
Soumis le : 13 Novembre 2013
Forme révisée acceptée le : 07 Juin 2014
Email de l'auteur correspondant
haghoualem@yahoo.fr

Nature & Technology

Traitement Biologique d'un Corticoïde. Caractérisation des Paramètres Physico-Chimiques.

Fateh Naitali¹, Hafida Ghoualem².

^{1,2}Laboratoire d'Electro-chimie, Corrosion Métallurgie et Chimie Minérale. Faculté de Chimie USTHB, BP32 El-Alia Bab-Ezzouar.16111, Alger, Algérie

Résumé :

De nombreux travaux scientifiques révèlent la présence de composés pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Les principales sources de ces composés dans les milieux récepteurs sont l'industrie pharmaceutique et les stations d'épuration.

Malgré les nombreuses recherches effectuées, sur la présence et la biodégradation des médicaments dans les stations d'épuration, il manque de nombreuses informations concernant l'effet et le devenir des médicaments dans les eaux usées.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet du traitement biologique par boues activées d'un corticoïde à différentes concentrations sur les ions nitrites et les ions sulfates

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du corticoïde est fonction de sa concentration et commence par le groupement amine. Le corticoïde a un effet direct sur les processus de la nitrification et de la sulfatation.

Mots clés : Boues activées, corticoïde, traitement biologique, ions nitrites, ions sulfates.

Abstract:

Many scientific studies show the presence of pharmaceutical compounds in aquatic environments. The main sources of these compounds in receiving waters are the pharmaceutical industry and sewage treatment plants.

Despite much research on the presence and biodegradation of drugs in wastewater treatment plants, it lacks a lot of information on the effects and fate of drugs in wastewater.

In this work, we investigated the effect of biological treatment using activated a corticosteroid to different concentrations of nitrite ions and sulfate ions sludge

The results show that degradation of the steroid is a function of its concentration and starting with the amine moiety. The steroid has a direct effect on the processes of nitrification and sulfating.

Keywords: Activated sludge, corticosteroids, biological treatment, nitrite ions, sulfate ions

I. Introduction

De nombreuses études réalisées en Afrique [1,2], en Amérique [3,4], en Asie [5,6] et en Europe [7, 8] révèlent la présence de médicaments dans les milieux aquatiques. Il y a environ 4000 médicaments disponibles actuellement [9].

Les principes actifs contenus dans les médicaments font partie de la vie quotidienne, mais seule une partie d'entre eux est métabolisée dans les organismes (êtres humains et animaux), le reste ainsi que les métabolites, sont rejetés dans l'environnement par différentes voies [10].

Le traitement des eaux usées par boues activées est le procédé biologique le plus utilisé en Algérie (75 STEPs avec un débit moyen d'eaux usées épurées égal à 339 531 m³/j [11]). Dans le traitement biologique, les médicaments peuvent subir des transformations biotiques effectuées par les

bactéries et les cultures fongiques présentes dans les stations d'épuration.

L'efficacité du traitement biologique de la pollution organique est directement liée aux processus de la nitrification et de la sulfatation. Les ions sulfates sont les ions les plus abondants trouvés dans l'environnement. L'ion sulfate est produit et rejeté dans beaucoup de processus industriels [12].

Les processus de nitrification et de sulfatation impliquent une activité intense des bactéries autotrophes et constituent une étape importante et sensible au traitement biologique de la matière organique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au cours d'un traitement biologique par boues activées à l'effet d'un corticoïde sur les ions NO₂⁻ et SO₄²⁻. A cet effet nous avons suivi l'évolution du pH, de la conductivité électrique et des ions NO₂⁻ et SO₄²⁻.

II. Matériel et méthodes

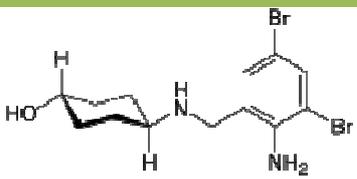
Un pilote d'essai cylindro-conique de 5 litres de volume maximal a été réalisé pour les essais du traitement biologique. Les manipulations ont été effectuées en utilisant un corticoïde ajouté à un mélange composé d'un litre de boue activée et deux litres d'eau distillée. La boue activée a été récupérée de la station d'épuration de Boumerdes. L'apport d'oxygène est assuré par une pompe à air. Six essais ont été réalisés. Les essais ont été effectués sur une période de 6 heures. L'étude a porté sur le suivi des paramètres tels que le pH, la conductivité électrique, les ions nitrites (NO₂⁻) et les ions sulfates (SO₄²⁻).

