caractérisation n'a de sens que si les échantillons prélevés sont représentatifs du système étudié. Elle doit ainsi se rapporter à une stratégie d'échantillonnage. Le sol considéré, lors de cette étude, a été prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique selon les recommandations de la norme ISO18400-104 (2018). La surface de prélèvement a été divisée en plusieurs parcelles selon un maillage carré. Dans chaque parcelle, un sous-échantillon a été prélevé de manière à couvrir une profondeur du sol (0-30 cm). Les sous-échantillons ont été mélangés pour former un échantillon global. Le sol prélevé a d'abord été débarrassé des blocs de pierres, des mauvaises herbes et des racines des végétaux puis, séché à l'air libre. Un premier tamisage manuel a été réalisé pour récupérer la fraction de sol de taille inférieure à 5000  $\mu\text{m}$ . Un second tamisage cette fois-ci mécanique a été employé pour récupérer la fraction de sol de taille inférieure à 2000  $\mu\text{m}$ , fraction retenue pour mener cette étude (figure 4.1). Cette fraction de sol a été homogénéisée par simple mélange puis, traitée avec une solution de nitrure de sodium ( $\text{Na}_3\text{N}$ ) pour inhiber toute activité biologique. Le sol ainsi obtenu a été séché une deuxième fois à l'air libre.



**Figure 4.1: Echantillons de sol avant et après tamisage.(a) Sol brut ; (b) Sol tamisé à 5000  $\mu\text{m}$  ; (c) Sol tamisé à 2000  $\mu\text{m}$ .**

Une fois sec, un second échantillonnage (figure 4.2) est réalisé en divisant la quantité totale du sol en quatre parties égales. Les quarts opposés sont réunis, homogénéisés puis à nouveau divisés en quatre parts. L'opération est répétée jusqu'à des échantillons représentatifs pour la caractérisation du sol et l'étude de la contamination des sols par les polluants émergents.

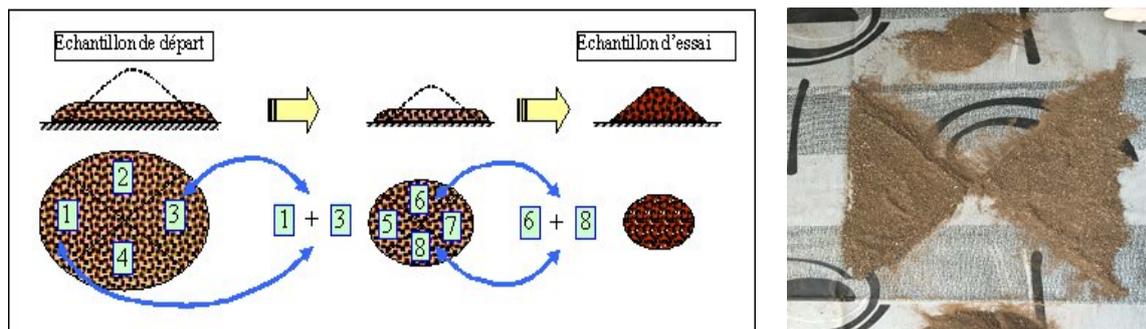


Figure 4.2: Principe de l'échantillonnage du sol.

Les échantillons de sols ainsi récupérés ont été mis à sécher à l'étuve à 105°C.

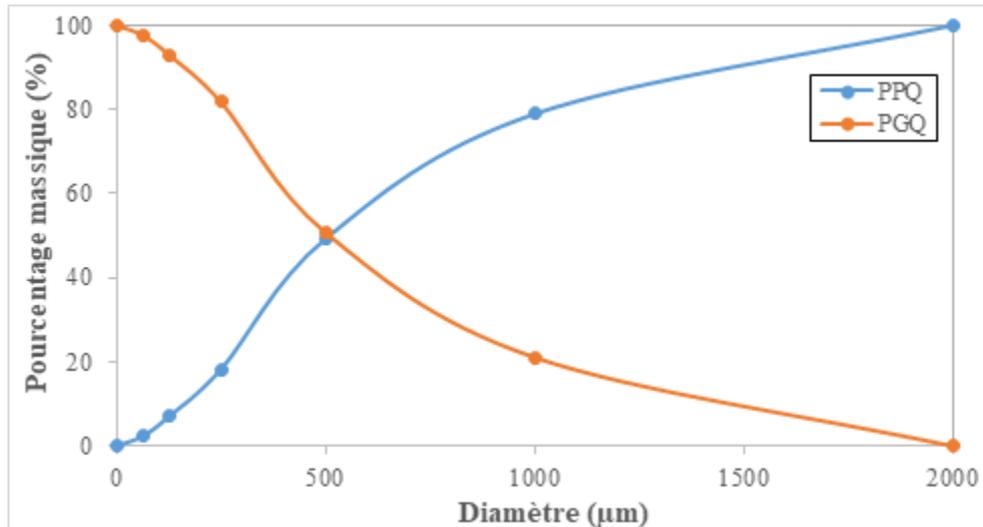
### 4.2. Caractérisation physico-chimique du sol

Plusieurs techniques ont été appliquées pour déterminer les différentes caractéristiques du sol. Les essais de caractérisation ont été répétés au moins deux fois et les valeurs moyennes sont présentées ci-dessous.

#### 4.2.1. Analyse granulométrique

Les particules minérales constituant un sol peuvent être isolées, triées et classées suivant leur taille. C'est le principe de l'analyse granulométrique. Cette analyse porte uniquement sur la fraction de terre fine, soit les éléments de taille inférieure à 2000  $\mu\text{m}$ . L'analyse granulométrique a été réalisée sur un échantillon de sol de 300g selon la norme ISO 17892-4 (2018) avec une série de tamis avec des mailles allant de 63 à 2000  $\mu\text{m}$ . Chaque tamis retient une fraction de sol qui est pesée et dont la masse est rapportée à un pourcentage pondéral de la masse de l'échantillon. La figure 4.3 présente la courbe granulométrique du sol étudié.

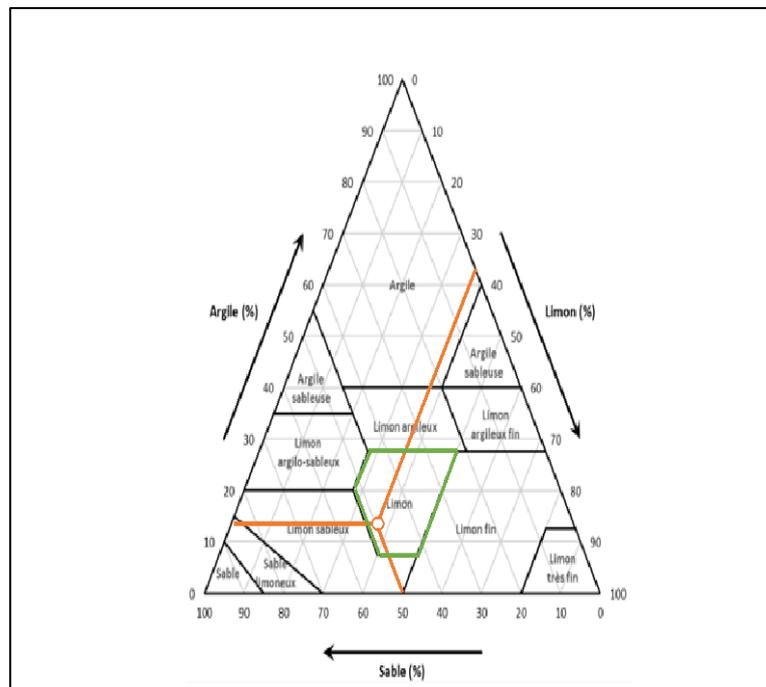
Une analyse granulométrique sur la fraction de sol de taille inférieure à 80  $\mu\text{m}$  a été effectuée, au niveau du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey, par sédimentation conformément à la norme ISO 17892-4(2018). Les résultats de cette analyse montrent que le sol de l'ENP contient une grande proportion de sables (50%). Il contient également 13% d'argiles et 37% de limons.



**Figure 4.3: Courbe granulométrique cumulative pour le sol.**

### 4.2.2. Texture

La texture du sol se déduit directement de l'analyse granulométrique en portant les pourcentages d'argiles, de limons, et de sables sur le triangle des textures (Figure 4.4).



**Figure 4.4: Texture du sol.**

Le sol de l'ENP est donc de type limoneux. Dans ce type de sols, lorsque la proportion de limons est trop importante par rapport à celle des argiles, la structure a tendance à être massive (Duchaufour, 2001).

### 4.2.3. Hétérogénéité

L'hétérogénéité est une propriété qui peut être appréciée par le calcul du coefficient d'uniformité CU défini par la relation (4.1).

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (4.1)$$

Avec

CU : le coefficient d'uniformité (Sans unité),

$d_{10}$  : le diamètre correspondant à 10% des particules du sol ( $\mu\text{m}$ ),

$d_{60}$  : le diamètre correspondant à 60% des particules du sol ( $\mu\text{m}$ ),

Dans ces conditions, le coefficient d'uniformité du sol est égal à **4**.

### 4.2.4. Perméabilité

La perméabilité (K) a été mesurée au Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) conformément à la norme XPP 94-090-1(1997).

Une masse de sol (65,48 g) est introduite dans un moule cylindrique placé dans un œdomètre. Ce dernier est composé d'un tube gradué relié, d'un côté au moule cylindrique pour alimenter l'échantillon en eau, et de l'autre, à un tube qui collecte l'eau non absorbée par l'échantillon. Une pression de 0,05 bar est exercée sur la masse. A l'aide d'un chronomètre, le temps d'écoulement de la charge d'eau dans l'échantillon est mesuré. La baisse du niveau d'eau étant suffisamment lente, pour considérer le régime comme permanent et appliquer, dans ces conditions, la loi de Darcy (équation 4.2).

$$K = 2.3 \frac{s_t h_m}{S_m t} \log \frac{h_1}{h_2} \quad (4.2)$$

Avec

K : la perméabilité (cm/s),

$s_t$  : la section du tube contenant l'eau ( $2,44.10^{-2} \text{ cm}^2$ ),

$S_m$  : la section du moule ( $38,5 \text{ cm}^2$ ),

$h_1$  : la hauteur initiale d'eau (60 cm),

$h_2$  : la hauteur finale d'eau (40 cm),

$h_m$  : la hauteur du moule (1,2 cm),

t : le temps d'écoulement de l'eau (s).

La perméabilité du sol est de  **$5,558 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$** .

### 4.2.5. Masses volumiques

Les masses volumiques apparente et réelle du sol ont été mesurées.

#### a. Masse volumique apparente

Pour déterminer cette propriété, une masse de sol séché (5,5144g) a été introduite dans une éprouvette graduée de 5mL afin de connaître le volume apparent qu'elle occupe (4,5 cm<sup>3</sup>). Le calcul de la masse volumique apparente se fait selon la relation (4.3).

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V_{\text{app}}} \quad (4.3)$$

Avec

$\rho_{\text{app}}$  : la masse volumique apparente (g/cm<sup>3</sup>),

$m$  : la masse de l'échantillon (g),

$V_{\text{app}}$  : le volume apparent occupé par la masse de l'échantillon (cm<sup>3</sup>).

La masse volumique apparente du sol est de **1,23 g/cm<sup>3</sup>**.

#### b. Masse volumique réelle

Cette caractéristique a été déterminée, à l'aide d'un pycnomètre de volume 5 cm<sup>3</sup> dans lequel une masse de sol séché ( $m_{p0}=2,1462\text{g}$ ) a été introduite. Par la suite, du méthanol ( $\rho_m=0,792\text{ g/cm}^3$ ) a été rajouté dans le pycnomètre de manière à combler le vide existant entre les particules de sol. La masse de méthanol versé a été déterminé par pesée ( $m_m = 3,1798\text{ g}$ ). La masse volumique réelle est déterminée par la relation (4.4).

$$\rho_r = \frac{m_{p0}}{V_{p0}-V_m} = \frac{m_{p0}}{V_{p0}-\frac{m_m}{\rho_m}} \quad (4.4)$$

Avec

$\rho_r$  : la masse volumique réelle (g/cm<sup>3</sup>),

$\rho_m$  : la masse volumique du méthanol (g/cm<sup>3</sup>),

$V_{p0}$  : le volume du pycnomètre (cm<sup>3</sup>),

$V_m$  : le volume du méthanol versé (cm<sup>3</sup>),

$m_0$  : la masse de sol introduite dans le pycnomètre (g),

$m_m$  : la masse de méthanol ajoutée (g),

La masse volumique réelle du sol est de **2,18 g/cm<sup>3</sup>**.

