

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département :.....  
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم:.....  
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE**

**Spécialité (Option) : Sciences hydrauliques**

**Etude des possibilités d'optimisation du dosage du coagulant en  
présence de quelques acides organiques réfractaires et de sels  
minéraux des eaux naturelles**

Présentée par : **Naima BACHA**

Soutenue publiquement le .....

**Devant le jury composé de :**

Pr. Youcef Leila	Professeur	Présidente	Université de Biskra
Pr. Achour Samia	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. Boudoukha Abderrahmane	Professeur	Examineur	Université de Batna
Pr. Chaffai Hichem	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Pr. Djemili Lakhdar	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Dr. Ounoki Samira	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

## *Remerciements*

Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider de Biskra. J'exprime, en tout premier lieu, ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance envers ma directrice de thèse, Madame **Achour Samia**, Professeur à l'Université de Biskra, pour sa patience, ses avis, ses conversations, son soutien et sa confiance, dont j'ai bénéficiés à tout égard. Elle a su se rendre disponible pour répondre à la moindre de mes incertitudes. Ce travail témoigne de sa confiance et de son soutien dans les moments les plus difficiles. Elle m'a soutenue jusqu'à la dernière minute, accordée une attention que je n'oublierai jamais. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour son encadrement infailible et stimulant, pour ses précieux conseils afin de mener à bien ce mémoire.

J'adresse ma gratitude à Madame **Youcef Leila**, Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Boudoukha Abderrahmane**, Professeur à l'Université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime également mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Chaffai Hichem**, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur **Djemili Lakhdar**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Madame **Ounoki Samira**, Maitre de conférence A à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur **Achour Bachir**, Directeur du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) pour son aide permanente.

Je tiens à remercier également tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

## DEDICACE

*Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux et de fidélité,*

*je dédie ce présent mémoire :*

*A la mémoire des deux êtres les plus précieux et plus chers au monde :*

*Mon PÈRE et ma MÈRE*

*A la mémoire de mon frère ABDELMALEK et ma cousine MALIKA.*

*A mes chers frères.*

*A mes chères sœurs.*

*A tous ceux que j'aime.*

## **RESUME :**

L'objectif de l'étude a été d'améliorer l'élimination de composés organiques acides réfractaires au cours de la coagulation-floculation de différentes eaux en présence de coagulant seul (sulfate d'aluminium) puis en combinaison avec le charbon actif en poudre. Plusieurs structures chimiques ont été considérées parmi les composés réfractaires telles que les substances humiques, des acides aromatiques et des composés pharmaceutiques. Les essais de floculation ont eu pour but d'évaluer l'évolution des dosages optima en sulfate d'aluminium ainsi que les rendements d'élimination des composés organiques choisis en variant différents paramètres réactionnels tels que le dosage du coagulant, les concentrations initiales des composés organiques, le pH et la force ionique du milieu. Les résultats obtenus ont pu mettre en évidence que les lois stœchiométriques (dose optimale de coagulant/ Concentration initiale du composé organique réfractaire) dépendaient non seulement de la structure chimique du composé mais aussi du pH et de la minéralisation des eaux. Les mécanismes prédominants dans le processus d'élimination des acides organiques testés seraient des phénomènes de complexation ou d'échanges de ligands avec les espèces aluminiques insolubles ou solubles.

Les résultats indiquent que l'efficacité du procédé de coagulation-floculation pour l'élimination des composés organiques réfractaires est meilleure en présence de charbon actif en poudre qu'avec le sulfate d'aluminium seul.

**Mots clés :** Composés organiques réfractaires, Coagulation-floculation ; Sulfate d'aluminium ; charbon actif ; lois stœchiométriques ; minéralisation des eaux.

## **ABSTRACT:**

The objective of the study was to improve the removal of organic refractory acid compounds during the coagulation-flocculation of different waters. The tests were carried out in the presence of coagulant alone (aluminium sulphate) and then in combination with the activated carbon powder.

Several chemical structures have been considered among the refractory compounds such as humic substances, aromatic acids and pharmaceutical substances.

The purpose of the flocculation tests was to evaluate the evolution of the optimal aluminium sulfate dosage and the removal efficiencies of the organic compounds selected. For this, various reaction parameters have been varied, such as the coagulant dosage, the initial concentration of the organic compounds, the pH and the ionic strength of the media.

The results obtained have shown that the stoichiometric laws (optimal dose of coagulant / initial concentration of the refractory organic compound) depend not only on the chemical structure of the compound but also on the pH and mineralization of the water.

The predominant mechanisms in the process of removal of the organic acids tested would be phenomena of complexation or ligand exchange with the insoluble or soluble aluminium species.

The results indicate that the effectiveness of the coagulation-flocculation process for removing organic refracting compounds is better in the presence of powdered activated carbon than with aluminium sulphate alone.

**KEY-WORDS:** Organic refractory compounds; coagulation-flocculation; aluminium sulphate; powdered activated carbon; stoichiometric laws; water mineralization.

## ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو تحسين إزالة الملوثات العضوية عن طريق عملية التخرت-التكتل بوجود كبريتات الألمنيوم وحده ثم عن طريق المعالجة المزدوجة التخرت-الإمتزاز باستعمال الفحم المنشط على شكل مسحوق.

المركبات العضوية التي تم اختيارها لهذا الغرض هي مركبات عضوية مقاومة للتهديم البيولوجي ذات الوظيفة الكربوكسيلية و الهيدروكسيلية (حمض الساليسيليك، حمض البيروميليتيك و حمض هيميك) وكذا بعض المواد الصيدلانية مثل (حمض الاسيتيلسليسليليك، الديكلوفيناك والباراسيتامول). عدة تجارب تم تحقيقها بشأن هذه المركبات المذابة في الماء المقطر فقط، ثم في المياه الطبيعية (مياه جوفية). غيرنا عدة عوامل مؤثرة (pH، كمية المختر، المحتوى العضوي و المعدني)، وسمح هذا بفهم أفضل لآليات التفاعل. تمحور استغلال النتائج المتحصل عليها اساسا حول تعيين القوانين الستوكيوميتريية في أوساط المياه المعدنية المختلفة أهم الآليات التي ستكون هي التصاق أو تبادل الشوائب على سطح مواد الألومنيوم الذائبة أو غير الذائبة. وتشير النتائج المتحصل عليها أن كفاءة عملية التخرت-التكتل لازالة الملوثات العضوية تكون اكثر فعالية عند إضافة الكربون المنشط على شكل مسحوق فضلا عن الجانب الاقتصادي للعملية.

**الكلمات المفتاحية:** مركبات عضوية حمضية مقاومة للتهديم البيولوجي; تخرت-تكتل; كبريتات الألمنيوم; الكربون المنشط تحسين; قياس; قوانين ستوكيوميتريية; تمعدن المياه.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

## Première partie : Etude bibliographique

### Chapitre I : Présence dans l'eau et caractéristiques des composés organiques Réfractaires

I.1.Introduction.....	04
I.2. La matière organique dans les eaux naturelles .....	04
I.2.1. Origine de la matière organique dans les eaux naturelles.....	05
I.2.2. Formes et catégories de la matière organique dans les eaux naturelles.....	07
A) Matière Organique Particulaire (MOP).....	07
B) Matière organique dissoute (MOD) .....	07
I.2.2.1. Substances humiques.....	07
I.2.2.2. Substances non humiques.....	12
I.2.3. Composés organiques réfractaires dans les eaux.....	12
I.2.3.1.Définition des composés organiques réfractaires des eaux .....	12
I.2.3.2.Propriétés physico-chimiques des composés organiques réfractaires des eaux.....	13
I.2.3.3.Méthodes d'analyse des composés organiques réfractaires.....	15
I.2.3.4.Transfert des composés organiques réfractaires dans les eaux naturelles .....	16
I.2.3.5.Dégradation de l'état de l'environnement .....	18
I.3.Cas de la pollution des eaux par les résidus pharmaceutiques.....	19
I.3.1.Types de composés pharmaceutiques présents dans les eaux.....	19
I.3.2.Caractéristiques et origines.....	23
I.3.3. Méthodes d'analyse des composés pharmaceutiques .....	25
I.4.Conclusion.....	26

### Chapitre II : Risques toxiques des composés organiques réfractaires et solutions Proposées

II.1. Introduction.....	27
II.2. Concepts et définitions liées à la toxicité des polluants dans l'eau .....	27
II.2.1. Risque toxique .....	28
II.2.1.1.Le risque microbiologique.....	29
II.2.1.2.Le risque chimique .....	29

II.3.Etude des effets des composés toxiques sur la santé et l'environnement.....	30
II.3.1.La biomagnification.....	31
II.3.2.Evaluation de la toxicité.....	31
II.3.3.Toxicité de quelques composés organiques réfractaires .....	33
II.4.Méthodes de prévention et d'élimination de la pollution par les composés organiques réfractaires.....	35
II.4.1.Prévention.....	35
II.4.1.1.Aspect législatif .....	35
II.4.1.2.Epuration des eaux usées.....	38
II.4.2.Traitement des eaux .....	40
II.4.2.1.Oxydation.....	41
II.4.2.2. Clarification.....	41
II.4.2.3.Adsorption.....	43
II.4.2.4. Oxydation avancée.....	43
II.4.2.5. Procédés membranaires.....	44
II.5.Conclusion.....	45