Le pH et la conductivité électrique ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre de type BASIC20 et d'un conductimètre de type BASIC30.

Les paramètres NO₂⁻ et SO₄²⁻ ont été analysés par UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type JASCO V-630 et réalisés selon les normes AFNOR

Le corticoïde étudié est l'ombroxole, c'est une substance chimique bromée de la famille des cyclohexanols qui possède des propriétés mucolytiques et expectorantes. Il est souvent prescrit dans le cadre du traitement de certaines bronchites, toux et sinusites (Tableau I).

Tableau I : Propriétés chimiques de l'Ombroxole.

Ombroxole	Propriétés chimiques	
	<i>Nom IUPAC</i>	4-[(2-amino-3,5-dibromophényl) méthylamino] cyclohexan-1-ol
	<i>Formule brute</i>	C ₁₃ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O
	<i>Masse molaire</i>	378,103 ± 0,014 g·mol ⁻¹ (C 41,3 %, H 4,8 %, Br 42,27 %, N 7,41 %, O 4,23 %)

III. Résultats et discussion

Les concentrations qui ont été utilisées en corticoïde pour les manipulations ont pour valeur: 15, 25, 50, 100, 150 et 300 mg/L Les résultats d'analyse obtenus au cours du traitement biologique sont portés sur les figures allant de 1 à 7.

Les variations du pH en fonction de temps sont portées sur la figure 1.

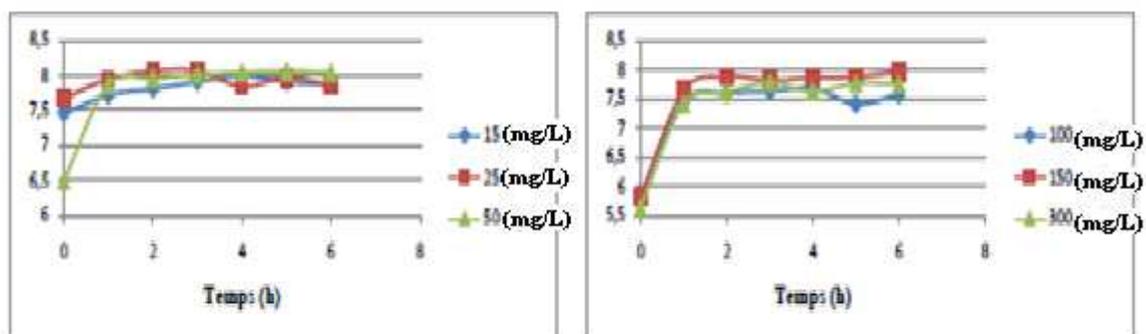


Figure 1 : Variation du pH au cours de temps.

Le pH est compris entre 7.4 et 8.04. Cet intervalle de pH est optimal pour le développement des microorganismes autotrophes.

Les variations de la conductivité électrique sont portées sur la figure 2. Les figures ont la même allure pour les concentrations égales à 15, 50, 100

et 300 mg/L. Pour les deux premières concentrations on remarque une augmentation dès la première heure puis une stabilisation dans la zone allant de 200 à 300 µS/cm pour la dose de 15 mg/L et dans l'intervalle de 550 à 650 µS/cm pour la concentration de 50 mg/L. Quant aux deux autres concentrations l'augmentation est rapide pour la

première heure et elle est lente pour le reste du temps, la valeur maximale est de 114,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la concentration de 100 mg/L et elle atteint la valeur de 172,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la concentration de 300 mg/L.

Pour la concentration de 25 mg /L, la conductivité électrique augmente pendant la première heure puis diminue pour augmenter de nouveau entre la quatrième et la cinquième heure, suivi d'une diminution.