### 4.2.6. Porosité

C'est une grandeur physique qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. La porosité externe est définie comme étant le rapport entre le volume vide entre les

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

particules et le volume total comme le montre la relation (4.5). Une masse de sol séché, équivalente à un volume ( $V_{\text{total}}=2,2 \text{ mL}$ ), a été introduite dans une éprouvette de 5 mL. Un volume de méthanol ( $V_{\text{poreux}}=1 \text{ mL}$ ) a été rajouté à cette masse jusqu'à recouvrement du sol.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poreux}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.5)$$

Avec

$\varepsilon$  : la porosité externe (%),

$V_{\text{poreux}}$  : le volume vide de l'échantillon ( $\text{cm}^3$ ),

$V_{\text{total}}$  : le volume apparent de l'échantillon ( $\text{cm}^3$ ).

La porosité externe du sol est de **45,4 %**.

### 4.2.7. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité s'est faite selon la norme NF ISO 11465 (1994) qui consiste à mettre une masse de sol à sécher à l'étuve ( $105^\circ\text{C}$ ) jusqu'à poids constant. Le taux d'humidité est déterminé par pesée différentielle avant ( $m_0=19,7739\text{g}$ ) et après séchage ( $m_f= 19,2647 \text{ g}$ ). Le taux d'humidité est calculé par la relation (4.6).

$$H (\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (4.6)$$

Avec

H : le taux d'humidité (%),

$m_0$  : la masse de l'échantillon avant séchage (g),

$m_f$  : la masse de l'échantillon après séchage (g).

Le taux d'humidité du sol est de **2,58%**.

### 4.2.8. Taux de matière organique et pourcentage en carbone organique

Le taux de matière organique a été déterminé. Une masse de sol ( $m_0 = 5,0007\text{g}$ ) a été mise à l'étuve ( $105^\circ\text{C}$ ) pendant une heure. La masse sortie de l'étuve ( $m_1 = 4,8642\text{g}$ ) a été pesée puis, introduite dans un four ( $550^\circ\text{C}$ ) pendant 20min. Une fois sortie du four, l'échantillon a été pesé à nouveau ( $m_2 = 4,6719\text{g}$ ). Le taux de matière organique est calculé par le biais de la relation (4.7).

$$MO = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (4.7)$$

Avec

MO : le taux de matière organique (%),

$m_0$  : la masse de l'échantillon (g),

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

$m_1$  : la masse de l'échantillon après séchage à 105°C (g),

$m_2$  : la masse de l'échantillon après calcination à 550°C (g).

Le sol contient **3,85%** de MO.

Le pourcentage en carbone organique dans le sol peut être déduit directement du pourcentage de la matière organique (Mathieu, 2003) selon la relation (4.8)

$$CO = 0,58 \times MO \quad (4.8)$$

Le pourcentage en carbone organique du sol est de **2,23%**.

### 4.2.9. Conductivité

La conductivité a été mesurée selon la norme ISO 11265 (1994). Un échantillon de 5g de sol a été introduit dans un volume de 100 mL d'eau distillée. Le mélange a été mis sous agitation pendant 5 min à une vitesse de 500 tr/min. Après une décantation de 24h, la conductivité du surnageant a été mesurée.

La conductivité du sol ENP étudié est de **185  $\mu$ S/cm**.

### 4.2.10. pH

Le pH a été mesuré selon la norme NF ISO 10390 (2005) qui consiste à mélanger une masse de 5g de sol avec 50 mL d'eau distillé. L'ensemble est mis sous agitation pendant 30 minutes à une vitesse de 500 tr/min. Après une décantation de 3 heures, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Le pH du sol est de **8,15**.

### 4.2.11. Détermination du pH au point de charge nulle

#### a. Définition

Le pH au point de charge nulle représente la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est électriquement neutre (charge nulle) noté  $pH_{zpc}$  (pH zero point of charge). Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Pour des valeurs de pH inférieures à  $pH_{zpc}$ , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à  $pH_{zpc}$ , la surface est chargée négativement (Yedla et Dikshit, 2005 ; Yang, 2003). Le  $pH_{zpc}$  est considéré comme un indicateur de l'acidité ou de la basicité de la surface.

#### b. Mode opératoire

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M), dont le pH a été ajusté de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 12, ont été mis en contact avec des masses de 0,1g de sol. Les mélanges ainsi obtenus ont été mis sous agitation continue pendant 48h puis, le pH final de ces mélanges a été mesuré. Le  $pH_{zpc}$  est le pH pour lequel la valeur du pH initial est égale à celle du pH final.

Les valeurs mesurées du pH initial et du pH final sont reportées sur la figure 4.5.

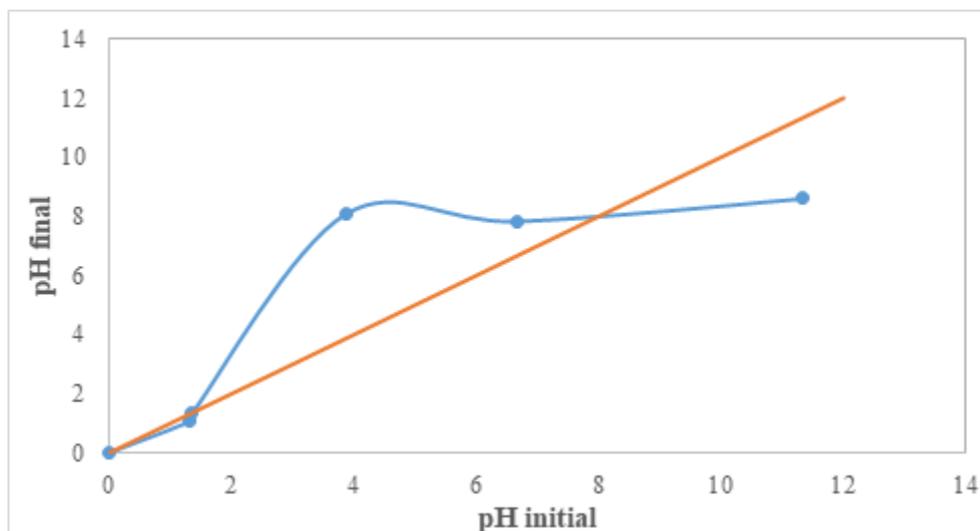


Figure 4.5: pH au point de charge nulle du sol.

La figure 4.5 indique que le  $pH_{zpc}$  du sol est égal à **8,00**.

### 4.2.12. Surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée en utilisant la méthode d'adsorption du bleu de méthylène. L'adsorption de ce colorant sur le sol a été suivie par spectrophotométrie UV-visible.

#### a. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert (Henkel, 1978). Le domaine UV-visible s'étend de 10 nm à 800 nm.

#### ❖ Principe

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée (figure 4.6). Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

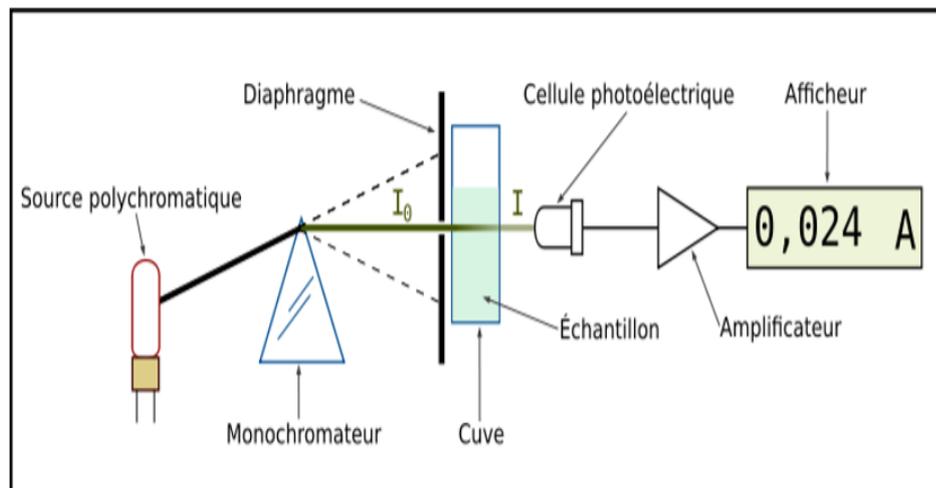


Figure 4.6: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

### ❖ Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . L'absorbance est alors définie par la relation (4.9).

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.9)$$

Avec

$A$  : l'absorbance (Sans unité),

$I_0$  : l'intensité de la lumière incidente (cd),

$I$  : l'intensité de la lumière transmise (cd).

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

La relation de Beer-Lambert (Henkel, 1978) préconise que, pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est donnée par la relation (4.10).

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (4.10)$$

Avec

A : l'absorbance ou la densité optique de la solution à une longueur d'onde  $\lambda$  (Sans unité),

C : la concentration de la substance absorbante (mg/L),

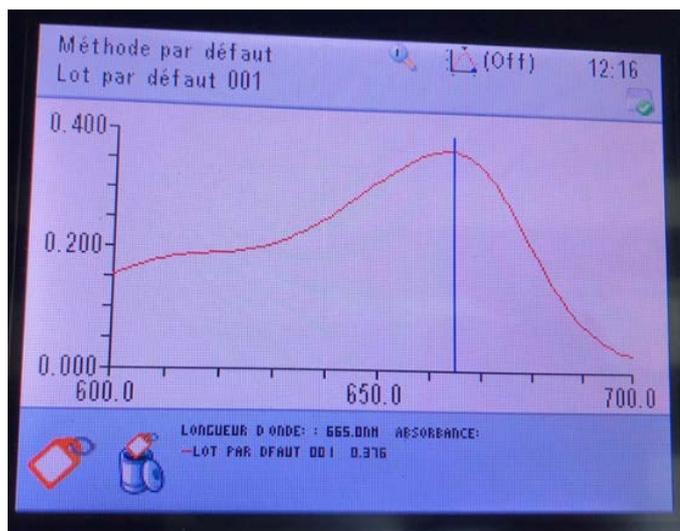
l : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (cm),

$\varepsilon_{\lambda}$  : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution (L/mg/cm). Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique à l'une de ses longueurs d'onde où l'absorbance est maximale  $\lambda_{\max}$ , il est possible de mesurer les variations de l'intensité  $I$  d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur  $l$  de solutions de différentes concentrations. Cette démarche permet d'établir expérimentalement la courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration de la substance étudiée ( $A=f(C)$ ). Cette courbe est employée pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par simple mesure de son absorbance.

### b. Mode opératoire

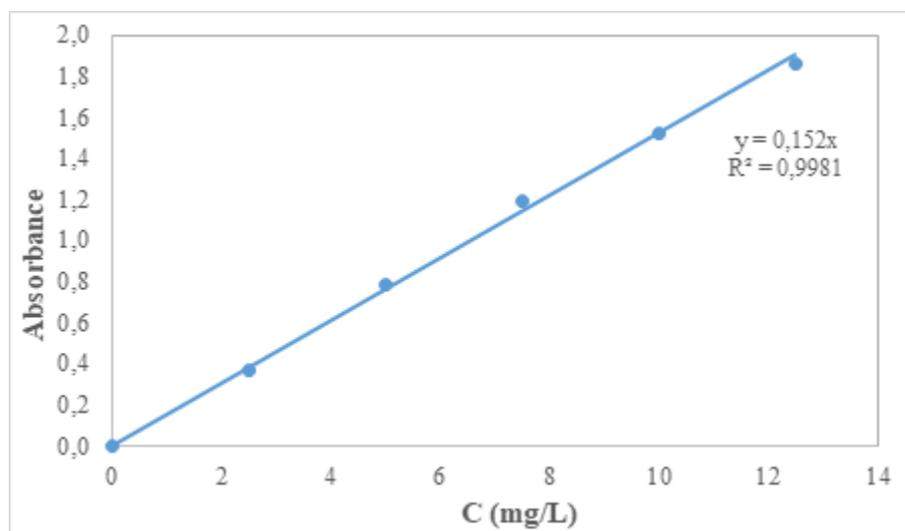
Pour établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, un balayage spectral est nécessaire pour déduire la longueur d'onde à laquelle l'absorbance est maximale à partir du spectre d'absorbance (figure 4.7).



**Figure 4.7: Balayage spectral du bleu de méthylène avec un spectrophotomètre UV-visible.**

La figure 4.7 montre que la longueur d'onde d'absorbance maximale pour le bleu de méthylène est  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ .

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène qui donne son absorbance (A) en fonction de sa concentration (C) dans la solution, a été établie à la longueur d'onde maximale (665nm) pour une série de solutions de bleu de méthylène de concentrations connues allant de 0 à 12,5 mg/L (figure 4.8).



**Figure 4.8: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.**

Pour déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sol, un volume de 50mL d'une solution à une concentration de 50mg/L en bleu de méthylène est mis en contact avec une masse de 0,1 g de sol. L'ensemble est mis sous agitation continue jusqu'à l'équilibre qui est atteint une fois que la concentration en bleu de méthylène devient

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

constante. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps bien définis et ce, jusqu'à 120 min de contact. Les échantillons prélevés ont été centrifugés puis analysés par spectrophotométrie UVVisible.