### **CHAPITRE III : Elimination de composés organiques réfractaires par coagulation-floculation**

III.1. Introduction.....	46
III.2.Coagulation-floculation .....	46
III.2.1. Définition.....	46
III.2.2. Mécanisme de la coagulation-floculation.....	48
III.2.3. Réactions d'hydrolyse du coagulant.....	48
III.2.4. Facteurs influençant la coagulation .....	50
III.3 .Effet de la coagulation-floculation sur la M O naturelle (S H, Acides aminés).....	55
III.4. Effet de la coagulation-floculation sur les micropolluants et composé Pharmaceutiques.....	56
III.5. Etude particulière des effets de la coagulation-floculation sur quelques composés pharmaceutiques (choisis).....	59
III.6. Incidences de l'utilisation d'un adsorbant sur la coagulation-floculation des composés organiques réfractaires.....	60
III.7.Conclusion.....	63

## **Deuxième partie : Etude expérimentale**

### **Chapitre I : Procédure expérimentale**

I.1 Introduction.....	64
I. 2. Préparation des réactifs.....	64
I.2.1. Préparation des solutions de composés organiques.....	64
I.2.1.1.Choix des composés organiques.....	64
I.2.1.2. Milieux de dilution.....	66
I.2.1.3. Préparation du coagulant.....	67
I.2.1.4.Charbon actif.....	67
I.3. Méthodes analytiques.....	68
I.3.1. Dosage des composés organiques.....	68
I.3.1.1. Spectrophotométrie.....	68
I.3.1.2. Etalonnage.....	70
I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.....	72
I.4. Description des essais de floculation.....	72
I.5. Description des essais de floculation-adsorption.....	75
I.6. Conclusion.....	75

### **Chapitre II : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en eau distillée**

II.1. Introduction.....	76
II.2. Essais de floculation des composés organiques pour des concentrations et des pH variables	76
II.2.1.Résultats.....	76
II.2.2. Discussion des résultats .....	80
II.2.2.1. Essais de floculation des composés organiques pour un pH=4.....	80
II.2.2.2. Essais de floculation des composés organiques pour un pH= 7.....	87
II.2.2.3. Essais de floculation des composés organiques pour un pH = 9.....	94
II.3. Essais de combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en eau distillée .....	98
II.3.1.Effet de la dose du CAP.....	98
II.3.1.1.Résultats.....	99
II.3.1.2.Discussion des résultats.....	99
II.3.2.Effet du pH sur l'élimination des composés testés.....	101
II.3.2.2.Discussion des résultats.....	102
II. 4. Conclusion.....	103

## **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

III.1.Introduction.....	105
III. 2. Floculation des composés organiques en eaux souterraines	105
III.2.1. Résultats .....	105
III.2.2. Discussion des résultats .....	108
III.3. Essais de combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en eaux minéralisées.....	121
III.3. 1.Résultats.....	121
III.3.2.Discussion des résultats.....	123
III.4. Conclusion.....	127
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>129</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>136</b>

## LISTE DES FIGURES

Titre de la figure	page
<b>Figure 1</b> : Schéma du cycle de la matière organique et des transferts de carbone (Harvey, 2006).	6
<b>Figure 2</b> : Modèle de structure d'acide fulvique (Schnitzer et Khan, 1972).	10
<b>Figure 3</b> : Modèle de structure d'acide humique (Christman et Ghassemi, 1966).	11
<b>Figure 4</b> : Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques (Soufan , 2011)	24
<b>Figure 5</b> : Cadre comprenant les 4 étapes de l'évaluation des risques environnementaux, suivi des 4 étapes de la gestion des risques. (Rivera, 2012).	32
<b>Figure 6</b> : Différents pollutions et traitements adaptés (Zaviska, 2011)	39
<b>Figure 7</b> : Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface. (Desjardins, 1997).	40
<b>Figure 8</b> : Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux.	47
<b>Figure 9</b> : Coagulation –Floculation (Hernandez de Leon, 2006)	48
<b>Figure 10</b> : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (Degremont, 2005)	50
<b>Figure 11</b> : Courbes d'étalonnage de l' <b>acide humique</b> en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=254\text{nm}$ )	69
<b>Figure 12</b> : Courbes d'étalonnage de l' <b>acide pyroméllitique</b> en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=220\text{ nm}$ )	69
<b>Figure 13</b> : Courbes d'étalonnage de l' <b>acide Salicylique</b> en eau distillée et minéralisées ( $\lambda=295\text{nm}$ )	70
<b>Figure 14</b> : Courbes d'étalonnage de l' <b>acide a acétylsalicylique</b> en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=210\text{nm}$ )	70
<b>Figure 15</b> : Courbes d'étalonnage de <b>Diclofénac</b> en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=276\text{nm}$ )	71
<b>Figure 16</b> : Courbes d'étalonnage de <b>Paracétamol</b> en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=245\text{nm}$ )	71
<b>Figure 17</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en <b>acides humiques</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	77
<b>Figure 18</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en <b>acide pyroméllitique</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	77
<b>Figure 19</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en <b>acide salicylique</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	78
<b>Figure 20</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en <b>acide acétylsalicylique</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9).	78
<b>Figure 21</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en <b>Diclofénac</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	79

<b>Figure 22</b> : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide <b>paracétamol</b> en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)	79
<b>Figure 23</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique à pH =4 en eau distillée.	81
<b>Figure 24</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol ; à pH = 4 en eau distillée.	84
<b>Figure 25</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=7).	88
<b>Figure 26</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales En Acide pyroméllitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol ; pH=7 en eau distillée.	93
<b>Figure 27</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=9).	96
<b>Figure 28</b> : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol. pH=9 en eau distillée.	97
<b>Figure 29</b> : Elimination de l'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofenac et paracétamol (5mg/l) en fonction du CAP combiné à des doses différentes en sulfate d'aluminium (pH= 7).	99
<b>Figure 30</b> : Effet du pH sur l'élimination de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofénac et le paracétamol (5mg/l) dans l'essai de combinaison sulfate d'aluminium/CAP combinaison sulfate d'aluminium/CAP	101
<b>Figure 31</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acide Humique en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	105
<b>Figure 32</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'acide pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	106
<b>Figure 33</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d' <b>acide salicylique</b> en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	106
<b>Figure 34</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d' <b>acide acétylsalicylique</b> en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	107
<b>Figure 35</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations de <b>Diclofénac</b> en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	107
<b>Figure 36</b> : Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations de <b>Paracétamol</b> en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.	108

<b>Figure 37 :</b> Mise en évidence de lois stœchiométriques pour l'acide pyroméllitique et l'acide humique dans les différentes eaux minéralisées testées	114
<b>Figure 38:</b> Mise en évidence de lois stœchiométriques pour l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol dans les différentes eaux minéralisées testées	114
<b>Figure39 :</b> Evolution du TAC (Eau. Camping) au cours de la floculation des composés organiques (5mg/l)	117
<b>Figure 40 :</b> Evolution du pH (Eau. Camping) au cours de la floculation des composés organiques réfractaires (5mg/l)	117
<b>Figure 41 :</b> Evolution du TAC et du pH (Eau jardin ben Nacer) au cours de la floculation des acides pyroméllitique et humique ( $C_0= 5\text{mg/l}$ )	118
<b>Figure 42 :</b> Elimination des composés choisis (5mg/) en fonction du charbon actif en poudre combiné à une dose fixe de sulfate d'aluminium (dose optimale mg/l) dans les eaux minéralisées	123

## LISTE DES TABLEAUX

Titre du tableau	page
<b>Tableau 1</b> : Composition élémentaire des substances humiques en % (Stevenson, 1982)	9
<b>Tableau 2</b> : Classe de polluants émergents (Barcelo, 2003)	16
<b>Tableau 3</b> : Niveaux de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l).	21
<b>Tableau 4</b> : Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration. (dans Fent et al., 2006).	22
<b>Tableau 5</b> : Structure chimique des composés organiques étudiés.	65
<b>Tableau 6</b> : Caractéristiques des substances humiques étudiées (Achour, 2001)	66
<b>Tableau 7</b> : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution.	67
<b>Tableau 8</b> : Caractéristiques du charbon actif en poudre	67
<b>Tableau 9</b> : Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance des composés organiques testés	68
<b>Tableau 10</b> : Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution	74
<b>Tableau 11</b> : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des Essais de floculation de l'acide humique à pH = 4 en eau distillée.	80
<b>Tableau 12</b> : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH =4 en eau distillée.	83
<b>Tableau 13</b> : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le Diclofenac et le Paracétamol à pH =4 en eau distillée.	84
<b>Tableau 14</b> : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique à pH = 7 en eau distillée.	87
<b>Tableau 15</b> : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 7 en eau distillée.	90

<b>Tableau 16 :</b> Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le Diclofenac et Paracétamol à pH = 7 en eau distillée.	90
<b>Tableau 17 :</b> Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium Pour différents teneurs en acide gallique et pyrogallol (Rezeg ,2004)	92
<b>Tableau 18 :</b> Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide humique et l'acide pyroméllitique à pH = 9 en eau distillée	95
<b>Tableau 19 :</b> Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol. à pH = 9 en eau distillée.	95
<b>Tableau 20 :</b> Récapitulatif des résultats d'élimination des composés organiques réfractaires choisis (5mg/l) par le coagulant seul et par le SA+CAP	100
<b>Tableau 21 :</b> Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour l'acide humique et l'acide pyroméllitique (5mg/l)	110
<b>Tableau 22:</b> Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour L'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (5mg/l)	111
<b>Tableau 23 :</b> Lois stœchiométrique pour les différentes eaux testées	113
<b>Tableau 24 :</b> Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (E.Camping) en absence de coagulant	119
<b>Tableau 25 :</b> Rendements d'élimination à doses optima de L'acide salicylique (5mg/l) par floculation- adsorption dans des milieux de minéralisation variable	124
<b>Tableau 26:</b> Rendements d'élimination à doses optima de l'acide acétylsalicylique (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable	125
<b>Tableau 27 :</b> Rendements d'élimination à doses optima de diclofenac (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable	125
<b>Tableau 28 :</b> Rendements d'élimination à doses optima de paracétamol (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable	126