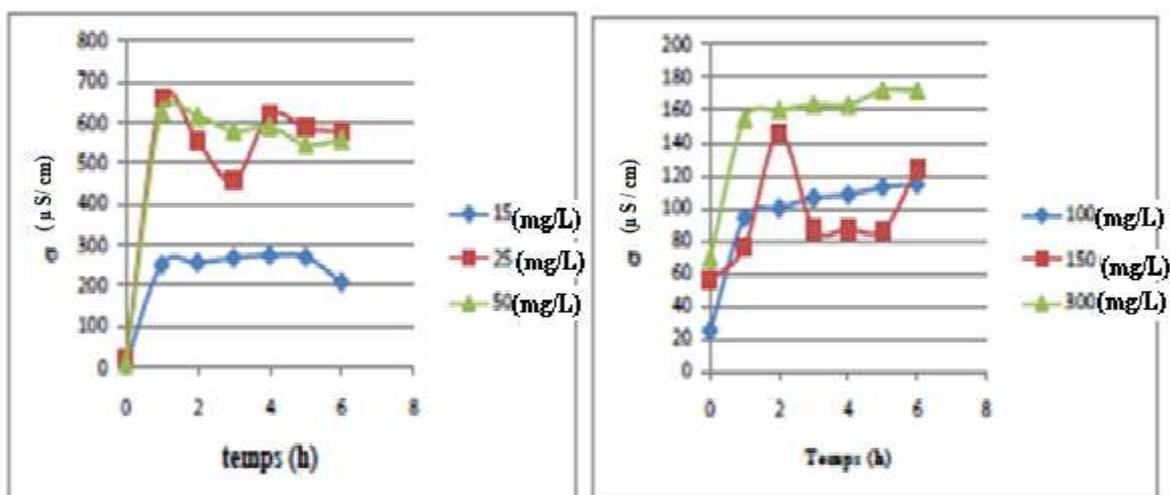


Figure 2 : Variation temporelle de la conductivité électrique

Quant à la concentration de 150 mg /L, la conductivité électrique augmente pendant les deux premières heures suivie d'une diminution, après la cinquième heure une augmentation est remarquée. La diminution de la conductivité s'explique par la tendance des molécules médicamenteuses à former des complexes avec la matière minérale présente dans l'eau brute (c'est un phénomène d'adsorption et/ou d'interaction électrostatique provoquant une diminution des concentrations dans la phase liquide). Par contre l'augmentation de la

conductivité traduit un effet toxique des doses utilisées et des produits de la dégradation sur la biomasse épuratrice qui comporte des agrégats biologiques. Ces agrégats sont des structures microbiennes assez denses, ils résultent de l'accumulation de microorganismes (procaryotes et eucaryotes), des substances polymériques extracellulaires (EPS), de cations multivalents, de fibres organiques, de particules inorganiques, de colloïdes et de constituants solubles [13].

L'évolution des nitrites en fonction du temps est portée sur la figure 3.

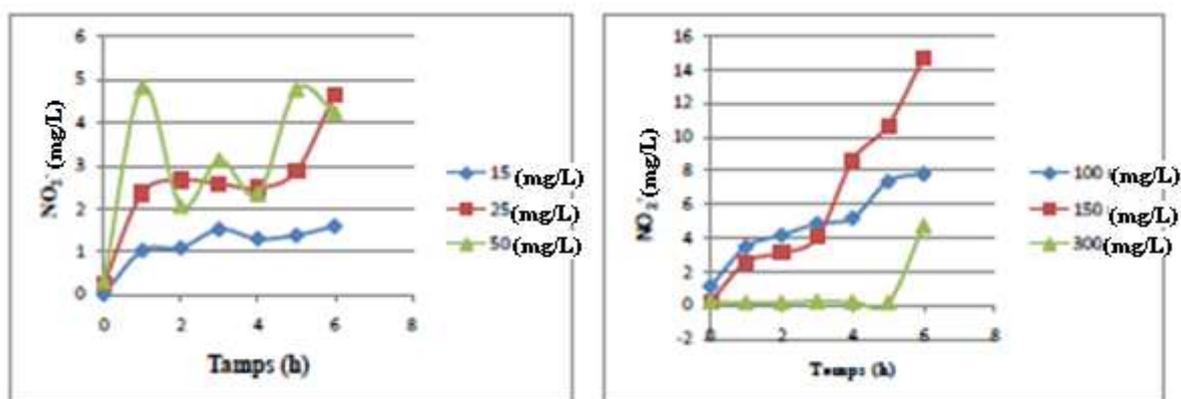


Figure 3: Variation des nitrites au cours du temps.

Ces résultats montrent que la nitrification a eu lieu et que les microorganismes ont utilisé l'azote du médicament utilisé (Ombroxole).