La quantité adsorbée en bleu de méthylène par le sol ( $q_t$ ) est calculée à partir de la concentration résiduelle ( $C_t$ ) du bleu de méthylène comme le montre la relation (4.11).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (4.11)$$

Avec

$q_t$ : la quantité adsorbée à un temps  $t$  (mg/g),

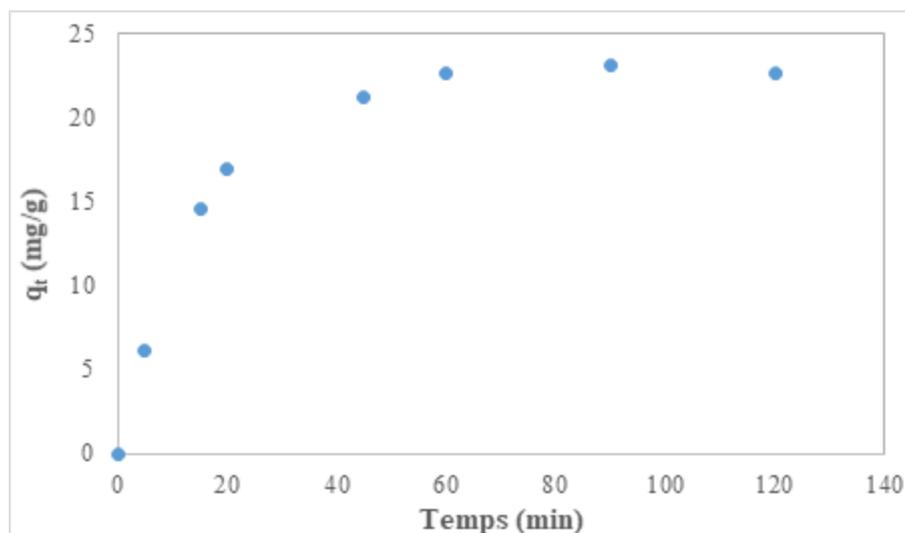
$C_0$ : la concentration initiale en bleu de méthylène (mg/L),

$C_t$ : la concentration en bleu de méthylène à l'instant  $t$  (mg/L),

$V$ : le volume de la solution (mL),

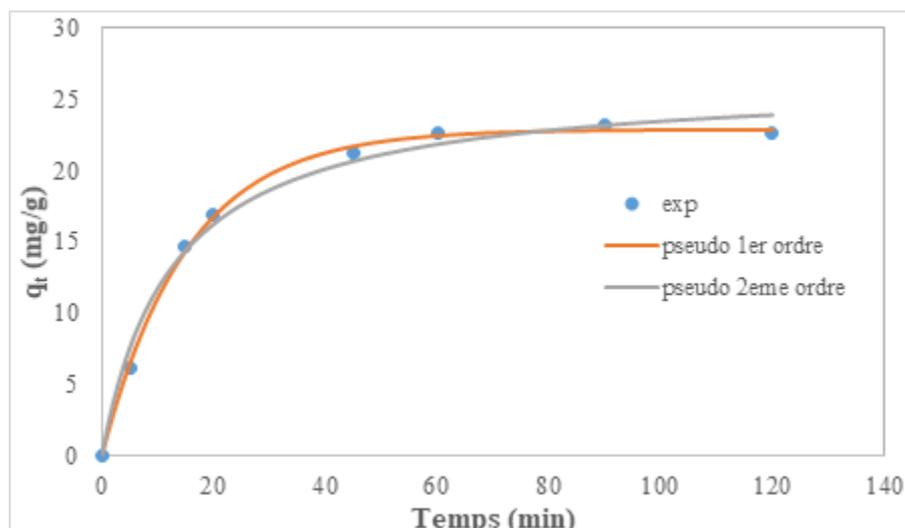
$m$ : la masse d'adsorbant (g).

L'évolution temporelle de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le sol est illustrée par la courbe de la figure (4.9).



**Figure 4.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol ( $m=0,1g$ ,  $C_0=50mg/L$ ,  $V=50mL$ ,  $T=18^\circ C$ ,  $w=250tr/min$ ).**

La figure 4.9 montre que l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol est atteint au bout de 60 minutes et que la quantité maximale adsorbée est de 23,13 mg/g. Deux modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (équation 3.6) et le modèle cinétique de pseudo-second ordre (3.9). Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de LevenbergMarquardt (Marquardt, 1963) sont schématisés par la figure 4.10.



**Figure 4.10: Modélisation de la cinétique d’adsorption du bleu de méthylène sur le sol ( $m=0,1g$ ,  $C_0=50mg/L$ ,  $V=50mL$ ,  $T=18^\circ C$ ,  $w=250tr/min$ ).**

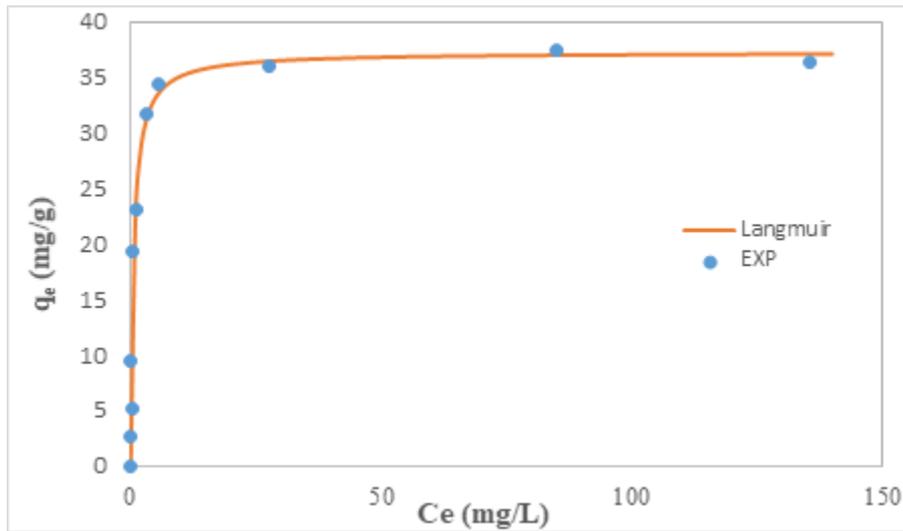
Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 4.

**Tableau 4.1: Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.**

| <b>Modèle du pseudo premier ordre</b>           |        |
|---|--------|
| <b>C (mg/L)</b>                                 | 50     |
| <b><math>k_1</math> (<math>min^{-1}</math>)</b> | 0,066  |
| <b><math>q_{e, exp}</math> (mg/g)</b>           | 22,63  |
| <b><math>q_{e, cal}</math> (mg/g)</b>           | 22,87  |
| <b><math>R^2</math></b>                         | 0,9989 |
| <b>Modèle du pseudo deuxième ordre</b>          |        |
| <b>C (mg/L)</b>                                 | 50     |
| <b><math>k_2</math> (g/mg/min)</b>              | 0,0030 |
| <b><math>q_{e, exp}</math> (mg/g)</b>           | 22,63  |
| <b><math>q_{e, cal}</math> (mg/g)</b>           | 26,38  |
| <b><math>R^2</math></b>                         | 0,9902 |

D’après la figure 4.10 et le tableau 4.1, le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux de l’adsorption du bleu de méthylène sur le sol.

Une fois le temps d’équilibre déterminé, l’isotherme d’adsorption du bleu de méthylène a été déterminée pour différentes concentrations initiales (de 5 à 120 mg/L). Pour l’établissement de cette isotherme d’adsorption, un temps d’équilibre de 90 min a été considéré. La figure 4.11 présente l’évolution de la quantité adsorbée à l’équilibre ( $q_e$ ) en fonction de la concentration résiduelle à l’équilibre ( $C_e$ ). L’isotherme obtenue a été modélisée par le modèle de Langmuir défini par la relation (3.1) en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).



**Figure 4.11: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sol (m=0,1g, temps=90min, V=50mL, T=18 °C, w=250 tr/min).**

Le tableau 4.2 donne les paramètres du modèle de Langmuir.

**Tableau 4.2: Paramètres du modèle de Langmuir**

| Modèle de Langmuir        |        |
|---------------------------|--------|
| q <sub>m,exp</sub> (mg/g) | 37,37  |
| q <sub>m,cal</sub> (mg/g) | 37,28  |
| k <sub>L</sub> (L/mg)     | 1,638  |
| R <sup>2</sup>            | 0,9844 |

Connaissant la quantité adsorbée pour former une monocouche (q<sub>m</sub>), il est possible d'accéder à la valeur de la surface spécifique par le biais de la relation (4.12).

$$S_{BM} = q_m N_A A_{BM} \quad (4.12)$$

Avec

S<sub>BM</sub> : la surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat (m<sup>2</sup>/g),

q<sub>m</sub> : la quantité maximale adsorbée de bleu de méthylène (mole/g),

N<sub>A</sub> : le nombre d'Avogadro (6,023.10<sup>23</sup> mole<sup>-1</sup>),

A<sub>BM</sub> : l'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène (130Å<sup>2</sup>), (Hang et Brindley, 1970).

La surface spécifique du sol est de **91,33m<sup>2</sup>/g**.

### 4.2.13. Principales caractéristiques du sol

Le tableau 4.3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du sol.

## Chapitre 4 : Caractérisation du sol

**Tableau 4.3 : Caractéristiques physico-chimiques du sol.**

| Caractéristiques                                  | Valeurs               |
|---|-----------------------|
| CU  | 4                     |
| Perméabilité (cm/s)                               | $5,558 \cdot 10^{-5}$ |
| Masse volumique apparente ( $\text{g/cm}^3$ )     | 1,2254                |
| Masse volumique réelle ( $\text{g/cm}^3$ )        | 2,1786                |
| Porosité (%)                                      | 45,4                  |
| Taux d'humidité (%)                               | 2,58                  |
| MO (%)  | 3,85                  |
| CO (%)  | 2,23                  |
| Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )                 | 185                   |
| pH libre  | 8,15                  |
| pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{zpc}$ ) | 8,00                  |
| Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )      | 91,33                 |

Le sol de l'ENP est de type limoneux avec une granulométrie non homogène ( $\text{CU} > 2$ ). Il est basique avec un caractère minéral vu que le pourcentage en matière organique est inférieur à 10%. Ce sol devrait permettre une bonne infiltration car les valeurs de la perméabilité sont situées dans l'intervalle des sables ( $10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$  cm/s). Ainsi, le sol considéré serait vulnérable à la pollution et le risque de contamination des eaux souterraines serait réel.

**Chapitre 5 :**

**Contamination  
du sol par  
l'amoxicilline**

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

### 5. Contamination du sol par l'amoxicilline

#### 5.1. Courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour l'amoxicilline, un balayage spectral (figure 5.1) est réalisé dans le domaine UV-visible (200-700 nm) afin d'identifier la longueur d'onde  $\lambda$  pour laquelle l'absorbance est maximale.

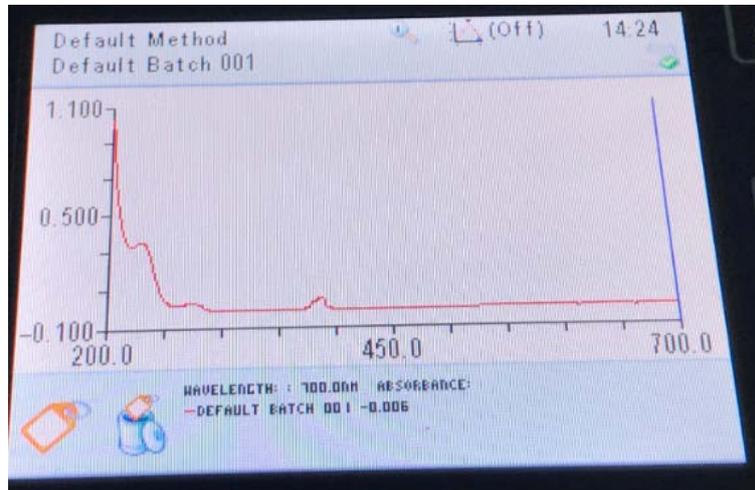


Figure 5.1: Spectre d'absorption de l'amoxicilline dans le domaine UV-visible.

La figure 5.1 montre que l'absorbance de l'amoxicilline est maximale pour longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 229$  nm. La courbe d'étalonnage de l'amoxicilline (figure 5.2), qui représente la variation de son absorbance en fonction de sa concentration, a été établie à  $\lambda_{\max}$  par spectrophotométrie UV-visible à partir d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution d'une solution mère ( $C_0 = 100$  mg/L).