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AINS</b>	Anti-inflammatoires Non Stéroïdiens
<b>AH</b>	Acide humique
<b>AF</b>	Acide fulvique
<b>CPG</b>	Chromatographie en Phase Gazeuse
<b>COD</b>	Carbone Organique Dissous
<b>COT</b>	Carbone Organique Total
<b>COP</b>	Carbone organique particulaire
<b>CODB</b>	Carbone organique dissous biodégradable
<b>Coag</b>	Coagulant
<b>CAP</b>	Charbon actif en poudre
<b>CE50</b>	Concentration efficace inhibant un processus chez 50% de la population
<b>CL50</b>	Concentration létale moyenne entraînant de 50% de la population
<b>DBO5</b>	Demande Biologique en Oxygène
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DDT</b>	Dichlorodiphényltrichloroéthane
<b>EDTA</b>	Ethylènediaminetétraacétique
<b>ERE</b>	Evaluation des risques environnementaux
<b>GC-MS</b>	Gaschromatography-Mass spectroscopy
<b>HPLC</b>	Haute Performance de Chromatographie en Phase Liquide
<b>HCB</b>	Hexachlorobenzène
<b>HAP</b>	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<b>LOEC</b>	Lowest Observed Effect Concentration, plus petite concentration n'ayant pas entraîné d'effet observable.
<b>MES</b>	Matière en suspension
<b>MON</b>	Matière organique naturelle
<b>OH°</b>	Radical hydroxyle
<b>PE</b>	perturbateur endocrinien
<b>PPSP</b>	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation Avancés
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>pH<sub>i</sub></b>	pH au point isoélectrique
<b>pK<sub>a</sub></b>	pH de la fonction acide
<b>pK<sub>b</sub></b>	pH de la fonction amine
<b>POPs</b>	Produits organiques persistants
<b>PCB</b>	Polychlorobiphényles
<b>STEP</b>	Station d'Épuration
<b>SH</b>	Substances humiques
<b>SA</b>	Sulfate d'aluminium
<b>THM</b>	Trihalométhanes
<b>UV</b>	Ultra-violet

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction générale

---

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Cependant, la diminution de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXIème siècle.

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agroindustrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre.

La qualité de l'eau dans les milieux naturels, et par suite l'approvisionnement en eau potable est une des grandes problématiques de nos sociétés industrialisées. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économiques et politique majeur incitant les autorités à trouver de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement des eaux afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels.

Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains (Khemis et al, 2005). L'activité humaine produit de nombreux composés organiques qui sont rejetés dans l'environnement par l'intermédiaire des eaux usées. Une grande variété de contaminants sont aussi présents dans les rejets des usines de traitement des eaux usées, et peuvent avoir un impact sur la faune et les humains en raison de leur effet biologique, en particulier sur les systèmes hormonaux. La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique, avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes, la disparition d'habitats et la perte de biodiversité, que pour la santé humaine.

Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres POP, polluants organiques persistants, les produits pharmaceutiques sont maintenant ciblés : « la contamination des eaux et des sols par des résidus pharmaceutiques constitue une préoccupation environnementale émergente. L'évaluation et la maîtrise du risque que présentent les médicaments pour ou via le milieu aquatique devraient tenir suffisamment compte des objectifs de l'Union en matière d'environnement ».

A l'heure actuelle, la coagulation-floculation peut-être considérée comme un procédé efficace pour l'élimination de divers polluants minéraux et organiques des eaux naturelles. Lorsqu'il s'agit de la matière organique, son élimination s'avère souvent complexe du fait de la variabilité des

# Introduction générale

---

structures chimiques et des dimensions des composés. Ainsi, les macromolécules du type humique peuvent être éliminées des eaux avec de bons rendements (Bacha et Achour ,2013). Par ailleurs, ce procédé génère des résultats limités pour les composés organiques de faibles dimensions, à l'état dissous dans l'eau (Rezeg et Achour, 2005 ; Hecini et Achour ,2008). Après traitement au sulfate d'aluminium seul, il subsiste alors une fraction importante de composés organiques dissous. L'optimisation de la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques (Christian et al ,2000). Différentes techniques de traitement peuvent être envisagées pour améliorer l'élimination de ce type de substances. Parmi elles l'adsorption sur divers matériaux apparaît comme un procédé de choix pour la rétention de la fraction du carbone organique des eaux qui n'a pas pu être éliminée par le procédé de coagulation-floculation .Le charbon actif en poudre ou en grains est ainsi universellement connu pour son aptitude à adsorber un grand nombre de polluants minéraux ou organiques .Divers travaux ont par ailleurs mis en exergue sa capacité à fixer les composés organiques aussi bien à faible qu'à fort poids moléculaire selon la structure du charbon actif utilisé(Le Cloirec,1985).

Dans le présent travail, notre objectif est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels sur le dosage stœchiométrique coagulant/ Matière organique aquatique réfractaire au cours de l'élimination de cette matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et d'observer l'incidence d'un traitement combiné coagulation floculation/adsorption sur l'élimination des composés organiques réfractaires d'eaux de minéralisation variable. A partir des résultats obtenus, il s'agit, en particulier, de tenter d'extraire des facteurs explicatifs de la mise en évidence des lois stœchiométriques dans les eaux naturelles lorsque les molécules testées sont des substances humiques (acide humique commercial) ainsi que des **Composés aromatiques simples** susceptibles d'être des monomères des structures de substances humiques représentés par l'**acide pyroméllitique**, l'**acide salicylique** et trois médicaments représentés par l'**acide acétylsalicylique** (connu par aspégic 500mg) , le **paracétamol** (100 mg) et le **diclofenac** ( Diclofénac sodium 50 mg). Nous nous sommes également intéressés à ces composés du fait qu'ils sont réfractaires émergents. Le coagulant employé est le sulfate d'aluminium par contre le matériau adsorbant testé est le charbon actif en poudre.

Notre étude est structurée en deux grandes parties :

\* La première partie concerne une synthèse bibliographique qui se compose de trois chapitres. Le premier chapitre portera sur la description des composés organiques réfractaires en présentant les différentes caractéristiques physicochimiques. Le deuxième chapitre portera

# Introduction générale

---

sur les risques toxiques des composés organiques réfractaires et solutions proposées ainsi qu'il consiste à montrer l'incidence des étapes de clarification et leur combinaison sur l'évolution des composés organiques réfractaires. Des généralités sur les procédés de coagulation floculation et de l'adsorption ainsi que leur effet sur les composés organiques réfractaires seront démontrés. L'action de différentes étapes de traitement sur les composés organiques réfractaires, notamment la coagulation-floculation et la combinaison coagulation-adsorption, sera abordée au cours du troisième chapitre qui comportera également un rappel sur les sous produits d'oxydation.

\* La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle sera présentée en trois chapitres. Nous décrivons dans le premier chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude. Dans le chapitre suivant, nous montrons l'effet du sulfate d'aluminium seul sur l'élimination des composés organiques réfractaires choisis et l'effet de la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif en poudre. nous présentons les résultats obtenus ainsi que la discussion des essais de jar-test ayant porté sur l'optimisation de la dose de coagulant et de charbon actif, la concentration initiale en composés organiques et le pH des solutions en eau distillée. Sur le plan fondamental, des hypothèses sur les mécanismes d'élimination seront aussi proposées. Le dernier chapitre examine des différents paramètres qui peuvent intervenir lors de la coagulation-floculation .Il s'agit surtout de mettre en évidence les effets combinés du sulfate d'aluminium et charbon actif en poudre sur l'élimination des composés choisis. Les résultats des essais de coagulation-floculation des composés réfractaires choisis dissous dans des milieux naturellement minéralisés (eaux de forages de la région de Biskra). Ainsi qu'à ceux de floculation/adsorption par le sulfate d'aluminium en présence de du charbon actif en poudre pour l'élimination des composés organiques réfractaires.

L'exploitation des résultats obtenus sera axée sur la détermination de lois stœchiométriques coagulant/composé organique réfractaire.

# **1<sup>ère</sup> PARTIE**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# **CHAPITRE I**

**PRESENCE DANS L'EAU ET  
CARACTERISTIQUES DES  
COMPOSES ORGANIQUES  
REFRACTAIRES**

# CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

## I.1. INTRODUCTION

Les eaux naturelles contiennent de nombreuses substances et à des concentrations diverses, à l'état de suspension ou dissous. Les eaux de surface est un milieu très complexe contenant des matières minérales et organiques (MO) d'origines très variées. L'expression de Matière Organique (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème. Les matières dissoutes et colloïdales constituent à elles seules 60 à 80% de la charge organique d'une eau : à coté des argiles et des hydroxydes métalliques, on trouve des acides humiques, fulviques, lignosulfoniques (Hama et Handa, 1983). Cette composition de l'eau que nous venons de décrire brièvement n'est pas stable mais varie qualitativement et quantitativement dans l'espace et dans le temps.

Au cours de ce premier chapitre, nous décrirons quelques notions sur la matière organique naturelle. Nous présentons également son origine, formes, caractéristiques et sa présence dans les eaux de surface comme nous passerons en revue les principaux problèmes dus à la présence de cette pollution.