La concentration en nitrites augmente pour les valeurs de 15, 25, 100 et 150 mg/L, elle est très faible pour 300 mg/L durant les cinq premières heures et ce n'est qu'à la sixième heure qu'elle atteint une valeur de 4,71 mg/L. Ce qui explique un effet toxique du corticoïde sur les bactéries nitrifiantes. Huang et al (1995) [14] ont remarqué qu'en présence d'une agression extérieure, les bactéries localisées à l'interface entre la phase liquide et l'agrégat perdent leur activité en premier.

Quant à la concentration de 50 mg/L en corticoïde, la concentration en nitrites augmente pendant la première heure et après on remarque une fluctuation marquée par une diminution suivie d'une augmentation. Ce qui signifie que l'Ombroxole n'est pas directement toxique sur les microorganismes épurateurs. D'après Mah et O'toole[15], pour surmonter les effets néfastes des antibiotiques, la matrice polymérique extracellulaire des bactéries forment une première barrière qui retarde ou limite la pénétration de l'agent antibactérien. L'évolution des sulfates en fonction du temps est portée sur la figure 4.

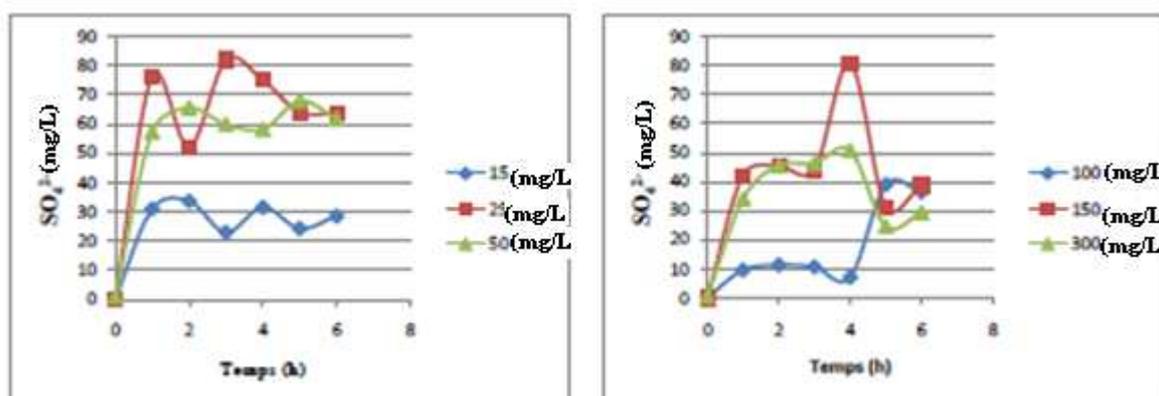


Figure 4: Variations temporelle des sulfates.

La sulfatation a lieu ce qui explique et montre l'effet néfaste de l'Ombroxole sur les

micro-organismes (lyse cellulaire). La source du soufre provient des protéines et des polysaccharides contenus dans les cellules bactériennes.

La valeur maximale des sulfates ne dépasse pas la valeur de 90 mg/L quelque soit la concentration en médicament utilisée.

La concentration en sulfates n'est pas stable au cours du temps pour les concentrations de 15, 25, 50, 150 et 300 mg/L. Quant à la concentration de 100 mg/L en corticoïde, on constate dès la première heure, une augmentation des sulfates qui atteint la valeur de 9,57 mg/L, puis on observe une

stabilisation pendant trois heures pour diminuer de nouveau et atteindre la valeur de 7,06 mg/L puis augmente de nouveau vers 38,93 mg/L à la cinquième heure.

Pour étudier la relation entre la nitrification et la sulfatation ainsi qu'avec le pH et la conductivité électrique on a procédé à l'analyse en 3D de ces paramètres.

La figure suivante présente la variation de la concentration en sulfates en fonction de la concentration en nitrites et en fonction du temps.