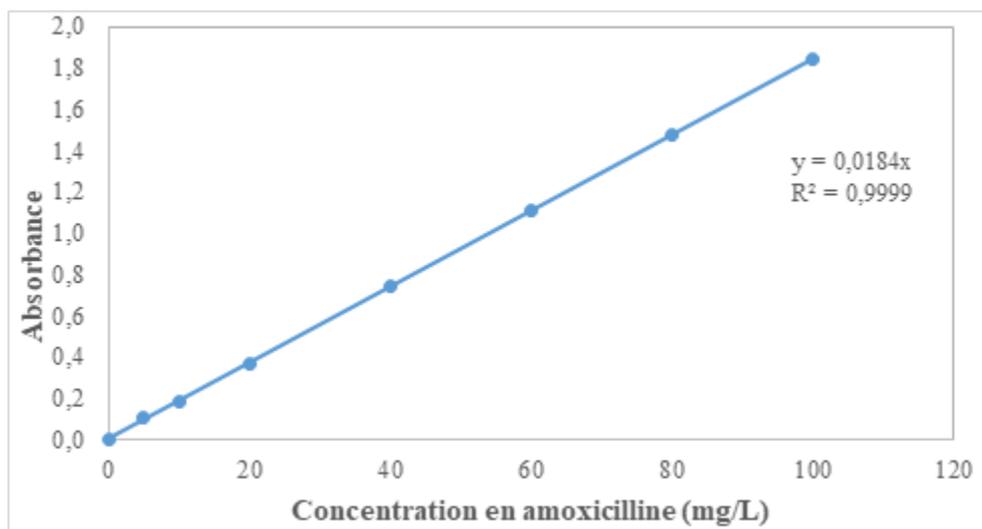


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

### 5.2. Adsorption de l'amoxicilline sur le sol

L'objet de cette partie est d'étudier le risque de contamination par adsorption d'un sol par un polluant pharmaceutique émergent qui est l'amoxicilline ; un antibiotique de la famille bêta-lactamedont le principe actif a été fourni par la société GlaxoSmithKline. La technique adoptée pour évaluer la capacité sorptionnelle du sol vis-à-vis de ce polluant s'inspire des lignes directrices de l'OCDE pour les essais sur les produits chimiques (OCDE n°106, 2000).

#### 5.2.1 Mode opératoire

Les essais d'adsorption en mode batch ont été réalisés dans des réacteurs fermés hermétiquement pour éviter toute contamination (erlenmeyer de 100mL) et couverts de papier aluminium pour éviter la photodégradation de l'amoxicilline (figure 5.3). A cet effet, un volume de 50mL d'une solution d'amoxicilline de concentration connue a été mis en contact avec une masse de 5g de sol préalablement séché à 105°C. Le tout ayant a été mis sous agitation continue pendant un temps bien défini. Après adsorption, les échantillons ont été prélevés, centrifugés à 4000tr/min, filtrés avec un filtre seringue (0,45 $\mu$ m) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. L'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en amoxicilline, pH et température) sur la capacité sorptionnelle du sol a été étudiée. Les essais ont été reproduits au moins deux fois. Les résultats présentés correspondent à la moyenne arithmétique des essais. La précision des mesures a été évaluée à 8%.

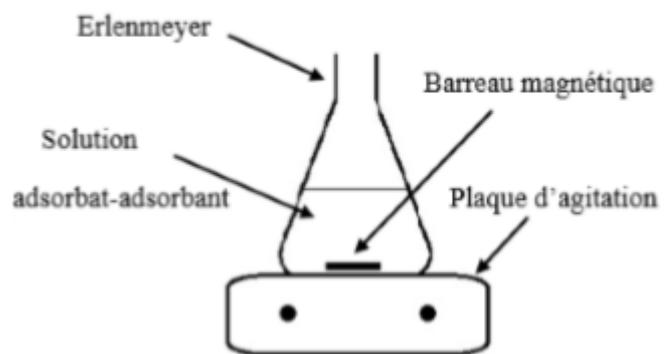


Figure 5.3 : Dispositif expérimental.

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

### 5.2.2. Cinétique d'adsorption

#### a. Détermination du temps d'équilibre

Afin de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint, la concentration résiduelle en amoxicilline a été mesurée pour des temps de contact compris entre 1 et 180 min. Les essais d'adsorption ont été conduits sous les conditions opératoires présentées dans tableau 5.1.

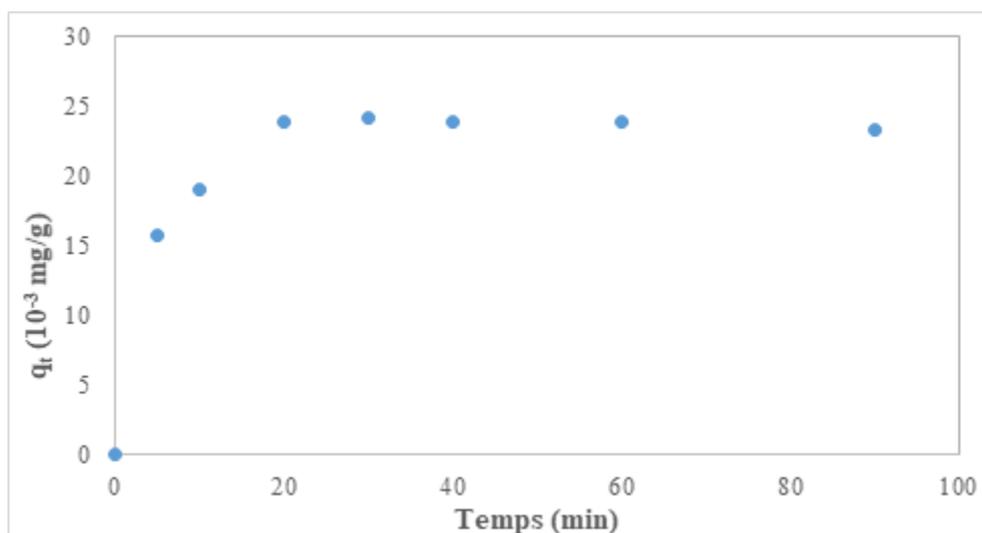
**Tableau 5.1: Conditions opératoires.**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Masse de l'adsorbant (g)</b>                    | 5          |
| <b>Granulométrie (µm)</b>                          | ≤ 2000     |
| <b>Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)</b> | 10 et 100  |
| <b>Volume de la solution (mL)</b>                  | 50         |
| <b>Temps de contact (min)</b>                      | de 1 à 180 |
| <b>Température (°C)</b>                            | 15 ± 1     |
| <b>pH de la solution d'amoxicilline</b>            | libre      |
| <b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>                | 250        |

Connaissant la concentration, il est possible de déterminer la quantité d'amoxicilline adsorbée en fonction du temps à l'aide de la relation (4.11).

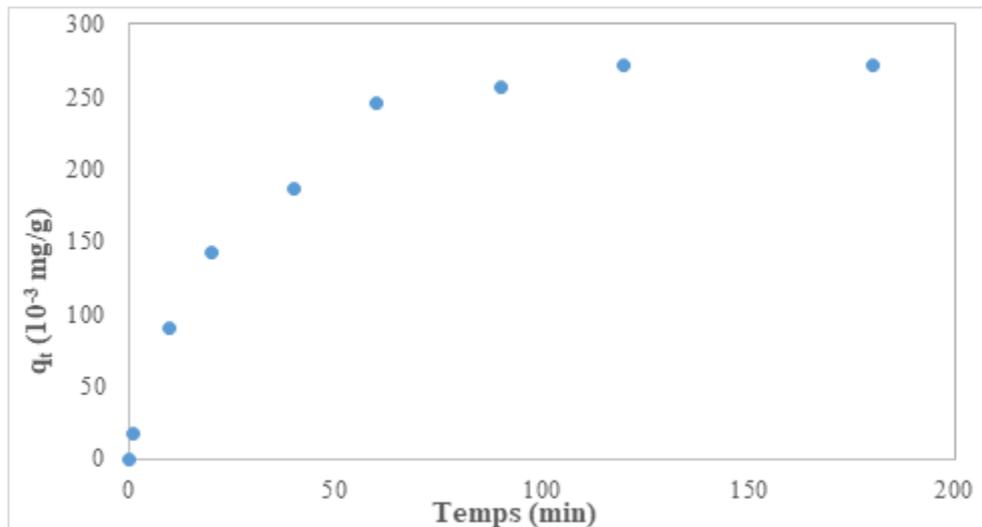
$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times v \quad (4.11)$$

L'évolution temporelle de la quantité d'amoxicilline adsorbée sur le sol est illustrée par les courbes des figures 5.4 ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ) et 5.5 ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ).



**Figure 5.4: Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5 \text{ g}$ ,  $V=50 \text{ mL}$ ,  $C_0=10 \text{ mg/L}$ ,  $T=15 \text{ °C}$ ,  $w=250 \text{ tr/min}$ ).**

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline



**Figure 5.5: Cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol (m=5 g, V=50 mL, C<sub>0</sub>=100mg/L, T=15 °C, w=250 tr/min).**

Les courbes des figures 5.4 et 5.5 présentent la même allure et indiquent qu'il y a bien adsorption de l'amoxicilline sur le sol. L'équilibre est atteint après 20 min pour C<sub>0</sub>=10mg/L et 90 min pour C<sub>0</sub>=100mg/L. Les deux figures précédentes mettent en évidence une adsorption rapide, lors des 10 premières minutes pour C<sub>0</sub>=10 mg/L et des 20 premières minutes pour C<sub>0</sub>=100mg/L, due à la disponibilité instantanée d'une grande surface et à la présence de sites libres sur cette dernière. Au-delà, l'adsorption ralentit puis, tend vers un palier. Ce ralentissement est dû à la saturation des sites sur la surface du sol.

Les quantités adsorbées à l'équilibre (q<sub>e</sub>) et les efficacités (E) calculées par la relation (5.1), pour ces deux concentrations initiales, sont répertoriées dans le tableau 5.2.

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.1)$$

Avec

C<sub>0</sub> : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/L),

C<sub>e</sub> : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

**Tableau 5.2: Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre.**

| C <sub>0</sub> (mg/L)                      | 10    | 100    |
|--|-------|--------|
| q <sub>e,exp</sub> (10 <sup>-3</sup> mg/g) | 23,91 | 271,20 |
| E (%)                                      | 23,91 | 28,40  |

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

Le tableau 5.2 montre qu'avec la quantité adsorbée et l'efficacité d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol augmentent avec la concentration initiale de ce polluant.

### b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol, deux modèles cinétiques ont été appliqués : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (3.8) et le modèle cinétique de pseudo-second ordre (3.11). Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de LevenbergMarquardt (Marquardt, 1963) pour les systèmes solides-liquides étudiés, sont schématisés par les courbes des figures 5.6 et 5.7.

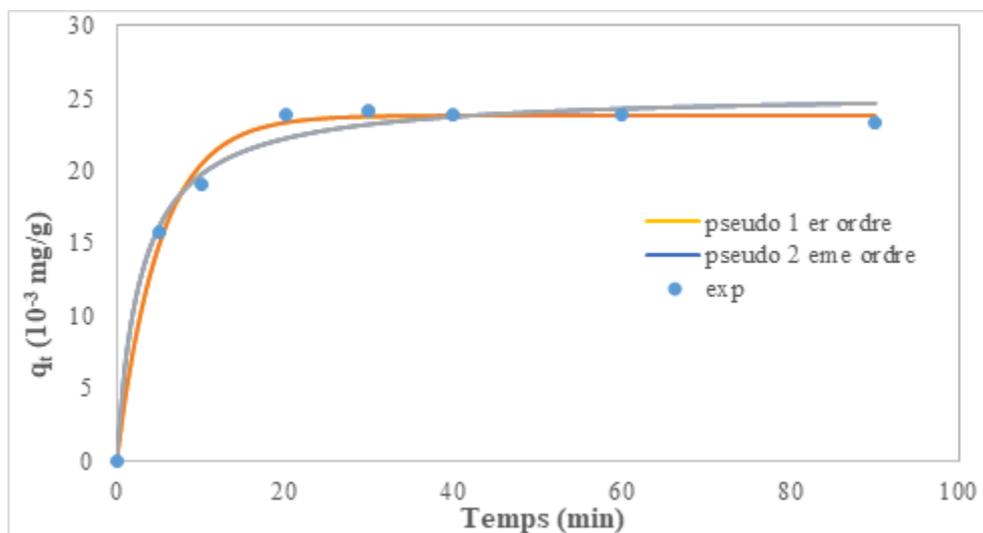


Figure 5.6: Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=10$ mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

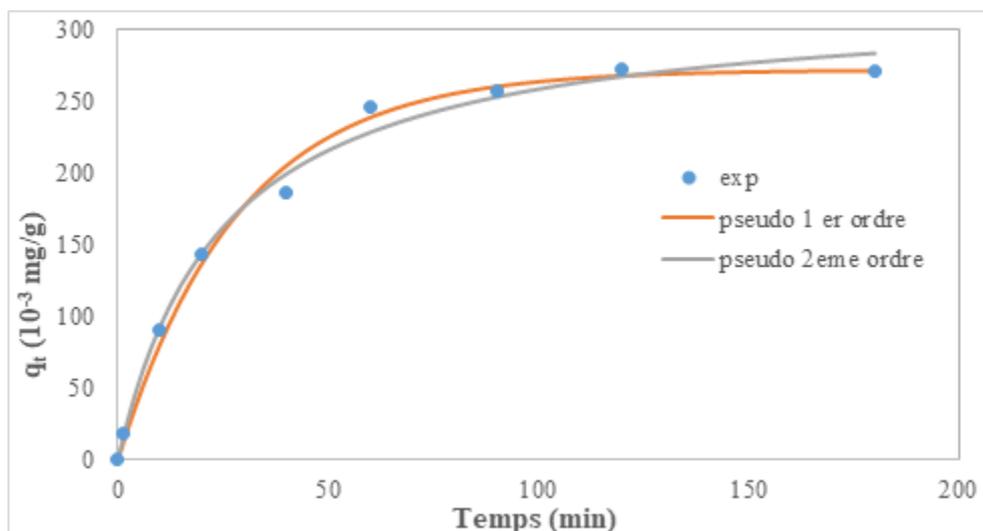


Figure 5.7 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=100$ mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 5.3.