## I.2. La matière organique dans les eaux naturelles

La matière organique est un terme générique qui ne correspond pas à un constituant particulier mais comprend plutôt une multitude de molécules d'origine organique. La matière organique des eaux superficielles englobe les cellules vivantes ou mortes, animales ou végétales et toutes les molécules résultant de la décomposition de ces cellules. Il faut y ajouter les molécules organiques de synthèse dont font partie les produits pharmaceutiques et les métabolites associés. C'est la fraction microscopique de cette matière organique qui est problématique pour les producteurs d'eau potable, les grosses particules organiques étant relativement facilement filtrées ou décantées lors du traitement dans les stations.

La matière organique, présente naturellement dans les eaux mais dont les teneurs pourraient varier suivant les activités anthropiques, pose des problèmes réels pour le traitement et la mise à disposition d'eau potable. La matière organique est problématique pour plusieurs raisons (Cemagref, 2004) :

- diminution du volume utile des retenues pour l'alimentation en eau potable par sédimentation biogène (des diminutions pouvant aller jusqu'à 50 % ont été enregistrées) ;

## **CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

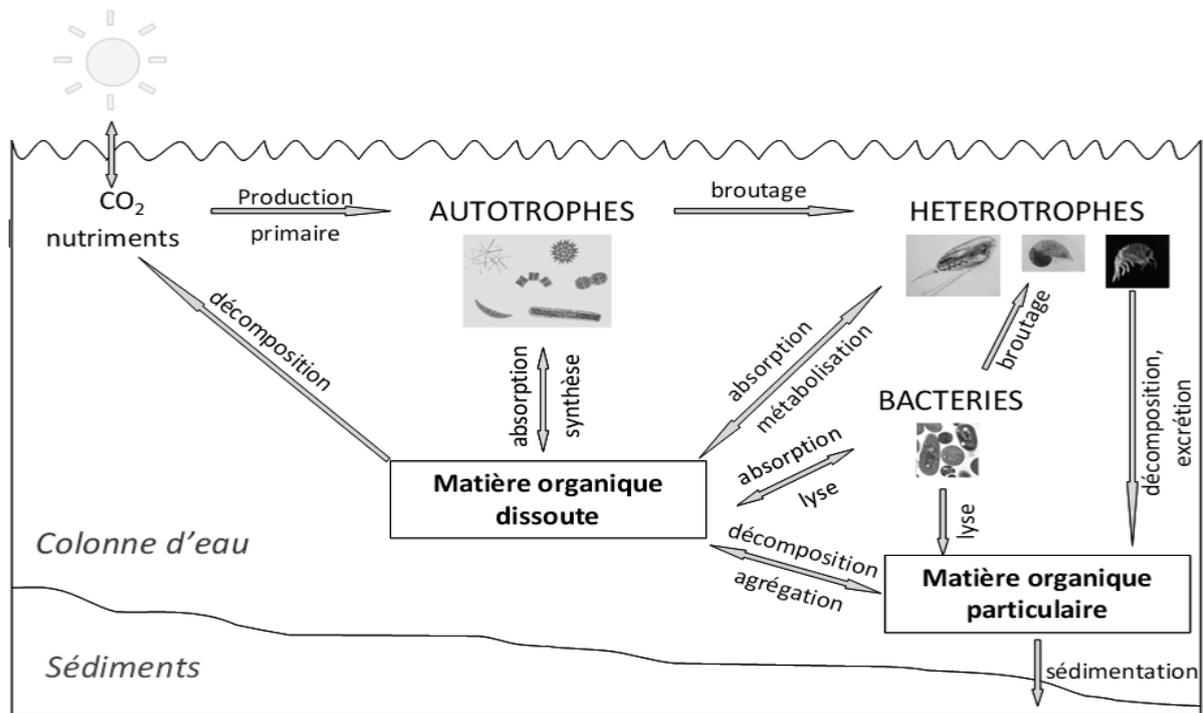
---

- modification du transfert de micropolluants : les matières organiques pouvant adsorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques ;
- les matières organiques peuvent être associées à la présence d'espèces planctoniques dont certaines produisent des toxines ;
- la présence de fortes teneurs en matières organiques implique un dispositif plus conséquent et donc plus coûteux en structures et en réactifs lors du traitement, ce qui génère des quantités importantes de boues;
- dans les eaux distribuées, les matières organiques favorisent la formation de trihalométhanes (T.H.M.) de toxicité reconnue ;
- la matière organique est souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur ;
- enfin, les matières organiques servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution.

### **I.2.1. Origine de la matière organique dans les eaux naturelles**

La Matière Organique (MO) est une composante ubiquiste des milieux terrestres (sols, Sédiments (Mac Carty, 2001), aquatiques (eaux de surface (Violleau, 1999) et eaux souterraines (Artinger et al., 2000) et anthropiques (stations d'épuration (Imai et al., 2002), décharges (Kang et al., 2002)), mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement. La matière organique subit sans cesse des cycles de synthèse biologique, métabolisation et décomposition. Dans l'environnement aquatique, la matière organique est majoritairement synthétisée par le phytoplancton puis utilisée comme nutriments par d'autres espèces qui peuvent la métaboliser puis l'excréter sous une autre forme (Figure 1). Dans les eaux profondes ou plus généralement dans les zones aphotiques, la production par les bactéries devient majoritaire (Duursma et Dawson, 1981). Une troisième zone de production de la matière organique dans les eaux naturelles est l'interface eau-sédiment où elle subit des transformations biologiques ou chimiques lentes (Duursma et Dawson, 1981). La matière organique est également émise par dégradation des organismes animaux ou végétaux, que ce soit dans les milieux aquatiques ou terrestres. La matière organique fraîchement produite par la matière vivante (phytoplancton, bactéries, micro-organismes...) est généralement appelée matière organique récente en opposition à la matière organique plus humifiée (ancienne) issue de multiples étapes de dégradation de cette matière organique.

# CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES



**Figure 1:** Schéma du cycle de la matière organique et des transferts de carbone (Harvey, 2006).

La richesse de cette répartition souligne les multiples possibilités de cette matrice organique à réagir ainsi que les nombreux mécanismes la régissant. Cependant, toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des microorganismes. Les mêmes processus majeurs contrôlent son évolution suivant des réactions aéro/anaérobies biologiques, physiques ou chimiques qui induisent des transformations, des dégradations ou des agglomérations.

La matière organique peut être classifiée en deux catégories selon sa provenance : la matière organique allochtone et autochtone. **La matière organique autochtone** est produite par la faune et la flore aquatique et s'identifie principalement aux produits de la photosynthèse des organismes vivants (macro et micro-algues, autres microorganismes aquatiques), les molécules issues directement de leurs métabolismes, ainsi que la matière organique « morte » provenant de la dégradation des végétaux par les organismes aquatiques vivants. **La matière organique allochtone** s'identifie surtout aux produits naturels, feuillage, herbes et poussières apportées par le vent, la pluie, la neige et les ruisseaux, aussi aux effluents industriels, agricoles et domestiques (Wu, 1980). Généralement, le rapport carbone-azote permet de

## **CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

---

différencier les substances allochtones des substances autochtones. Un rapport C/N d'environ 50:1 est typique pour les substances allochtones tandis qu'un rapport de 12:1 est plus représentatif des substances autochtones (Wetzel, 1983).

### **I.2.2. Formes et catégories de la matière organique dans les eaux naturelles**

La matière organique des eaux naturelles revêt une multitude de formes physiques. Celles-ci peuvent être distinguées, arbitrairement, en fraction dissoute et particulaire par un processus de filtration utilisant des filtres de porosité standard de 0.45  $\mu\text{m}$  (Thurman, 1985).

#### **A) Matière Organique Particulaire (MOP) :**

Il s'agit de composés organiques dont la taille est supérieure aux seuils de coupure standards à 0.45  $\mu\text{m}$ . Les divisions les plus couramment utilisées dans cette fraction sont :

- la MOP grossière qui correspond aux débris de grande taille (jusqu'à 1 mm) ;
- la MOP fine qui correspond aux débris de 1 mm jusqu'à 53  $\mu\text{m}$  ; et celle très fine, de 53  $\mu\text{m}$  jusqu'à 0.45  $\mu\text{m}$ .

La MOP est issue des litières végétales, et comprend aussi des débris d'algues, d'invertébrés aquatiques et de débris issus du complexe argilo humique des sols (Cotimda Cunha, 2000).

#### **B) Matière organique dissoute (MOD) :**

C'est la fraction qui traverse le filtre et qui peut être encore subdivisée en matière soluble et colloïdale, bien que la limite entre ces deux catégories soit difficile à établir. Les colloïdes sont constitués le plus souvent par des molécules regroupant les acides humiques, les complexes organo-métalliques, les complexes minéral-matière organiques et quelque bactéries et virus. La taille des colloïdes peut varier de 0.45  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1 nanomètre (Cotimda Cunha, 2000).

La MOD représente souvent plus de 90% du Carbone Organique Total des milieux aquatiques. Une partie (30% à 50%) de la MOD est constituée par des molécules très complexes et hétérogènes, appelées également substances humiques.

Le reste étant des hydrocarbures, acides aminés, lipides et sucres, sécrétions animales ou végétales, virus, etc. (Thurman, 1985). L'ensemble complexe des molécules organiques aux propriétés et nature variables, peut être groupé, en deux classes.