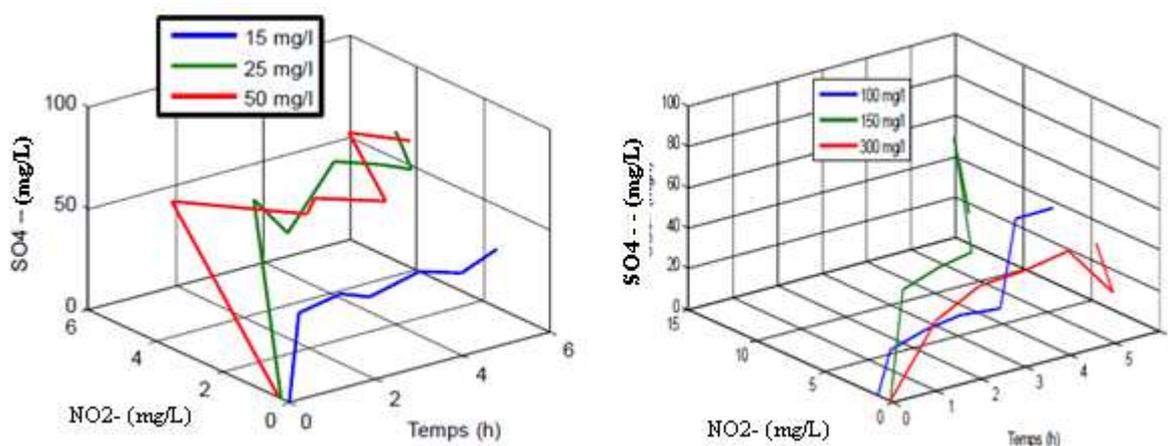


Figure 5 : Variation des sulfates en fonction des nitrites et du temps.

On constate qu'à partir de la deuxième heure, la concentration en sulfates est perturbée pour les concentrations de 15, 25 et 50 mg/L en corticoïde par contre pour les autres concentrations, la perturbation de la concentration en sulfates n'est remarquée qu'après cinq heures de traitement

Dans l'intervalle de 0 à 2 mg/L en nitrites pour une durée de cinq heures, la sulfatation est favorable uniquement pour les concentrations de 15, 100, 150 et 300 mg/L en Ombroxol. Au-delà de cet intervalle et pour les autres concentrations en corticoïde, la

concentration en sulfates n'est pas moindre mais elle n'est pas stable au cours du temps.

Le graphique suivant représente la variation de la concentration en sulfates en fonction de la concentration en nitrites et du pH.