**Tableau 5.3 : Paramètres cinétiques des deux modèles cinétiques.**

| <b>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</b>  |        |        |
|--|--------|--------|
| <b>C (mg/L)</b>                                  | 10     | 100    |
| <b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>          | 0,1949 | 0,0351 |
| <b>q<sub>e, exp</sub> (10<sup>-3</sup> mg/g)</b> | 23,91  | 271,20 |
| <b>q<sub>e, cal</sub> (10<sup>-3</sup> mg/g)</b> | 23,83  | 271,80 |
| <b>R<sup>2</sup></b>                             | 0,9927 | 0,9932 |
| <b>Modèle cinétique de pseudo-second ordre</b>   |        |        |
| <b>C (mg/L)</b>                                  | 10     | 100    |
| <b>k<sub>2</sub> (kg/mg/min)</b>                 | 0,0135 | 0,0012 |
| <b>q<sub>e, exp</sub> (10<sup>-3</sup> mg/g)</b> | 23,91  | 271,20 |
| <b>q<sub>e, cal</sub> (10<sup>-3</sup> mg/g)</b> | 25,47  | 322,40 |
| <b>R<sup>2</sup></b>                             | 0,9873 | 0,9923 |

D'après les figures 5.6 et 5.7 et le tableau 5.3, le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui décrit au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les deux concentrations initiales en amoxicilline.

### **c. Modélisation de la diffusion**

Le calcul des coefficients de diffusion se fait par le biais des modèles de diffusion externe (équation 3.16) et de diffusion interne (équation 3.17) en considérant les premiers points de l'évolution temporelle de la concentration avant l'équilibre. Les figures 5.8 à 5.11 présentent les résultats de cette modélisation pour les deux concentrations initiales en amoxicilline considérées.

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

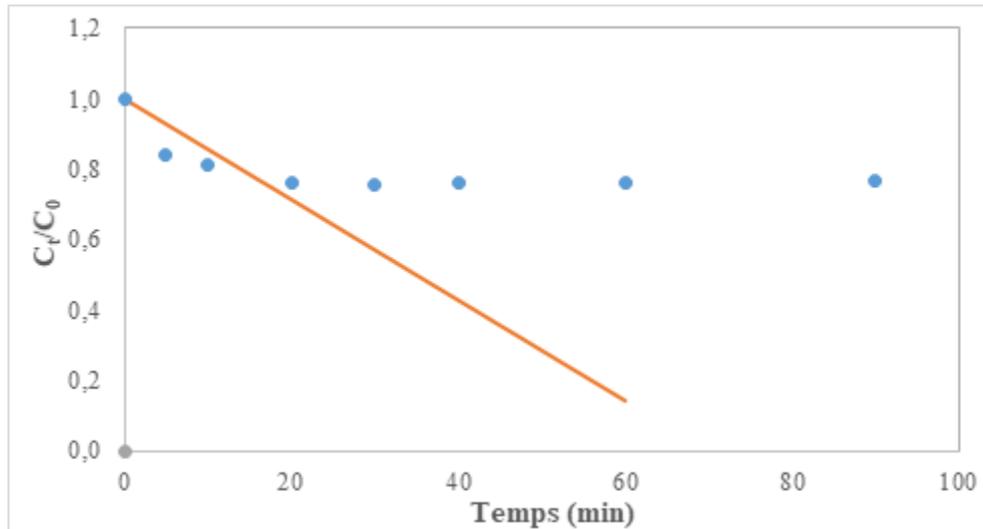


Figure 5.8: Application du modèle de diffusion externe( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=10$ mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

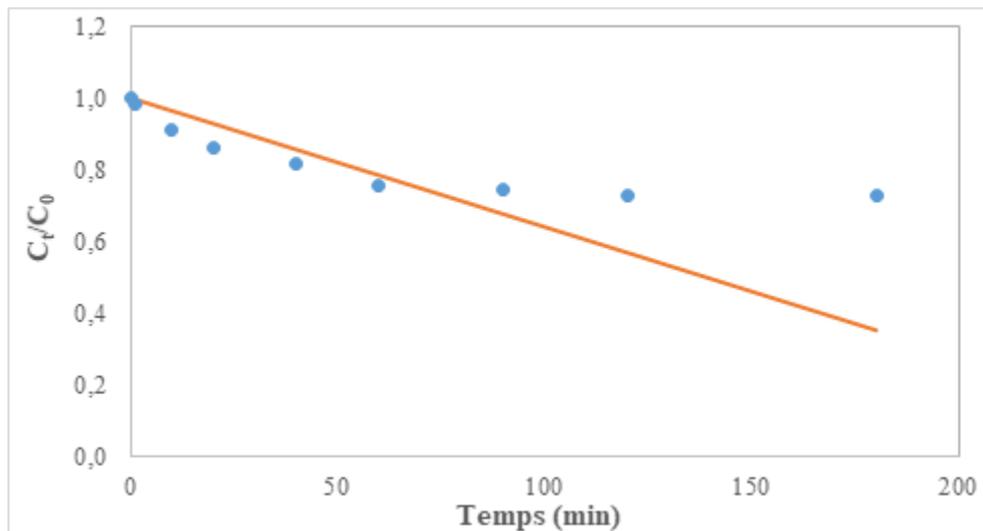


Figure 5.9 : Application du modèle de diffusion externe( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=100$ mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

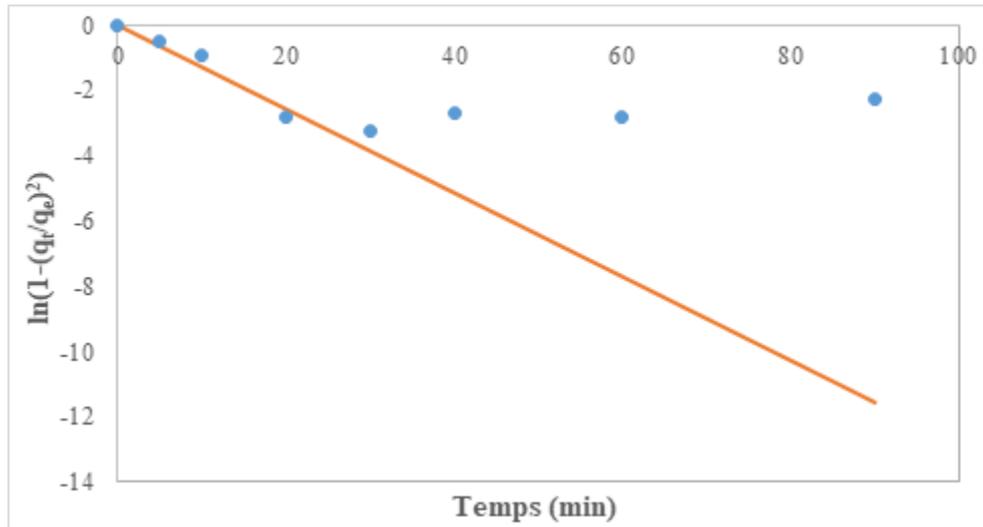


Figure 5.10: Application du modèle de diffusion interne ( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=10$  mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

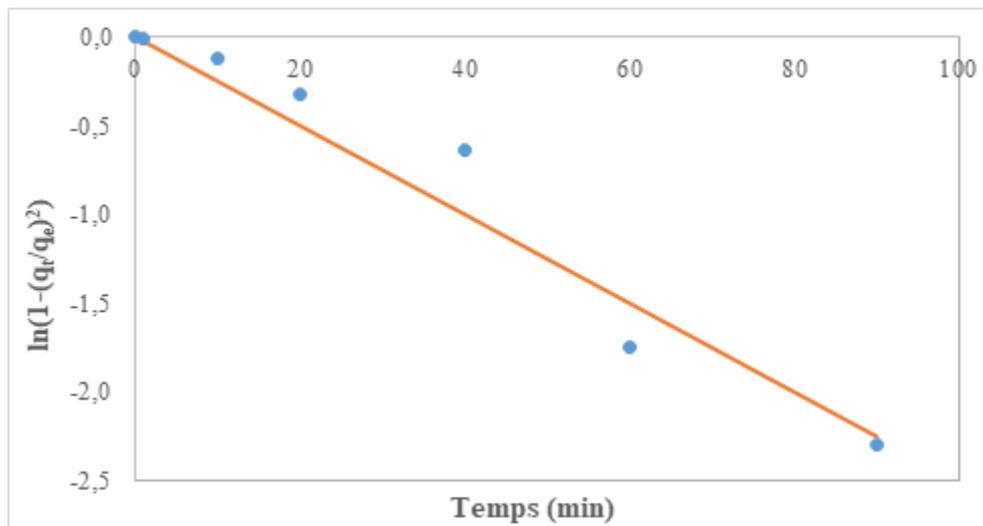


Figure 5.11: Application du modèle de diffusion interne ( $m=5$  g,  $V=50$  mL,  $C_0=100$  mg/L,  $T=15$  °C,  $w=250$  tr/min).

Les coefficients des modèles de diffusion externe et de diffusion interne sont résumés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4: Coefficients de diffusions externe et interne.

| $C_0$ (mg/L) | Coefficient de diffusion externe |        | Coefficient de diffusion interne |        |
|--------------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
|              | $D_e$ (m/min)                    | $R^2$  | $D_i$ (m <sup>2</sup> /min)      | $R^2$  |
| <b>10</b>    | $15,60 \cdot 10^{-10}$           | 0,6233 | $3,17 \cdot 10^{-10}$            | 0,9523 |
| <b>100</b>   | $39,50 \cdot 10^{-11}$           | 0,7678 | $6,16 \cdot 10^{-11}$            | 0,9528 |

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

Le tableau 5.4 révèle que, pour une concentration donnée, les coefficients de diffusion externe et interne sont du même ordre de grandeur. En comparant les régressions de la cinétique et de la diffusion ainsi que leurs coefficients de corrélation, il semblerait que la cinétique serait régit par le modèle de pseudo premier ordre même si les diffusions externe et interne jouent un rôle dans le transfert du soluté de la phase liquide vers le solide.

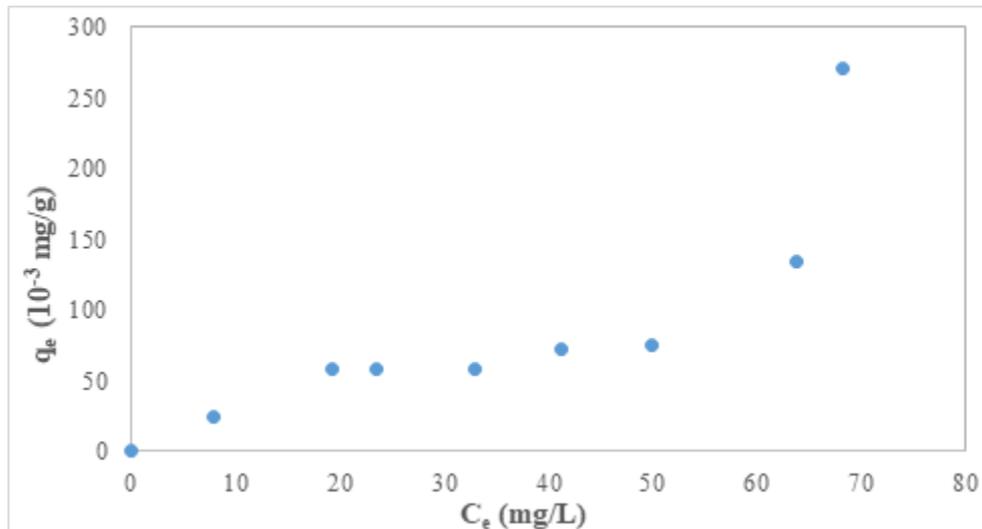
### 5.2.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol a été déterminée sous les conditions opératoires détaillées dans le tableau 5.5.