##### **I.2.2.1. Substances humiques**

Les substances humiques sont des composés organiques naturels de type macromoléculaire. Elles représentent la fraction la plus importante des eaux naturelles, soit 40

## **CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

---

à 60% de carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux très colorées (Thurman, 1985). Elles constituent un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes, caractérisées par un haut poids moléculaire et une couleur allant du jaune au noir. L'origine de ces substances résulte essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux suivant des mécanismes lents et complexes (Mac Carthy et al., 1990).

### **a) Caractérisation**

Les substances humiques, composés organiques naturels macromoléculaires issus de la polymérisation de composés liés aux processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux, représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (Thurman, 1985).

Les substances humiques sont alors définies comme la fraction organique qui s'adsorbe sur la résine XAD à pH acide, les acides organiques non retenus sont appelés acides hydrophiles (Leenher, 1981).

D'après une étude réalisée sur plusieurs eaux de surface algériennes, les teneurs en ces substances sont évaluées entre 6,3 et 12,3 mg/l. Ces valeurs représentent 60 à 90 % du COT relatif à ces eaux (Achour et Moussaoui, 1993).

### **b) Propriétés chimiques et structures**

Les substances humiques dans les eaux naturelles sont des macromolécules chargées négativement (Kim et al., 1989). Elles sont divisées arbitrairement en deux entités : Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH = 1) et les acides fulviques solubles à pH acide (Thurman et Malcolm, 1981). Les acides fulviques représentent toujours la fraction la plus importante (Thurman, 1985).

Les masses moléculaires apparentes des substances humiques déduites des procédés d'ultrafiltration et de perméation sur gel sont généralement inférieures à 10 000 Daltons (Gjessing et Lee, 1967 ; Aiken, 1984). Par diffraction aux rayons X, Thurman et Malcolm (1983) ont montré que la masse moléculaire des acides fulviques (500 à 2 000 Daltons) est généralement plus faible que celle des acides humiques (2 000 à 5 000 Daltons).

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est fonction du milieu aquatique mais aussi des saisons (Visser, 1983). Selon (Stevenson, 1982), la composition élémentaire des acides humiques et fulviques est reprise dans le tableau 1.

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

**Tableau 1** : Composition élémentaire des substances humiques en % (Stevenson, 1982).

Elément	C	O	H	N	S
acides fulviques	40-50	44-50	4-6	<1-3	0-2
acides humiques	50-60	30-35	4-6	2-6	0-2

L'oxygène, principal élément après le carbone est intégré le plus souvent au sein de groupements carboxyles (4 à 6,8 mg/g SH) carbonyles et hydroxyles (0,7 à 3,8 meq OH alcools et composés phénoliques/g SH) (Oliver et Thurman, 1983 ; Thurman, 1985) ; groupements qui conditionnent les propriétés chimiques des matières humiques. Les substances humiques incluent dans leur structure des sites aliphatiques et aromatiques. La partie aliphatique, majoritaire, reste très mal caractérisée. Elle engloberait vraisemblablement des composés comme des protéines, des acides aminés, des sucres (Thurman, 1985 ; Bruchet, 1985).

Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30 % du carbone organique (Thurman, 1985). Ils sont représentés par des noyaux aromatiques simples (substitués par des chaînes alkyles et des groupements carboxyles, cétones et hydroxyles) et des structures polycycliques (polyaromatiques et composés de type furanne et pyridine) (Liao et al., 1982) La nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère poly-électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques (Schnitzer et Khan, 1978) et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales.

L'hétérogénéité des structures humiques présente un grand obstacle à la détermination de leur structure chimique exacte ainsi qu'à celle du processus de leur formation (Hayes et al., 1989). Les matières humiques se composent d'une très large variété de noyaux aromatiques reliés par des groupements fonctionnels à caractère acide ou par des chaînes périphériques aliphatiques

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

(saccharides, peptides...) et regroupés dans des arrangements moléculaires différents pour former les édifices des substances humiques (Duchaufour, 1991 ; Jarde et al., 2003).

Les substances humiques sont subdivisées généralement en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques :

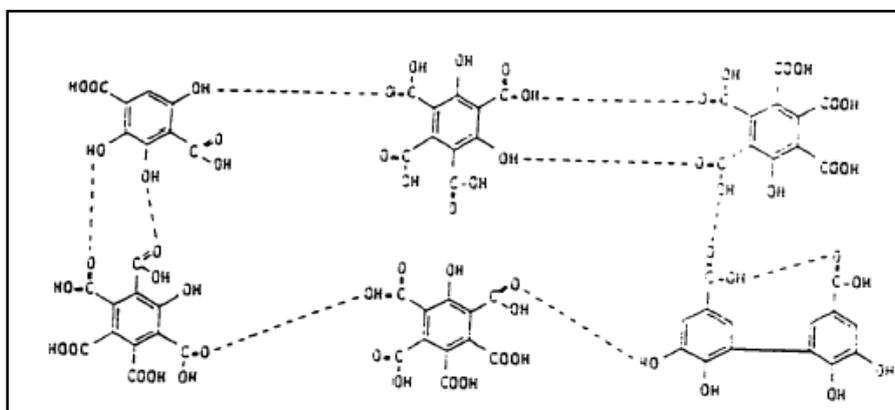
- L'humine : insoluble dans l'eau quelque soit le pH. Elle correspond à la partie non extractible de la fraction humifiée (Duchaufour, 1991) et se compose de macrostructures organiques très grandes et très complexes, intimement liées à la fraction minérale ( Almendros et al.,1996).
- Les acides fulviques : solubles dans l'eau quelque soit le pH (acide, neutre et alcalin)

Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène présent sous forme de groupes carboxyliques libres est très abondant (Figure 2). Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides (Duchaufour, 1991 ; Gonzalez-vila et al., 2001).

Les acides humiques : ils précipitent à partir d'un pH inférieur à 2 (Figures 3). Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, très hétérogènes, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques (Stevenson, 1994) et liés à des acides aminés des peptides et des polysaccharides (Martin et al., 1971). Ils sont riches en carbone aromatique et moins riches en oxygène que les acides fulviques (Senesi et al., 1996 ; Gonzalez-vila et al.,2001).

Les deux dernières fractions sont les plus abondantes dans les eaux de surface.

D'autre part les acides fulviques, plus solubles que les acides humiques, représentent toujours la fraction la plus importante (80 à 85%) (Thurman, 1985 ; Legube et al., 1990).



**Figure 2:** Modèle de structure d'acide fulvique (Schnitzer et Khan, 1972).

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

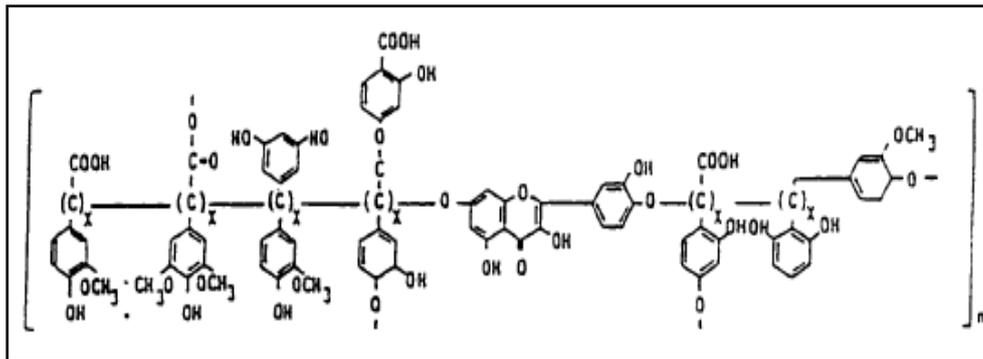


Figure 3: Modèle de structure d'acide humique (Christman et Ghassemi, 1966).

### c) Propriétés physico-chimiques des matières humiques

Les structures moléculaires proposées dans les figures 2 et 3 permettent d'expliquer le pouvoir de rétention des matières humiques vis à vis des corps tels que les métaux, leurs oxydes et hydroxydes, ainsi que des molécules organiques diverses tels que les acides gras, des hydrates de carbone, des peptides, etc. Cette fixation s'exerce aussi à l'égard de toute une série de produits organiques artificiels, en particulier des substances toxiques utilisées comme pesticides. Tous ces corps sont retenus selon la grandeur de leurs molécules ou leurs ions en fonction de l'importance des sites disponibles, propres aux groupements oxygénés des matières humiques. En bloquant certaines de ces fonctions, par une alcoylation par exemple,

On peut évaluer la part qui revient à chacune d'elles dans l'action de rétention des corps organiques et minéraux par les matières humiques. Ces propriétés physico-chimiques, confèrent aux matières humiques un rôle très important dans leur environnement. Leur pouvoir complexant par exemple, leur permet de former avec des métaux toxiques, des complexes particulièrement stables. Dans ce cas, les matières humiques auraient donc une fonction protectrice vis-à-vis de tous les organismes menacés par l'action toxiques de ces métaux (Behloul, 2009).

### d) La formation des Substances Humiques

Quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini en raison de la simplicité des protocoles employés. En effet, les substances humiques (AH et AF) ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques.

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber et Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer.

# CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

## I.2.2.2. Substances non humiques

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

**Tableau 2** : Classe de polluants émergents (Barceló, 2003).

Classe	Exemples de composé
<b>Produits pharmaceutiques</b>	
<b>Antibiotiques</b>	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, Sulfaméthoxazole.
<b>Analgésiques, anti-inflammatoires</b>	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène, Diazépam.
<b>Médicaments psychotiques</b>	Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique.
<b>Régulateurs de lipide</b>	
<b>β- bloquants</b>	Métoprolol, propranolol, timolol.
<b>Stéroïdes et hormones</b>	OEstradiol, oestrone, oestriol, diéthylstilbestrol
<b>Produits à usage ménager</b>	
<b>Parfums</b>	Polycyclique, macrocyclique
<b>Produits solaires</b>	Benzophénone, méthylbenzylidène,
<b>Insecticides</b>	N,N-diéthyltoluamide.
<b>Antiseptiques</b>	Triclosan, chlorophène.
<b>Les tensioactifs et leurs métabolites</b>	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, carboxylates d'alkylphénol
<b>Produits à retard de flamme</b>	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
<b>Additifs industriels</b>	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
<b>Additifs d'essence</b>	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase

d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber et Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer.

ng.L-1 à quelques dizaines de g.L-1 dépendamment du type de pollution (pollution diffuse ou ponctuelle). Ces composés ne participent globalement qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute (1% du COD), mais leur présence dans les eaux est à prendre en considération en raison de la toxicité potentielle pour l'homme. La présence de ces composés organiques persistants dans l'environnement constitue ainsi une des problématiques émergentes associées aux traitements des eaux usées. Ces composés réfractaires sont nombreux et échappent pour la plupart à l'épuration classique des eaux usées comprenant un prétraitement physico-chimique suivi d'un traitement biologique par biomasse libre (boue activée) ou fixée (bio-filtration). Sont proposés dans les sections suivantes, quelques familles de micropolluants couramment décelés dans les effluents résiduaux de type industriel et urbain.

Les voies d'entrée de ces polluants dans les compartiments environnementaux sont diverses. Elles peuvent provenir des sources ponctuelles telles que les effluents de station

d'épuration, des eaux usées industrielles ou encore de lixiviats de décharge. Elles peuvent aussi provenir de sources diffuses telles que des eaux de ruissellement, le lessivage des sols ou l'infiltration de lixiviats. Les stations d'épuration reçoivent un large spectre de substances qui ne sont pas totalement éliminées tout au long de la filière des procédés de traitement. Dans les effluents, un mélange complexe de molécules, incluant les métabolites, est finalement rejeté dans le milieu récepteur. Les effluents de station d'épuration sont considérés comme une source majeure de pollution pour les polluants émergents (Cargouët et al., 2004).

#### **I.2.3.5. Dégradation de l'état de l'environnement**

Les effluents de toutes origines (domestique, industrielle, artisanale, agricole), transférés directement ou par l'intermédiaire de la pluie, sont susceptibles d'apporter des polluants émergents réfractaires toxiques aux cours d'eau. La distribution de ceux-ci entre les différents compartiments du milieu (colonne d'eau, sédiment, atmosphère), mais également leur persistance et leur biodisponibilité déterminent le niveau d'exposition aux toxiques que subiront les différentes populations qui y vivent. (Levet, 2008). Ces composés que l'on rejette, ils peuvent entrer en contact avec l'homme, soit par les eaux de surface, les sources d'eau potable, la nappe phréatique ou par la chaîne alimentaire via les plantes et les animaux que l'on consomme.

La présence de ces composés même à des concentrations de l'ordre de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$  dans les milieux aquatiques et les sols est considérée comme une menace potentielle sur les écosystèmes environnementaux (Lapworth et al., 2012). Ces substances ont la capacité d'altérer le bon fonctionnement du système hormonal humain ou animal (Usepa, 1997; Jürgen et al., 2002). Elles sont à l'origine des nombreuses perturbations de la faune aquatique (féminisation des populations et disparition de la faune aquatique, etc.) et constituent également un risque pour la santé humaine (naissance prématurée, malformation des organes génitaux, baisse du quotient intellectuel, etc.) (Yoon et al., 2007).

#### **d) La formation des Substances Humiques**

Quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini en raison de la simplicité des protocoles employés. En effet, les substances humiques (AH et AF) ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques. Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber et Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer.

#### **I.2.2.2. Substances non humiques**

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

**CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES  
COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

**Tableau 3 :** Niveaux de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l).

<b>Classe thérapeutique</b>	<b>Molécules</b>	<b>Concentrations (µg/l) min-max ou médiane</b>	<b>Références</b>
<b>AINS</b>	Ibuprofène	0.08-0.22	Bendz et al.(2005)
		<0.002-0.146	Wiegel et al.(2004)
		<0.02-5.044	Ashton et al. (2004)
		0.2-1.0	Kolpin et al. (2002)
	Diclofénac	1.2	Buser et al. (1998)
		<0.002-0.069	Wiegel et al. (2004)
		<0.02-0.568	Ashton et al. (2004)
	Kétoprofène	0.01-0.07	Bendz et al.(2005)
0.12		Ternes (1998)	
<b>Analgésiques</b>	Paracétamol	0.11	Kolpin et al. (2002)
	Dextropropoxyphène	<0.02-0.682	Ashton et al. (2004)
	Codéine	0.2-1.0	Kolpin et al. (2002)
<b>Hypolipémiant</b>	Gemfibrozil	0.001-0.17	Bendz et al.(2005)
		<0.002-0.027	Wiegel et al.(2004)
0.048-0.79		Kolpin et al. (2002)	
0.51		Ternes (1998)	
Ac.clofibrique	0.55	Stumpf et al (1996)	
<b>Anticonvulsivant</b>	Carbamazépine	0.1-0.5	Bendz et al.(2005)
		<0.03-0.14	Wiegel (2004)
		1.1	Ternes (1998)
<b>Bêtabloquants</b>	Propranolol	0.01-0.215	Ashton et al. (2004)
<b>Agents de contraste</b>	Iopromide	0.09	Sacher et al.(2001)
	Iopamidol	0.18	Sacher et al.(2001)
<b>Antibiotiques</b>	Erythromycine	<0.01-1.022	Ashton et al. (2004)
		0.1-1.7	Kolpin et al. (2002)
	Triméthoprime	0.013-0.3	Kolpin et al. (2002)
		<0.01-0.042	Ashton et al. (2004)
	Sulfaméthoxazole	<0.05-0.239 0.15 (médiane)	Ashton et al. (2004) Kolpin et al. (2005)
Chlortétracycline	0.42 (médiane)	Kolpin et al. (2002)	
Ciprofloxacine	0.02 (médiane)	Kolpin et al. (2002)	
<b>Antidépresseur</b>	Fluoxétine	0.012	Kolpin et al. (2002)
<b>Anxiolytique</b>	Diazépam	0.06	Boyd et al. (2003)

**CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES  
COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

**Tableau 4 :** Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes

Composés	Entrée	Sortie	Elimination maximale(%)	Références
<b>AINS, Analgésiques</b>				
<b>Aspirine</b>	3,2	0,6	81	Ternes et al. (1999)
<b>Naproxène</b>	44,7	12,5	40 – 100	Metcalfé et al. (2003)
	0,95	0,27	71 +/- 18	Quintana et al. (2005)
<b>Diclofénac</b>	3,0	2,5	17	Heberer (2002a)
	2,8	1,9	23 +/- 30	Quintana et al. (2005)
<b>Ibuprofène</b>	3	n.r.	96	Buser et al. (1998)
	38,7	4	> 90	Metcalfé et al. (2003)
	13,1 +/- 4	0 – 38	78 – 100	Lindqvist et al. (2005)
<b>Kétoprofène</b>	0,25 - 0,43	0,15 - 0,24	8 – 53	Tauxe-Wuersch et al. (2005)
	2 +/- 0,6	0 - 1,25	51 – 100	Lindqvist et al. (2005)
<b>Paracétamol</b>	6,9	0	100	Roberts et Thomas (2005)
<b>Dextropropoxyphne</b>	0,03	0,06	0	Roberts et Thomas (2005)
<b>Bêta-bloquants</b>				
<b>Propranolol</b>	n.r.	n.r.	96	Ternes (1998)
	70	304	0	Roberts et Thomas (2005)
<b>Hypolipémiant</b>				
<b>Bézafibrate</b>	2,6	0,24	91 +/- 4	Quintana et al. (2005)
	0,42 +/- 0,3	0 - 0,85	15 – 100	Lindqvist et al. (2005)

**CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES  
COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

<b>Gemfibrozil</b>	0,7	1,3	n.r.	Metcalfé et al. (2003)
	n.r.	n.r.	69	Ternes (1998)
<b>Acide clofibrique</b>	0,15 - 0,25	0,15 - 0,25	0	Tauxe-Wuersch et al. (2005)
	0,34	0	91	Roberts et Thomas(2005)
<b>Neurotropes</b>				
<b>Carbamazépine</b>	n.r.	n.r.	7 – 8	Ternes (1998)
	0,7	0,7	< 10	Metcalfé et al. (2003)
<b>Antinéoplasiques</b>				
<b>Ifosfamide</b>	0,007-0,029	0,01 - 0,43	0	Kümmerer et al. (1997)
<b>Tamoxifène</b>	0,15	0,20	0	Roberts et Thomas(2005)
<b>Produits de contraste</b>	0,18 - 7,5	0,14 - 8,1	0	Ternes et Hirsch (2000)

**d) La formation des Substances Humiques**

Quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini en raison de la simplicité des protocoles employés. En effet, les substances humiques (AH et AF) ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques. Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber et Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer.