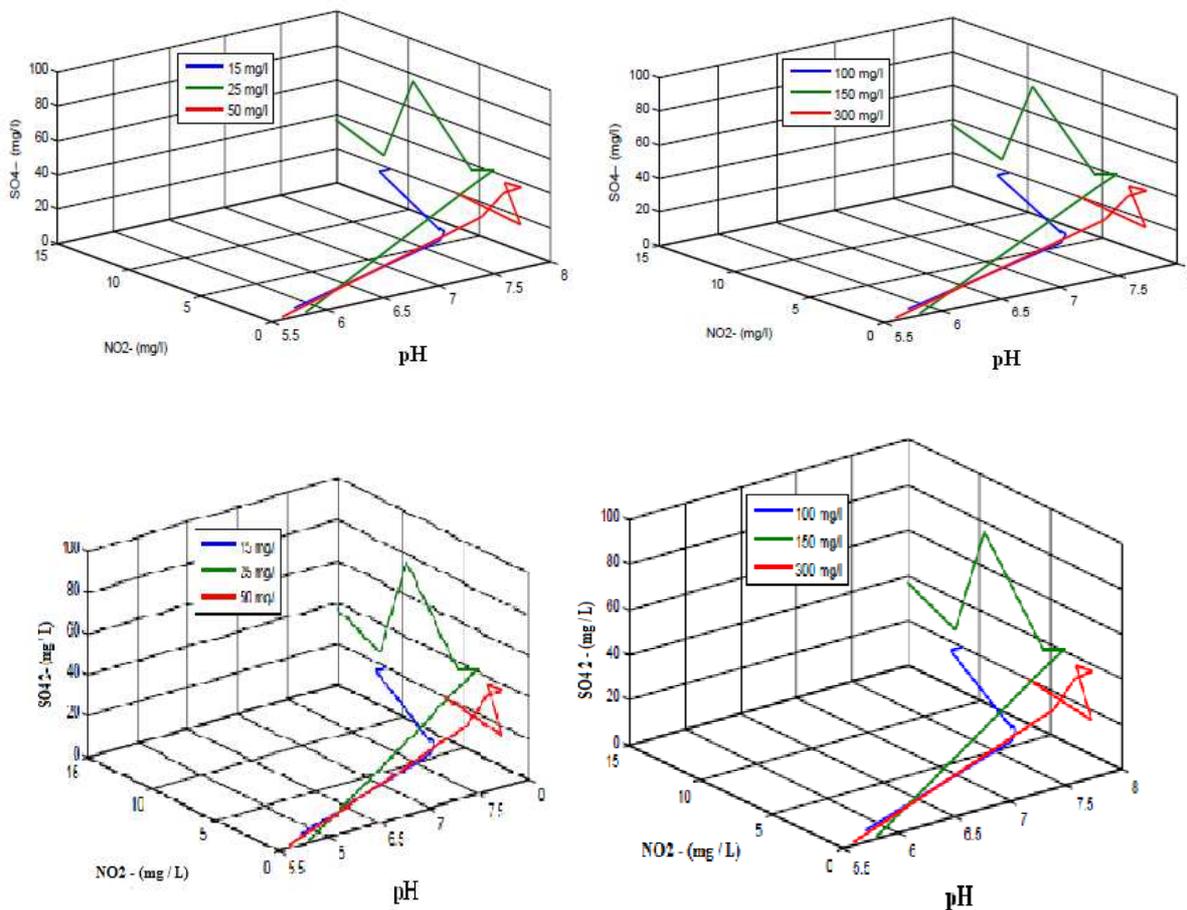


Figure 6 : Variation de la concentration en sulfates en fonction de la concentration en nitrites et du pH.

On remarque que pour toutes les concentrations en médicament, la concentration en sulfates est faible dans les intervalles compris entre 5,5 et 7,5 pour le pH et entre 0 et 5 mg/L pour les nitrites.

La variation de la concentration des sulfates en fonction de la concentration en nitrites et en fonction de la conductivité électrique est portée sur la figure 7.

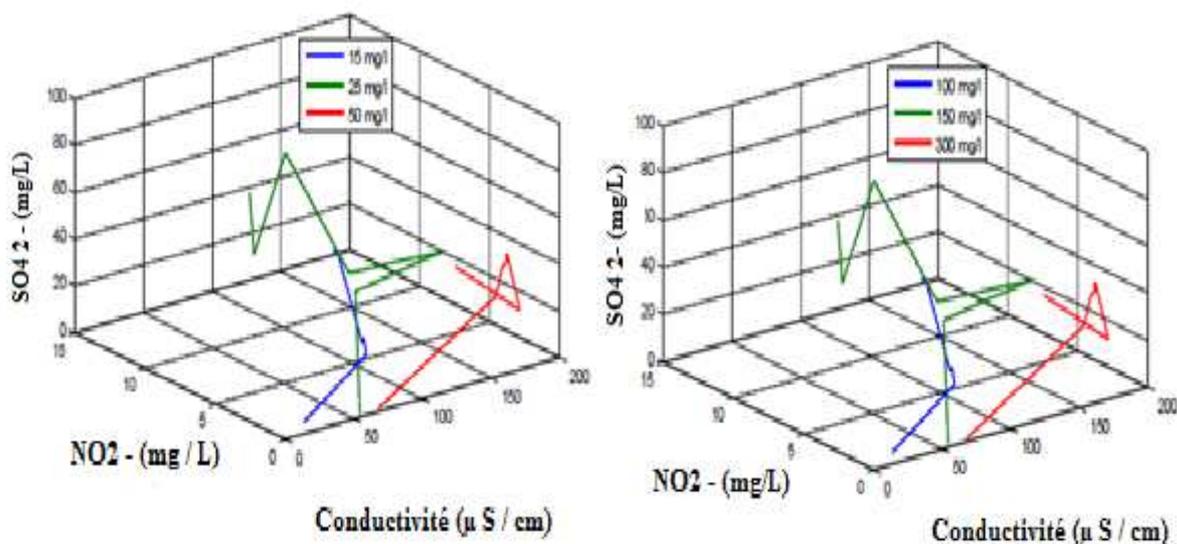


Figure 7 : Variation des ions SO_4^{2-} en fonction des ions NO_2^- et de la conductivité électrique.

On remarque que c'est dans l'intervalle compris entre 50 et 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la conductivité et dans l'intervalle compris entre 5 et 10 mg/L pour les

nitrites que la concentration en sulfates présente des variations multiples.