**Tableau 5.5 : Conditions opératoires.**

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Masse de l'adsorbant (g)</b>                    | 5           |
| <b>Granulométrie (<math>\mu\text{m}</math>)</b>    | $\leq 2000$ |
| <b>Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)</b> | de 10 à 100 |
| <b>Volume de la solution (mL)</b>                  | 50          |
| <b>Temps de contact (min)</b>                      | 120         |
| <b>Température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> | $15 \pm 1$  |
| <b>pH de la solution d'amoxicilline</b>            | libre       |
| <b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>                | 250         |

Les résultats expérimentaux obtenus sont schématisés par la figure 5.12.



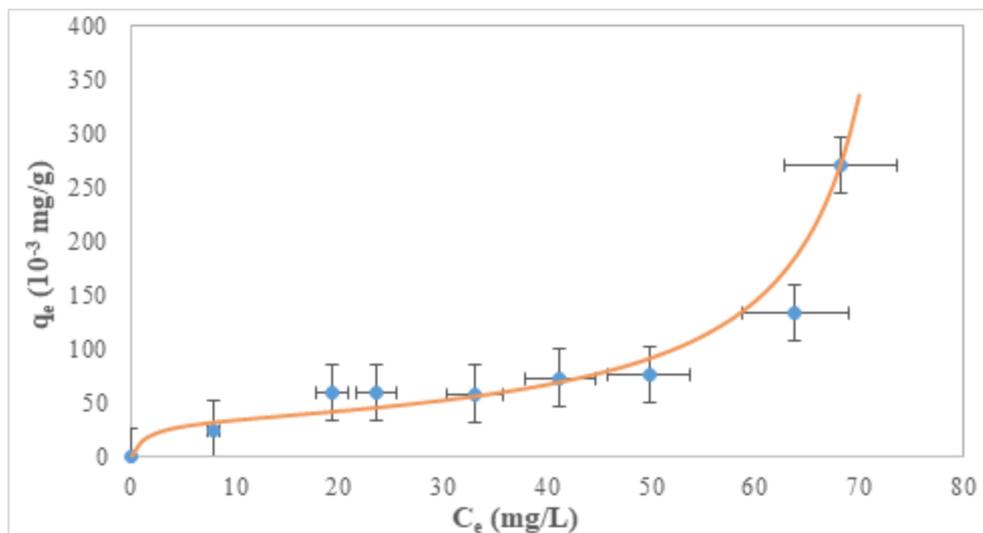
**Figure 5.12 : Isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol ( $m=5\text{g}$ ,  $V=50\text{ mL}$ , temps de contact= $120\text{min}$ ,  $T=15^{\circ}\text{C}$ ,  $w=250\text{ tr/min}$ ).**

L'isotherme obtenue est de type II. Elle comporte trois zones bien distinctes :

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

- ❖ Zone 1 : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du sol. L'adsorption des molécules d'amoxicilline se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.
- ❖ Zone 2 : Adsorption des molécules sur la monocouche. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'amoxicilline est dans un état intermédiaire entre le solide et le liquide.
- ❖ Zone 3 : L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que la molécule d'amoxicilline soit présente dans les pores du sol.

Afin de modéliser l'isotherme expérimentale obtenue, le modèle théorique de GAB (3.4) a été appliqué en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Les résultats de cette investigation sont illustrés par la figure 5.13.



**Figure 5.13: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol (m=5g, V=50 mL, temps de contact=120min, T=15°C, w=250 tr/min).**

Les paramètres découlant du modèle sont résumés dans le tableau 5.6.

**Tableau 5.6: Paramètres du modèle de GAB**

| Modèle de GAB           |        |
|-------------------------|--------|
| $q_m$ ( $10^{-3}$ mg/g) | 33,50  |
| <b>H</b>                | 53,65  |
| <b>F</b>                | 0,0129 |
| <b>R<sup>2</sup></b>    | 0,9321 |

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

De la figure 5.13 et du tableau 5.6, il semble que l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol est bien une isotherme caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

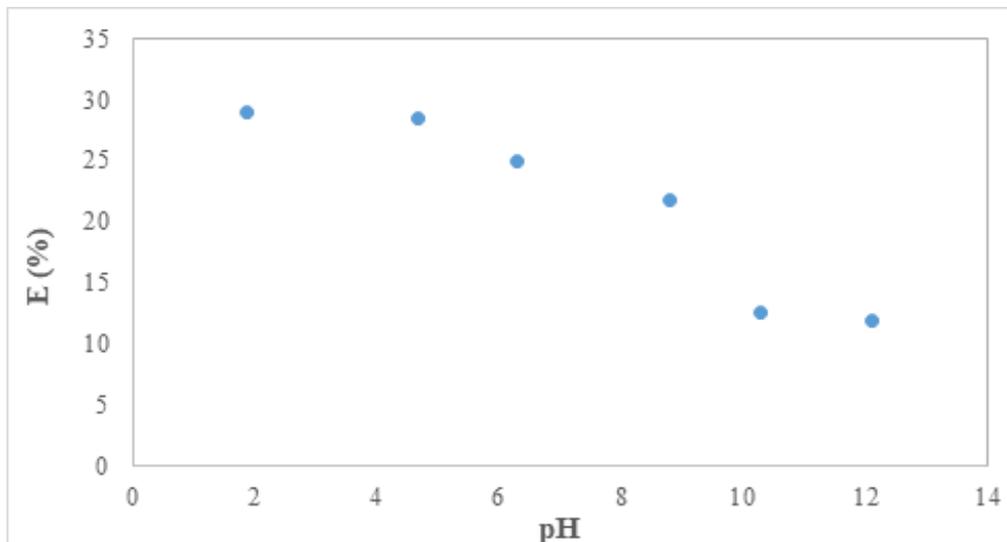
### 5.2.4. Influence du pH de la solution

Le pH de la solution d'amoxicilline a été ajusté à l'aide de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Les expériences ont été menées sous les conditions opératoires du tableau 5.7.

**Tableau 5.7: Conditions opératoires.**

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Masse de l'adsorbant (g)</b>                    | 5           |
| <b>Granulométrie (<math>\mu\text{m}</math>)</b>    | $\leq 2000$ |
| <b>Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)</b> | 10          |
| <b>Volume de la solution (mL)</b>                  | 50          |
| <b>Temps de contact (min)</b>                      | 120         |
| <b>Température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> | $18 \pm 1$  |
| <b>pH de la solution d'amoxicilline</b>            | 2 à 12      |
| <b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>                | 250         |

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés par la figure 5.14.



**Figure 5.14: Influence du pH sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol (m=5g, V= 50 mL, C<sub>0</sub>=10 mg/L, temps de contact =120 min, T=18 °C, w=250tr/min).**

D'après la figure 5.14, il est clair que l'efficacité d'adsorption de l'amoxicilline sur le sol diminue avec l'augmentation du pH. En effet, cette efficacité présente un maximum de 29% en milieu très acide (pH=1,85) et accuse une nette diminution en milieu fortement basique

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

(pH>9). La cause majeure serait la présence d'interactions électrostatiques répulsives entre la surface du sol chargée négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 8$ ) et la molécule d'amoxicilline chargée aussi négativement ( $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a3}}$ ) (Lavniewski et al., 1998).

### 5.2.5. Influence de la température

Les essais d'adsorption ont été conduits à trois températures différentes comprises entre 5 et 25°C selon les conditions opératoires énoncées dans le tableau 5.8.

**Tableau 5.8: Conditions opératoires.**

|  |                    |
|--|--------------------|
| <b>Masse de l'adsorbant (g)</b>                    | 5                  |
| <b>Granulométrie (<math>\mu\text{m}</math>)</b>    | $\leq 2000$        |
| <b>Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)</b> | 10                 |
| <b>Volume de la solution (mL)</b>                  | 50                 |
| <b>Temps de contact (min)</b>                      | 120                |
| <b>Température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> | 5,1 ; 15,6 et 23,2 |
| <b>pH de la solution d'amoxicilline</b>            | libre              |
| <b>Vitesse d'agitation (tr/min)</b>                | 250                |

Le tableau 5.9 présente les quantités adsorbées à l'équilibre et les efficacités d'adsorption pour les trois températures considérées.

**Tableau 5.9 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.**

|   |        |       |       |
|---|--------|-------|-------|
| <b>Température (K)</b>                              | 278,1  | 288,6 | 296,2 |
| <b><math>q_e</math> (<math>10^{-3}</math> mg/g)</b> | 103,15 | 20,75 | 7,63  |
| <b>Efficacité (%)</b>                               | 35,88  | 22,35 | 8,24  |

Les résultats du tableau 5.9 montrent que l'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption de l'amoxicilline sur le sol est donc favorisée par les faibles températures.

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ) peuvent être déterminés à partir des équations (5.2), (5.3) et (5.4).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.3)$$

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.4)$$

Avec

$C_0$  : la concentration initiale du soluté (mg/L),

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

$k_d$  : la constante de distribution de l'adsorption (Sans unité),

R : la constante des gaz parfaits (J/mole/K),

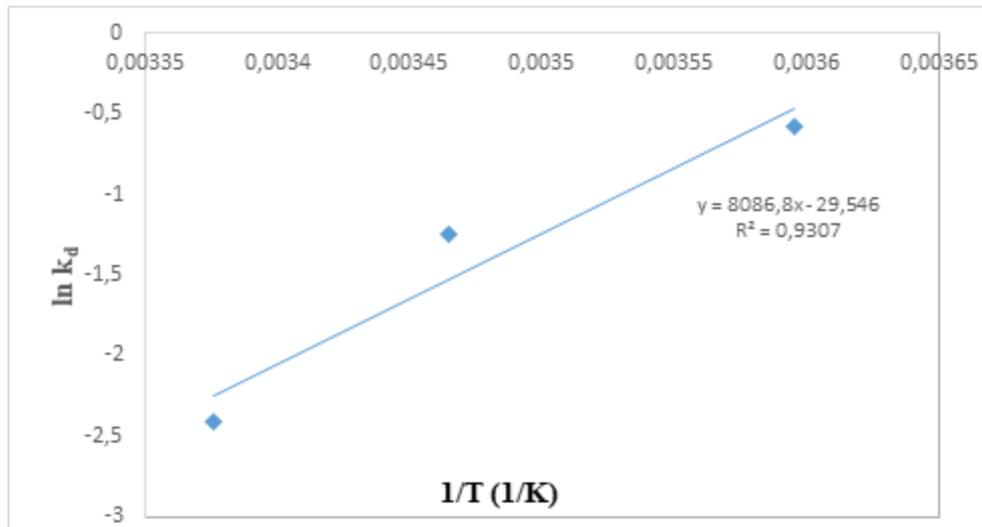
T : la température (K),

$\Delta H^0$  : l'enthalpie standard (J/mole),

$\Delta S^0$  : l'entropie standard (J/mole/K),

$\Delta G^0$  : l'énergie libre standard (J/mole).

La schématisation de ces équations aboutit au graphe de la figure 5.14.



**Figure 5.15: Influence de la température sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol (m=5g, V= 50 mL, C<sub>0</sub>=10 mg/L, temps de contact =120 min, pH libre, w=250tr/min).**

Le tableau 5.10 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques calculés à partir des équations (5.2) et (5.4).

**Tableau 5.10: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol**

|                         |          |        |        |
|-------------------------|----------|--------|--------|
| $\Delta S^0$ (J/mole/K) | -244,1   |        |        |
| $\Delta H^0$ (J/mole)   | -66770,6 |        |        |
| T (K)                   | 278,1    | 288,6  | 296,2  |
| $\Delta G^0$ (J/mole)   | 1104,1   | 3666,8 | 5521,7 |

## Chapitre 5 : Contamination du sol par l'amoxicilline

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs du tableau 5.10, sont positives. Le processus d'adsorption est donc non spontané. La valeur négative de l'entropie reflète que le processus d'adsorption de l'amoxicilline est isentropique. La valeur négative obtenue de l'enthalpie indique que le système étudié est exothermique et que l'adsorption est de nature physique ( $\Delta H^0 < 40$  kJ/mol).

## CONCLUSION GENERALE

Les eaux d'évacuation (domestique, industrielle ou hospitalière) sont traitées en stations d'épuration. Mais ces installations, qui éliminent les pollutions azotées, carbonées ou phosphorées, n'ont dans leur cahier des charges aucune obligation concernant les résidus médicamenteux. Dans le meilleur des cas, ces résidus ne sont que partiellement détruits. Ainsi des eaux chargées en traces d'antibiotiques, d'anticancéreux, d'analgésiques, d'antidépresseurs, d'anti-inflammatoires, d'hormones ou de bêta-bloquants retournent dans les eaux de surface et dans les sols constituant ainsi une pharmacie à ciel ouvert.

Les sols ne constituent pas un piège définitif pour ces éléments. Lors de modifications des conditions physico-chimiques du milieu, ces polluants peuvent être remobilisés selon divers mécanismes conduisant à la contamination des eaux souterraines ou de surface. Une bonne connaissance des interactions prépondérantes dans ces systèmes complexes polluant(s) pharmaceutique(s)/sol est un préalable indispensable pour la mise en place d'un mode de remédiation. C'est dans ce contexte que nous avons étudié la contamination (par adsorption) d'un sol par un micropolluant pharmaceutique (amoxicilline) largement employé en médecines (vétérinaire et humaine) et présent dans le milieu aquatique et dans les boues de stations d'épuration.

La caractérisation physico-chimique du sol (analyse granulométrique, texture, conductivité, taux en matière organique, pH, pH au point de charge nulle, taux d'humidité, masse volumique, porosité et surface spécifique) a révélé que le sol considéré est de type limoneux avec une granulométrie hétérogène. Il a un caractère basique et sa perméabilité est proche de celle des sable ce qui le rendrait vulnérable à la pollution.

Des essais d'adsorption, en mode batch, ont permis de mettre en évidence l'influence de divers paramètres comme le temps de contact, la concentration initiale en polluant, le pH, la température de la solution sur le risque de contamination à l'amoxicilline. Les principaux résultats concernant l'adsorption de l'amoxicilline sur le sol peuvent être résumés comme suit :

- ✓ L'adsorption de l'amoxicilline sur le sol est un phénomène rapide. L'équilibre est atteint après 20 min pour une concentration initiale en amoxicilline de 10mg/L,
- ✓ La quantité adsorbée d'amoxicilline augmente avec la concentration initiale du polluant. Elle passe de 23,9 mg/kg pour une concentration initiale de 10mg/L à près de 271 mg/kg pour une concentration initiale de 100mg/L,

## CONCLUSION GENERALE

- ✓ La cinétique d'adsorption est bien représentée par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre,
- ✓ L'isotherme obtenue est de type II et est bien décrite par le modèle de GAB.
- ✓ Le phénomène d'adsorption est favorisé à basses températures et en milieu acide.
- ✓ L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est de nature physique, exothermique et non spontanée.

Il serait intéressant de poursuivre cette recherche en étudiant l'influence d'autres paramètres (le rapport L/S, vitesse d'agitation, nature du sol, ...) sur la contamination du sol par l'amoxicilline. Ce travail doit être également complété par une étude d'impacts de l'amoxicilline dans le sol.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### A

- Abouzaid A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Université ChouaibDoukkali, Thèse de Doctorat, Maroc, 2001.
- ADEME., Dioxines et polluants organiques persistants : Quelles sources d'émissions ? Quels impacts « Comment maîtriser les rejets » Journées techniques 10 & 11 mars 2004, Paris - Recueil des interventions - Réf.4883
- AFNOR Qualité des sols, Méthode d'analyse. Recueil de normes française 3<sup>ème</sup> édition, 1996, 534p.
- Al-Ahmad A., Dashner FD., Kümmerer K., Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria, Arch Environ Contam Toxicol, 1999, 37, 158-163
- Alcock R.E., Sweetman A., Jones K.C., Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants. I. selected compounds and physiochemical properties. Chemosphere, 1999, Volume 38, Issue 10, 2247-2262.
- Andreozzi R., Caprio V., Ciniglia C., et al., Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, Environ Sci Technol, 2004, 38:6832–8.

### B

- Bailón-Pérez M.I., García-Campaña A.M., Cruces-Blanco C., del OlmoIruela M., Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis, J. Chromatogr. A, 2008, 1185 273–280.
- Baize D., Jabiot B., Guide pour la description des sols, 1995 Coll . Techniques et Pratiques, INRA, Paris.
- Baize D., Guide des analyses en pédologie, 2000, édition Quae, 3<sup>e</sup> édition revue et augmentée.
- Barceló D., Emerging pollutants in water analysis, Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22, 14-16.
- Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse de Magistère, 2002.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bernier Dave., Étude et modélisation de la cinétique orale de l'amoxicilline chez le porcelet sevré, Université de Montréal, Thèse de Maître en sciences vétérinaires option biomédecine, 2008.
- Besse J. P., Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce, Université de Metz-Cemagref, Thèse de doctorat en Toxicologie de l'environnement, 2010, p. 307.
- Bessoltane N-Elhouda., Ourari A., Contribution à l'étude comparative des activités antibactériennes des deux extraits bruts (antibiotique et l'huile) synthétisés par *Penicillium* sp isolés des sols des zones Abd-El-Malek-Ramden et de HassiMamèche (Mostaganem), Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, Thèse de Master , 2017, Mostaganem.
- Bhaumik R., Mondal N.K, Das B., Roy P., Pal K.C., Das C., Banerjee A., Datta J.K, Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. ISSN: 0973-4945, CODE NECJHAO E-Journal of Chemistry, 2012, 9(3),1457-1480.
- Bound J.P., Kitsou K., Voulvoulis N., Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment, *Environ, Toxicol. Pharmacol*, 2006, 21, 301–307.
- Boxall A.B., Blackwell P., Cavallo R., Kay P., Tolls J., The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *ToxicolLett*, 2002, 131, 19-28.
- Boxall A.B.A., Fogg L.A., Baird D.J., Lewis C., Telfer T.C., Kolpin D., Gravell A., Targeted monitoring study for veterinary medicines in the UK environment. Final Report to the UK Environmental Agency, 2005.
- Boxall A.B.A., Johnson P., Smith E.J., Sinclair C.J., Stutt E., Levy L.S., Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants, *J. Agric, Food Chem*, 2006, 54 2288–2297.
- Brady N.C, Weil R.R., The nature and properties of soils. (14th ed. revised) Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.2008, 653 p.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*,1938, 60, 309-319.

## C

- Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., *Ann. Agron* 31,1980, 385-427.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Calvet R., Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces, 2000, tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90.
- Calvet R., Le sol propriétés et fonctions Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, 2003, France Agricole, Dunod, 455 p.
- Calvet R. Le sol, 2013, 2<sup>ème</sup> éditions, France Agricole, France, 678p.
- Cavallo J.-D., Fabre R., Jehl F., Rapp C., Garrabé E., Bêtalactamines. EMC - Maladies Infectieuses, 2004, Volume 1, Issue 3, Pages 129-202.
- Ceçen F., Aktas O., Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment. Wiley-VCH, 2012.
- Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces, Volume II Ed. OPU, 1992, Alger.
- Chitour C.E., Physico-chimie des surfaces : Tome 2. Ed. OPU, 2004.
- Chossat J.C., La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols : choix des méthodes, Tec & Doc Lavoisier, 2005, Paris, 720 p.
- Christian T., Schneider RJ., Fârber HA., Skutlarek D., Goldbach HE., Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters, 2001.
- Christian T., Schneider RJ., Fârber HA., Skutlarek D., Meyer MT., Goldbach HE. Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters. Acta Hydro chimie and Hydrobiologie, 2003, Vol 31, n°1. 36-44.
- Collette-Bregand M., James A., Munshy C., Boquené G., Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques : Etat des lieux et perspectives, 2009, Rapport IFREMER, 44p.
- Costanzo S.D., Murby J., Bates J., Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment, Mar. Pollut. Bull, 2005, 51 218–223.
- Croze V., Simmonot M.O. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. Technique de l'ingénieur, référence J3981, 2008.

## D

- Dégremont M., Technique de l'eau, 2006, Dunod, 7<sup>ème</sup> Edition, Paris.
- Desjardins R., Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition revue, 1990, Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- Desprats J. F., Cerdan O., King C., Marchandise A., Soil infiltration capacity mapping for flood prevention ; case study on the Gardon d'Anduze catchment, 2010, La Houille Blanche - Revue internationale de l'eau, vol. 3, p. 32 – 38.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Díaz -Cruz M.S., López de Alda M.J., Barceló D., Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, Trends Anal, Chem, 2003, 22 340–351.
- Dirany A., Etudes cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfamethoxazole, amoxicilline et sulfachloropyridazine en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Université Paris-Est, Thèse de doctorat en sciences et techniques de l'environnement, 2010, n°184.
- Dokuchaev V.V., Short Historical Description and Critical Analysis of the More Important Soil Classifications, 1879, Trav. Soc. Nat. Saint-Petersbourg 10: 64-67.
- Dolliver H., Kumar K., Gupta S., Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil., J. Environ. Qual, 2007, 36, 1224–1230.
- Duchaufour P., Abrégés de pédologie, 1984, Masson. Paris, 220 p.
- Duchaufour P., Pédologie : Sol, Végétation, Environnement, 1991, Masson, Paris, 289p.
- Duchaufour P., Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement, L'abrégé de pédologie, 2001, Paris.
- Dutheil C., Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres, INSA de Lyon, Thèse de doctorat, Lyon, 2003.

### E

- Edeline F., L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux, 1992, Ed. CebedocSprl, Liège Paris Lavoisier Tec & Doc impr, cop.
- El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. 1999.
- Elizalde-Velazquez A., Martínez-Rodríguez H., Galar-Martínez M., Dublán-García O., Islas-Flores H., Rodríguez-Flores J., Castañeda-Peñalvo G., Lizcano-Sanz I., Gómez-Oliván LM., Effect of amoxicillin exposure on brain, gill, liver, and kidney of common carp (*Cyprinus carpio*): The role of amoxicilloic acid, Environ Toxicol, July 2016 .32(4)1102-1120.
- Escadafal R., Girard M.C., Courault D. La couleur des sols : appréciation, mesure et relations avec les propriétés spectrales, EDP Sciences, 1988, pp.147-154.

### F

- Freundlich H., Over the adsorption in solution, Z PhysChem, 1906, 57(A), 385-470.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### G

- Gaillez-Dégrémont, Polyamines adsorbées sur silice : caractérisation physico-chimique : application au traitement des eaux : étude préliminaire, l'Université Lille1, Thèse de Doctorat, 1996, 234p.
- Ghestem J.P., Amalric.L., Leprond.H., Aubert.N., Analyse des sols dans le domaine des sites et sols pollués, 2015, BRGM,48p.
- Giles C.H., Smith D, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 1974, 755-765.
- Gimenez François., Pharmacie clinique et thérapeutique. 3 ème édition, 2008, pages 907-934.
- Girard M.C, Walter C., Rémy J., Berthelin J., Morel J, Sols et environnements, 1998.
- Girard M.C, Jabiol B., Schwartz C. Etude des sols : Description, cartographie, utilisation, 2011, Dunod, Paris.
- Gisi U., Schenker R., Schulin R., Stadelman F.X., Sticher H., *Bodenökologie* George ThiemeVerlag, Stuttgart,1997.
- Gobat J. M., Aragno M., Matthey W., *Le sol vivant : Bases de pédologie, biologie des sols*, 1998, Presses polytechniques et universitaires romandes, vol 14, coll. gérer l'environnement, 565p.
- Gobat J. M., Aragno M., Matthey W., *Le sol vivant : Bases de pédologie, Biologie des sols*, 2009, Ed Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse.
- Gobat J. M., Aragno M., Matthey W., *Le sol vivant : Bases de pédologie, Biologie des sols*, 2010, éditeur PPUR Presses polytechniques, vol 14 de gérer l'environnement, 817 p.
- Gourdon R., Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols, 1997, HSMRC - NSF, RECORD – CNRS.
- Graouer-Bacart M., Sayen S., Guillon E., Adsorption of enrofloxacin in presence of Zn(II) on a calcareous soil, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 122, 470–476.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Guedidi H., Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Université Grenoble Alpes, Thèse de doctorat. Chimie organique. 2015. France.
- Guggenheim E.A., Applications of Statistical Mechanics. Clarendon Press, Oxford.1966
- Guignard D., L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, 1992, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, p.
- Gurdeep R., Surface Chemistry, 2002, GOEL Publishing House, 172p.