4. Conclusion

La dégradation de l'ombroxol est fonction de sa concentration. Cette dégradation commence par le groupement amine. L'inhibition de la nitrification et/ou de la sulfatation est causée par les produits de dégradation qui eux même influent sur les paramètres physicochimiques tels que le pH et la conductivité électrique. Les concentrations en nitrites sont parfois très élevées, ce qui pourrait engendrer des effets très négatifs dans l'environnement (les nitrites sont très toxiques et en plus se transforment en nitrosamines qui sont cancérigènes). L'eau traitée contenant des sulfates à des concentrations (90 mg/L), d'où la génération probable de H_2S ou d'odeurs et surtout dans les canalisations et/ou dans les cuves de stockage de cette eau. A cela s'ajoute le risque de réduction des

sulfates en présence de métaux lourds (production de sulfures métalliques) [16] pendant et après traitement, ce qui influe directement sur la qualité d'épuration biologique et sur la qualité des eaux traitées. Ainsi, dans les milieux récepteurs, la réduction des sulfates en ions sulfures par les bactéries sulfato-réductrices est toxique pour ces dernières et pour la plupart des autres bactéries anaérobiques [17]. Dans le traitement biologique la pollution organique est une source d'énergie (donneur d'électrons) tandis que l'oxygène et les composés oxydés, comme les nitrites, les sulfates ou le dioxyde de carbone sont des accepteurs d'électrons. La matière organique (l'ombroxol) est métabolisée.

Références

Revue « Nature & Technologie ». C- Sciences de l'Environnement, n° 12/ Janvier 2015. Pages 07 à 15

- [1] Traore, S. K. Kone, M. Dembele, A. Lafrance, P. Houenou, P. V. (2003) Etude comparative du niveau de résidus de pesticides organochlorés chez trois espèces de poissons du lac de Buyo (sud-ouest de la Côte d'Ivoire) in the environment, *Chemosphere*, 40, 691–699.
- [2] Affian, K. Djagoua, E.V. Kouame, F. K. Gioan, P. Biemi, J. (2002) Etude par télédétection aéroportée d'un environnement lagunaire en zone tropicale : cas de lagune Ebrié en Cote d'Ivoire. CURAT, UFR SSMT, Univ.Cocody, *Télédétection*, Vol.2, n°4, 233-242.
- [3] Kim S.C. et K. Carlson (2006). Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed. *Water Res.*, 40, 2549-2560.
- [4] Martins A.F., T.G. Vasconcelos, D.M. Henriques, C. Da S. Frank, A. König Et K. Kümmerer (2008). Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: A Case Study. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 36, 264-269.
- [5] Nakada N., K. Komori, Y. Suzuki, C. Konishi, I. Houwa Et H. Tanaka (2007). Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, 56(12) 133-140.
- [6] Xu W., G. Zhang, X. Li, S. Zou, P. Li, Z. Hu Et J. Li, (2007). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Res.*, 41, 4526 - 4534.
- [7] Vieno N.M., T. Tuhkanen Et L. Kronberg (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8220-226.
- [8] Kasprzyk-Hordern B, R.M. Dinsdale et A.J. Guwy (2008) The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.*, 42, 3498-3518.
- [9] Jørgensen S.E. et B. Halling-Sørensen (2000). Drugs in the environment, *Chemosphere*, 40, 691–699.
- [10] Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32, 3245-3260.
- [11] <http://www.ona.dz/article/l-ona-en-chiffres.html>.
- [12] Shin H.S, Sae-Eun O. & Chae-Young L., 1997. Influence of sulphur compounds and heavy metals on methanisation of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35(8), 239-245.
- [13] [thèse : these_organ.pdf]
- [14] Huang et als (1995). Nonuniform spatial patterns of respiratory activity within biofilms during disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 2252-2256.
- [15] Mah T-F., O'Toole G. (2001). Mechanism of biofilm resistance to antimicrobial agents. *Trends in microbiology* 9 (1), 34-39
- [16] Utgikar, V.P., Chen, B.-Y., Chaudhary, N., Tabak, H.H., Haines, J.R. et Govind, R. (2001). Acute toxicity of heavy metals to acetate-utilizing mixed cultures of sulfate-reducing bacteria: EC100 and EC50. *Environ Toxicol Chem*, 20, 2662-2669.
- [17] Fauville, A. Mayer, B., Frömmichen, R. Friese, K. et Veizer, J. (2004). Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial sulphate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon: laboratory batch experiments. *Chemical Geology*, 204, 325-344.