### H

- Haguenoer J.M., Médicament et environnement, 2008, Académie nationale de pharmacie 103p.
- Hamscher G., Pawelzick H.T., Hoper H., Nau H., Different behaviour of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilisation with liquid manure. Environ. Toxicol. Chem, 2005, 24, 861–868.
- Hang P.T., et Brindley., Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies xviii), 1970, Clays and Clay Minerals, Vol. 18, pp. 203-212.
- Henkel J. Essentials of drug product quality, 1978, The Mosby Company.
- Hernando M., Mezcua M. A., Fernandezalba D., Barcelo., Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, 2006, Talanta, 69 334–342.
- Ho Y.S., McKay G., Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, 1998, 70, 115-124.
- Homem V., Santos L., Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, J. Environ. Manage, 2011, 92, 2304–2347.
- Höper H., Kues J., Nau H., Hamscher G., Eintrag und Verbleib von Tierarzneimittelwirkstoffen in Böden. Bodenschutz, 2002, 4, 141–148.
- Hu Shuangqing., Yu Zhangb., ShenaGenxiang., ZhangaHongchang., YuandZhejun., Zhangb Wei, Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems, Soil & Tillage Research, 2019, 186 233–241.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Huang B., Yan D., Wang X., Wang X., Fang W., Zhang D., Ouyang C., Wang Q., Cao A, Soil fumigation alters adsorption and degradation behavior of pesticides in soil, *Environmental Pollution*, 2019, 246 264-273.

### I

- Ingerslev F., Halling-Sorensen B., Biodegradability of metronidazole, olaquinox, and tylosin and formation of tylosin degradation products in aerobic soil-manure-slurries, *Endotoxicol Environ Saf*, 2001, 48, 311-320.
- ISO 11265. Méthode chimiques et caractéristiques du sol. Détermination de la conductivité électrique spécifique, 1994, p4.
- ISO 17892-4, Détermination de la distribution granulométrie des particules, 2018.
- ISO18400-104Qualité du sol -- Échantillonnage -- Partie 104 : Stratégies, 2018.

### J

- Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, Loi 04-20 du 25 décembre 2004 relative à la prévention des risques majeurs et à la gestion des catastrophes, dans le cadre du développement durable, n°84, 29 décembre 2004.

### K

- Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes and Pigments*, 2001, 51, 25-40.
- Kay P., Blackwell P.A., Boxall A.B.A., Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land, *Chemosphere*, 2005, 59, 951–959.
- Kemper N., Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecol, Indic*, 2008, 8 1–13.
- Kim S.-C., Carlson K., Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices, *Environ. Sci. Technol*, 2007, 41 50–57.
- Kinney C.A., Furlong E.T., Werner S.L., Cahill J.D., Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water: *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, v. 25, no. 2, p. 317-326.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Krapac, I.G., Koike, S., Meyer, M.T., Snow, D.D., Chou, S.F.J., Mackie, R.I., Roy, W.R., Chee-Sandford, J.C., Long-term monitoring of the occurrence of antibiotic residues and antibiotic resistance in groundwater near swine confinement facilities, 2005, Report of the CSREES Project 2001- 35102-10774.
- Kummerer K., Henninger A., Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent, *Clin. Microbiol. Infect.*, 2003, 9 1203–1214.
- Kürrunerer K., Emissions from medical Care units. 27-44. In : *Pharmaceuticals in the environment, sources, fate. effects and risks*, 2004, Springer. Second Edition. Berlin. Germany. 527 p.
- Kümmerer K., Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 2009, 75 417–434.

### L

- La Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.*, 2008, 27 991–1007.
- Lacoste A., Salanon R., *Eléments de biogéographie et d'écologie*, 2001, Ed, Nathan, 318.
- Lagergren S., Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe, *KungligaSvenskaVetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898, 24 (4): 1–39.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9), 1361–1403.
- Laporte S.D., Mixtes dans L'étude de La variabilité Pharmacodynamique Des médicaments Antithrombotiques, 10 Mai 2005, Page:56.
- Lavniewski A., de\_Korwin J.D., Muhale F., Jehl F., Gastric diffusion of antibiotics used against *Helicobacter pylori*, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 1998, 9, 181\_19.
- Le Cloirec P., *Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur*, 2003.
- Le Cofrec Y., *Sites et sols pollués ; Gestion des passifs environnementaux*, 2011, Collec. Techniques et Ingenierie, Ed. Dunod, 416p.
- Le Freche A., Procédé photocatalytique de décontamination des effluents liquides contaminés par des résidus de médicaments : le cas du mélange tylosine-sulfaméthoxazole et de l'amoxicilline, Université de POITIERS, Thèse de doctorat en pharmacie, 2013, n°72

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L., Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, *Water Res*, 2005, 39(11) :2219–28.
- Luis Campos J., Garrido J., Méndez R., Lema J., Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system, *Appl, Biochem. Biotechnol*, 2001, 95 1– 10.

### M

- Mansour Dorsaf., Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton –Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Université de Rennes 1 et l’Institut des Sciences Appliquées de Tunis, Thèse de doctorat en Chimie, 2015, p.
- Marmoud A., Cours de la physique du sol : Généralités, Janvier 2006, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1963, Vol. 11, No.2, pp. 431-441.
- Marzo Antonio., Dal Bo Lorenzo., Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications. *Journal of Chromatography A*, 1998, 812,17–34.
- Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l’eau potable, 1996, Ed. CEBEDOC Sprl, Liège.
- Mathieu C., Pieltain F., Analyse chimique des sols : Méthodes choisies. TEC & DOC, 2003, Paris.
- Matson J.S, Mark H.B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution, Vol 7, Marcel Dekker, Inc. New york, 1971, p.64 – 68.
- Mckay G., Poots V.J.P. Kinetics and diffusion processes in color removal from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1980, Vol. 30, No.1, pp. 279-292.
- Meideros AA., Cooperative evolution of mechanisms of b-lactam resistance. *ClinMicrobiol Infection*, 2000, 6(suppl3):27 S–33S.
- Merkle F.G., Oxidation-reduction processes in soils. in : *Chemistry of the soil*, 1955, ed. by F.E. Bear. Reinhold Publ. Corporation, New York, pp. 200-218.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Michel J., Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés, Institut National Polytechnique de Lorraine, Thèse de doctorat, Nancy, 2009.
- Minguet T., Van Der Velpen B., Traitement physico-chimique : lavage des sols pollués. Techniques de l'Ingénieur Références G2630, 2004.
- Minh T.B., Leung H.W., Loi I.H., Chan W.H., So M.K., Mao J.Q., et al., Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour, Mar. Pollut, Bull, 2009, 58 1052–1062.
- Mirsal I.A. Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation, 2008, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Mojica E-RE., Aga DS., Antibiotics Pollution in Soil and Water: Potential Ecological and Human Health Issues, Encyclopedia of Environmental Health, 2011, Elsevier, pp.97-110.
- Mompelat S., Le Bot B., Thomas O., Occurrence and fate of pharmaceutical products and byproducts, from resource to drinking water, Environ. Int, 2009, 35 803–814.

### N

- NF ISO 10390, Détermination du pH, AFNOR, 2005.
- NF ISO 11465, Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique, AFNOR, 1994.
- NF-P11-300, Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières, AFNOR, 1992.

### O

- OCDE, Lignes directrices pour les essais de produits chimiques / Section 1 : Propriétés Physico-chimiques Essai n°106 : Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs, 2000, Publié par : Editions OCDE Pages : 51
- Oka H., Nakazawa H., Harada K.-I., MacNeil J.D., Chemical Analysis of Antibiotics Used in Agriculture, 1995. 452p.
- Okkerman P., Groshart C., Chemical study on estrogens., Ministerie van Verkeer en Waterstaat, Den Haag, 2001
- Oliveira R., McDonough S., Ladewig J.C., Soares A.M., Nogueira A.J., Domingues I., Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*). Environ Toxicol Pharmacol, 2013, 36 (3): 903-12.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### P

- Pan M., Chu L.M., Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil, *Science of the Total Environment*, 2016, 545–546, 48–56.
- Pan X., Deng C., Zhang D., Wang J., Mu G., Chen J., Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests, *Aquatic Toxicology*, 2008, Volume 89, Issue 4, 207-213.
- Parent E.C., Détermination Quantitative D'antibiotique (Chlortétracycline, Oxytétracycline, Tylosine) Dans Quelques Types de Fumiers de Ferme Enrichis Artificiellement, 2009, Edition TECHNIP, Page : 17.
- Patrick, J.W., Porosity in Carbons, Edward Arnold.1995, London.
- Pierzynsky G.M., Sims J.T, Vance G.F., Soils and environmental quality, 2005, éd. Taylor & Francis, Etats Unis d'Amériques.
- Prescott L.M., Harley J.P., Klein D.A., Bacq-Calberg C.-M., Dusart J., *Microbiologie*. De Boeck Université, 2010, 1164 pp.

### Q

- Quenea K., Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sol d'un chrono séquence foret/mais (CESTAS, sud-ouest de la France). Thèse de doctorat. Paris, 2004.

### R

- Rahal K., Kezzal K., Ali Y.O., Les nouvelles molécules antibiotiques, 1984, Alger, pp : 14-15-16.
- Rey E., Caractérisation de sols hétérogènes par des méthodes géophysiques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Thèse de Doctorat, 2005, 251p.
- Robert M., Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement, 1996, ed. Masson, Paris 244 p.
- Robin Frédéric., Gibold Lucie., Bonnet Richard., Résistances naturelles et acquises aux  $\beta$ -lactamines chez les entérobactéries : comment les identifier en pratique quotidienne. *Revue Francophone des Laboratoires*, September–October 2012, Issue 445, Pages 47-58.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Rodrigo D.M., Pollard A.G. Chemistry of waterlogged soils. 1. Changes in oxidation-reduction potentials in two soils on submergence, influence of pH and organic matter, 1962, J. Sci. Food. Agric., vol. 13, 1, pp. 43-48.
- Ruellan A., Poss R., Les Sols pour l'avenir de la planète Terre, 2008, ed. AFES (Association Française d'études des sols), 16p.

### S

- Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxall A.B.A., A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, Chemosphere, 2006, 65 725–759.
- Sayen S., Guillon E., Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau. Technique de l'Ingénieur, référence af6820, 2010.
- Schüller, S., Anwendung antibiotisch wirksamer Substanzen beim Tier und Beurteilung der Umweltsicherheitsrisiko von Produkten. 3. Statuskolloquium ökotoxikologischer Forschungen in der Euregio Bodensee, December 3–4, 1998.
- Shenker M., Harush D., Ben-Ari J., Chefetz B., Uptake of carbamazepine by cucumber plants –A case study related to irrigation with reclaimed wastewater, Chemosphere, 2011, 82 905–910.
- Siuta J., Gleying as an indicator of the water and air regime of the soil, 1967, Soviet SOL Sci., no 3, p. 356-363.
- Slejko F. L., Dekker M., Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application, 1985, Ed M. Dekker, New York.
- Smalla M.K., Short-Term effects of amoxicillin on bacterial communities in manured soil. FEMS Microbiology Ecology, 2007, 62, 290-302.
- Suzuki M., Adsorption Engineering. 1990. Elsevier, Amsterdam.

### T

- Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H.D., Waste water engineering: Treatment and reuse matcalf eddy, 2003, McGraw-Hill, Fourth Edition.
- Thiele-Bruhn S., Aust M.O., Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil, Arch Environ Contam Toxicol, 2004, 47, 31-39

### U

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen- Jimenez D., Moreno-Castilla C, Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones0Microporous and Mesoporous Materials, 2006, Vol.92, pp. 64-70.
- Urano K., Tachikawa H., Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.2. Adsorption rates and breakthrough curves. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, Vol. 30, No. 8, pp. 1879-1899.
- USDA., Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, 1999, Soil Conservation Service, 2<sup>nd</sup> edition, Washington.

### V

- Vaux S., HausCheymol R., La ruche G., Rabaud C., Rapport Institut de Veille Sanitaire : Surveillance de la consommation et de la résistance aux antibiotiques, 2012, France, nov p. 471- 493. Report No.: 42- 43

### W

- Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Costanzo S.D., The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, Sci. Total Environ, 2009, 407, 2711–2723.
- Weber Jr., W.J., Morris J.C., Sanit J., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers, 1963, 89, 31-38.
- Weber W.J., Vanvliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, 1992, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- Winckler C., Grafe A., StoffeintragdurchTierarzneimittel und pharmakologischwirksameFutterzusatzstoffeunterbesondererBeru" cksichtigung von Tetrazyklinen. UBA-Texte 44/0, 2000, Berlin

### X

- XPP 94-090-1 essai de compressibilité sur matériaux fins quasi saturés avec chargement par paliers, 1997.
- XuJian., Wu Laosheng., Andrew C., Chang, Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils, Chemosphere, 2009, 77,1299–1305.
- Xu W., Zhang G., Zou S., Li X., Liu Y., Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Environ. Pollut.*, 2007, 145, 672–679.

### Y

- Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*, 2003, Wiley.
- Yaron B., Calvet R., Prost R., *Soil pollution: processes and dynamics*, 1996, Springer, Berlin, 313 p.
- Yedla S., Dikshit A.K. *Abatement of Pesticide Pollution: Removal of organochlorine Pesticide from water Environment*, Narosa Publishing House, 2005.
- Yiruhan., Wang Q.-J., Mo C.-H., Li Y.-W., Gao P., Tai Y.-P., et al., Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao, *Environ. Pollu.*, 2010, 158, 2350–2358.