### I.2.2.2. Substances non humiques

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

#### **Figure 4:** Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques (Soufan , 2011)

On peut également remarquer que les animaux constituent une source de pollution de l'environnement par des produits vétérinaires (notamment les antiparasitaires et antibiotiques), soit par le biais de leurs excréments (épandage du purin, contamination des sols de prairies), soient par les produits qui leur ont été administrés en usage externe. Ces produits et leurs métabolites se retrouvent alors sur les sols, puis dans les eaux superficielles par ruissellement et les eaux souterraines par lixiviation. Dans le cas où les boues d'épuration sont répandues dans les champs agricoles, la contamination des sols peut se produire par le ruissellement dans les eaux de surface mais aussi par le drainage.

En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage du fumier dans les champs mais aussi via l'application directe dans l'aquaculture (élevage de poissons) où les produits administrés se retrouvent directement dans les eaux superficielles et peuvent être adsorbés dans les sédiments (Fent et al., 2006).

Les eaux usées des hôpitaux, les eaux usées des usines de production et les lixiviats de décharges peuvent contenir des concentrations importantes de produits pharmaceutiques qui ne sont pas facilement dégradés/éliminés dans les usines de traitement des eaux usées (STPs) et sont déversés dans les effluents traités, conduisant à la contamination des rivières, lacs, estuaires et, eaux souterraines et même l'eau potable dans certains cas (Fent et al., 2006).

### **I.3.3. Méthodes d'analyse des composés pharmaceutiques**

C'est grâce aux progrès des méthodes d'analyse, et plus particulièrement des méthodes de couplage de la chromatographie en phase gazeuse ou de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse (LC-MS et LC-MS-MS), qui permettent d'évaluer des quantités de plus en plus faibles de toutes sortes de molécules, de mieux les séparer et de mieux les identifier, que la présence de médicaments et de leurs métabolites a pu être mise en évidence à des concentrations aussi basses que le ng/L (ppt), y compris pour les antibiotiques (Dealda et al., 2003 ; Feitosa-Felizzola et al., 2007 ; Van de Steene et Lambert, 2008) dans tous les compartiments de l'environnement (Daughton, 2001). Néanmoins de nombreuses substances médicamenteuses et la plupart des métabolites ne sont pas encore disponibles dans les

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

bibliothèques de spectrométrie de masse orientées vers les problèmes d'environnement. De plus, il n'existe pas de bibliothèque pour la LC-MS/MS. La mise au point de méthodes analytiques de plus en plus performantes et sophistiquées a en effet été nécessaire pour détecter ces molécules, voire leurs métabolites dans les matrices complexes. On dispose désormais de méthodes analytiques, en phase soluble et particulaire, mais qui toutes nécessitent des technologies puissantes, pour permettre une détection fiable de ces composés aux plus faibles concentrations (chromatographie liquide haute performance/electrospray ionisation/spectrométrie de masse (HPLC/ESI/MS-MS) ou chromatographie gaz-spectrométrie de masse (GC-MS). Des méthodes immunochimiques ont également été proposées plus récemment pour quelques molécules. La mise au point de ces techniques a permis de caractériser les sources de contamination et le comportement des médicaments dans les stations d'épuration (STEP) et dans les écosystèmes récepteurs, sol et milieu aquatique (Garric et al., 2006) .

La matière organique contenue dans les eaux regroupe un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Les substances humiques représentent la fraction organique la plus importante. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de matières organiques naturelles qui incluent dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique essentielle des eaux de surface.

Les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l. Les substances humiques représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux colorées. Leur présence dans les eaux est gênante. Elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisant par chloration à des composés organohalogénés souvent toxique.

**d) La formation des Substances Humiques**

Quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini en raison de la simplicité des protocoles employés. En effet, les substances humiques (AH et AF) ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques. Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles. Ainsi, Hedges (1988) rapporte que des composés répondant aux définitions des AH et AF sont formés à deux stades différents du turnover de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification. En effet, la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, définie fréquemment comme de la MO labile (Stevenson, 1982), est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification. Dès lors des réactions de condensations biotiques ou abiotiques interviennent sur ces petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène. Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. De plus, Weber et Huang (2003) introduisent également l'idée que la dégradation des composés anthropogènes, tout comme les composés naturels, peut également engendrer des composés apparaissant comme des SH. Aussi, il est probable d'observer simultanément des SH de décomposition et des SH d'humification mais difficile de les distinguer.

### **I.2.2.2. Substances non humiques**

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

## **I.4. CONCLUSION**

La matière organique contenue dans les eaux regroupe un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Les substances humiques représentent la fraction organique la plus importante. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de matières organiques naturelles qui incluent

## CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES

---

dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique essentielle des eaux de surface.

Les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l. Les substances humiques représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux colorées. Leur présence dans les eaux est gênante. Elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisant par chloration à des composés organohalogénés souvent toxique

La matière organique contenue dans les eaux regroupe un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Les substances humiques représentent la fraction organique la plus importante. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de matières organiques naturelles qui incluent dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique essentielle des eaux de surface.

Les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l. Les substances humiques représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux colorées. Leur présence dans les eaux est gênante Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

## **CHAPITRE I : PRESENCE DANS L'EAU ET CARACTERISTIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES**

---

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue des molécules de structures assez simples. Elles renferment des corps organiques de composition extrêmement diverse allant des alcools aux protéines en passant par les acides aliphatiques et aromatiques, les glucides, les lipides, les pigments, etc... (Bontoux, 1993). Toutes ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles sont aisément attaquées par les microorganismes donc biodégradables. Elles rentrent dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des molécules nettement plus complexes.

# **CHAPITRE II**

**RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES  
ORGANIQUES REFRACTAIRES  
ET SOLUTIONS PROPOSEES**

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

### **II.1. INTRODUCTION**

Les connaissances actuelles indiquent que les composés organiques réfractaires sont très répandus dans les milieux aquatiques. En effet, des résidus de médicaments ont même été détectés dans l'eau destinée à la consommation (Fent et al., 2006). L'importance des milieux aquatiques, par rapport aux autres réservoirs de l'environnement, réside dans deux faits majeurs : d'abord le fait que les résidus de médicaments sont évacués principalement via les eaux usées domestiques vers les eaux de surface, et deuxièmement, en raison de leur nature polaire (Ternes, 1998 ; cité par Monteiro et Boxall, 2010) et de leur caractère non volatil ce qui fait qu'ils restent dans le milieu aquatique (Hernando et al., 2006).

pour agir sur les organismes vivants et d'autre part, leur présence reste constante, étant donné leur rejet relativement continu (Heath et al., 2010).

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés aux méthodes de prévention et d'élimination de la pollution par les composés organiques réfractaires. , ainsi qu'aux préventions qu'il faut prendre en considération.

### **II.2. CONCEPTS ET DEFINITIONS LIEES A LA TOXICITE DES POLLUANTS DANS L'EAU**

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles. Les contaminants rejetés dans l'environnement finissent par se retrouver plus ou moins rapidement dans les milieux aquatiques, en particulier estuariens et côtiers, où ils peuvent avoir des effets à court et à long terme (Burton, 1992). En matière d'eau du robinet, le risque chimique lié à la présence de substances indésirables ou toxiques est associé à un risque à moyen ou à long terme. Les effets sur la santé sont connus pour de nombreuses substances chimiques susceptibles d'être présentes dans les eaux. Les risques sanitaires liés à l'exposition aux pesticides peuvent être liés à des intoxications aiguës des utilisateurs (absorption accidentelle du produit, contact cutané ou inhalation lors de la manipulation des produits ou lors de l'application du traitement). Les risques à long terme, quant à eux, sont plus difficiles à apprécier. Des publications scientifiques récentes ont mis en évidence des liens avec des effets retardés sur la santé principalement dans le champ des cancers, des effets neurologiques et des troubles de la reproduction. Une exposition à des faibles doses pourrait donc avoir des conséquences sanitaires à long terme pour le consommateur.

### **II.3. ETUDE DES EFFETS DES COMPOSES TOXIQUES SUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT**

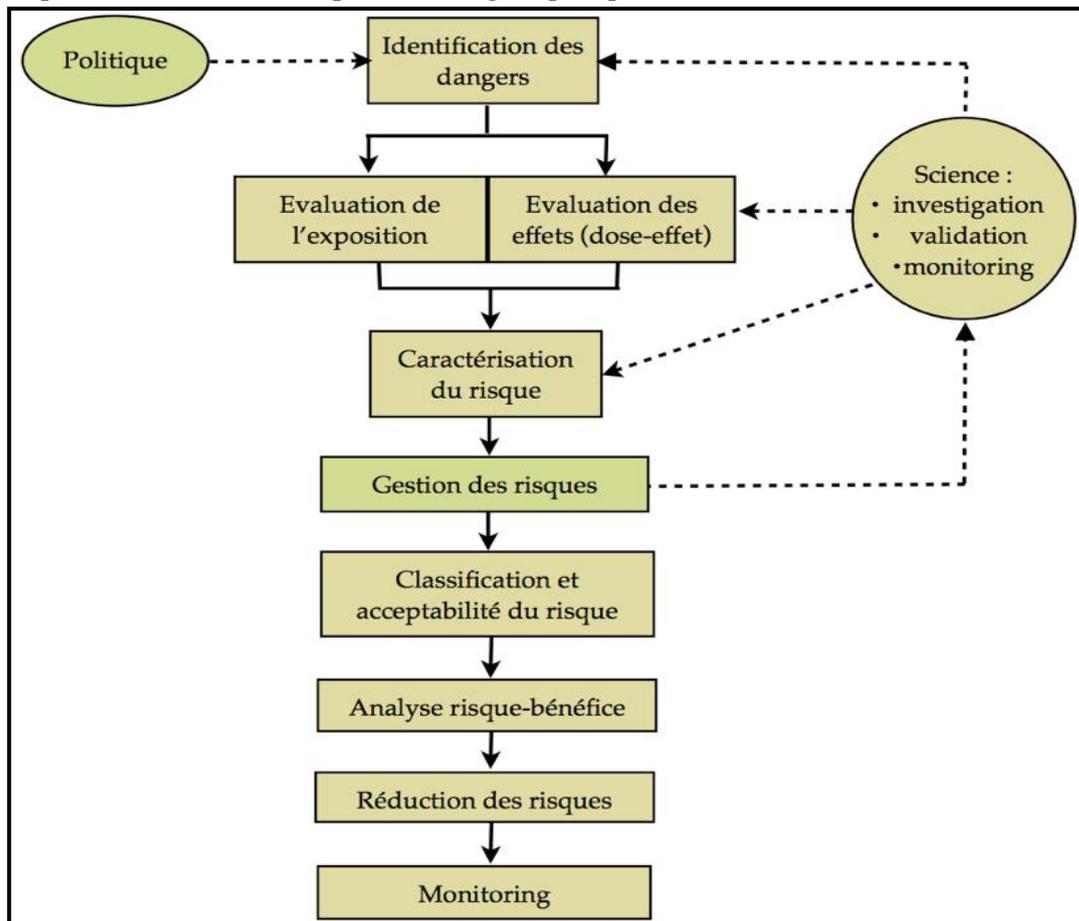
Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles



**Figure 5 :** Cadre comprenant les 4 étapes de l'évaluation des risques environnementaux, suivi des 4 étapes de la gestion des risques (Rivera, 2012)

### II.3.3. Toxicité de quelques composés organiques réfractaires

#### ➤ La toxicité aigüe des substances pharmaceutiques :

Les substances pharmaceutiques à usage humain ne semblent pas présenter, en général, de toxicité aigüe. En effet, la très grande majorité de ces composés présente des valeurs de toxicité aigüe supérieures à 1 mg/l. Si ces valeurs sont comparées à des concentrations maximales mesurées dans l'environnement (dans les effluents de stations d'épuration aussi bien que des eaux naturelles), les valeurs de toxicité sont très largement supérieures.

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

L'existence de toxicité aiguë aux concentrations environnementales mesurées est peu probable sur les organismes aquatiques. Dans la plupart des études de toxicité les concentrations provoquant des effets aigus sont de 100 à 1000 fois plus fortes que celles résiduelles trouvées dans l'environnement aquatique. Par exemple, la concentration la plus élevée des rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

### **II.4. METHODES DE PREVENTION ET D'ELIMINATION DE LA POLLUTION**

#### **PAR LES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES.**

##### **II.4.1. Prévention**

###### **II.4.1.1. Aspect législatif**

La réglementation relative aux micropolluants organiques (ex. composés phénoliques, pesticides, HAP, etc.) dans les eaux destinées à la consommation humaine sont bien établies par la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis, et Communauté Européenne, etc.), il n'en va pas de même pour les micropolluants présents dans

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

les eaux résiduaires à la sortie des stations d'épuration. Or, ces rejets sont plus en plus problématiques par leur apport de composés perturbateurs endocriniens dans l'environnement et perturbent le fragile équilibre des systèmes biologiques dont l'homme est tributaire.

Même si les normes relatives aux micropolluants organiques dans les eaux usées traitées ne sont pas encore clairement établies, il faut cependant noter que les réglementations associées à ces rejets deviennent de plus en plus contraignantes. Des conférences et colloques portant sur les analyses et la toxicité des polluants émergents (produits pharmaceutique et de soins personnels: PPSP) se sont multipliées à travers le monde au cours de ces dix dernières années. Les principes de gestion de l'eau définis par la loi sur l'eau (3 janvier 1992). Cette loi découle des directives européennes 91/271/CEE « eaux urbaines résiduaires » sur l'eau consistent à affirmer que la préservation des milieux aquatiques est un préalable nécessaire à la satisfaction des usages. La mise en avant des milieux aquatiques tient au fait qu'en les maintenant « en bonne santé » on pourra mieux satisfaire les différents usages. Milieux et usages ne doivent donc pas être opposés, au contraire, et en particulier lorsque l'on se situe dans une logique de moyen ou long terme.

La directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CEE est entrée en vigueur le 20 octobre 2000. Elle établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle fixe plusieurs objectifs :

- atteindre un bon état écologique des eaux en 2015 ;
- réduire progressivement les rejets ou les émissions pour les substances prioritaires ;
- supprimer les rejets des substances prioritaires dangereuses d'ici 2021.

La DCE induit aujourd'hui pour l'ensemble de la gestion de l'eau et des activités qui la dégradent la mise en place de plans d'action, au travers des SDAGE articulés autour de la notion de bon état des milieux aquatiques. Ces plans définissent à l'échelle de chaque grand bassin hydrographique les actions prioritaires à accomplir, entre autres pour les prélèvements et rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Dans ce cadre, des exigences locales visant à atteindre ou conserver le bon état des milieux peuvent conduire à renforcer les prescriptions nationales encadrant l'activité d'une ICPE, et notamment à réviser, dans l'arrêté préfectoral autorisant son activité, les valeurs limites d'émissions pour des paramètres servant à qualifier l'état du milieu (micropolluants ou

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

macro-polluants tels que le phosphore ou l'azote par exemple en cas de risque d'eutrophisation des milieux).

Les notions de bon équilibre chimique et écologique sont intimement liées à la physicochimie des masses d'eaux. Aussi, la DCE ainsi que d'autres directives européennes connexes prévoient la surveillance de nombreuses substances présentes dans les milieux aquatiques dégradés.

La Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 a rénové le cadre global défini par les lois sur l'eau du 16 décembre 1964 et du 3 janvier 1992 qui avaient bâti les fondements de la politique française de l'eau : instances de bassin, redevances, agences de l'eau. Les nouvelles orientations qu'apporte la LEMA ont pour but principal l'atteinte des objectifs fixés par la DCE.

La LEMA comporte 102 articles et réforme plusieurs codes (environnement, collectivités territoriales, santé publique ...). Au travers de ces articles, les principales dispositions de la LEMA consistent :

- de l'eau, une légitimation des comités de bassin à approuver les programmes d'intervention des agences et les taux de redevance et à la création de l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA). Cet organisme est chargé de mener et de soutenir, au niveau national, des actions destinées à favoriser une gestion globale, durable et équilibrée de la ressource en eau, des écosystèmes aquatiques, de la pêche et du patrimoine piscicole ;
- à proposer des outils nouveaux pour lutter contre les pollutions diffuses ;
- à permettre la reconquête de la qualité écologique des cours d'eau en les entretenant par des méthodes douces, d'assurer leur continuité écologique, par l'obligation d'un débit minimum imposé au droit des ouvrages hydrauliques et enfin, grâce à des outils juridiques à protéger les frayères;
- à renforcer la gestion locale et concertée des ressources en eau ;
- à simplifier et renforcer la police de l'eau ;
- à donner des outils nouveaux aux maires pour gérer les services publics de l'eau et de l'assainissement dans la transparence ;
- à réformer l'organisation de la pêche en eau douce ;
- à prendre en compte l'adaptation au changement climatique dans la gestion des ressources en eau. (Ferro ,2013)

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

Aucune réglementation propre aux rejets contenant des produits pharmaceutiques n'existe à proprement parler. La loi du 3 janvier 1992, « dite deuxième loi sur l'eau », fixe les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer les rejets dans le milieu naturel, sans préciser le cas des substances médicamenteuses. De même l'arrêté du deux novembre 1994 du code de la santé publique, relatif à la bonne exécution des analyse de biologie médicale donne les règles aux quelles doivent se conformer les laboratoires mais rien n'est prévu pour les résidus pharmaceutiques (Dahane, 2015).

La réglementation algérienne est assez succincte concernant la réutilisation des eaux usées épurées. Les textes de la loi n° 05/12 du 04 Août 2005 relative à l'eau sont :

Art. 2.- Les objectifs assignés à l'utilisation, à la gestion et au développement durable des ressources en eau visent à assurer :

-la préservation de la salubrité publique et la protection des ressources en eau et des milieux aquatiques contre les risques de pollution à travers la collecte et l'épuration des eaux usées domestiques et industrielles ainsi que des eaux pluviales et de ruissellement dans les zones urbaines.

Art. 4.- les eaux usées épurées et utilisées dans un but d'utilité publique font partie du domaine public hydraulique naturel.

Art. 43.- conformément aux dispositions des articles 48 à 51 de la loi n° 03-10 du 19 Joumada El-Oula 1424 correspondant au 19 Juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, les milieux hydriques et les écosystème aquatiques doivent être protégés de toute forme de pollution susceptible d'altérer la qualité des eaux et de nuire à leurs différents usages.

Art. 46.- Sont interdits :

-tout déversement ou rejet d'eaux usées e toute nature dans les puits, forages, galerie de captage, fontaines et abreuvoirs publics, oueds à sec et canaux.

Art. 52.- Les caractéristiques techniques des systèmes d'épuration des eaux usées sont fixées par voie réglementaire en prenant en compte notamment les critères relatifs aux agglomérations, aux possibilités d'utilisation des eaux épurées, aux risques de contamination et de pollution.

Art. 82.- Les cahiers de charges portant sur la concession d'utilisation des eaux usées épurées pour l'irrigation de certaines cultures ou l'arrosage d'espaces vert doit tenir compte des mesures préventives liées aux risques sanitaires et aux impacts sur l'environnement.

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

Art. 93.- Des aides et soutiens de toute nature peuvent être accordés aux personnes physiques ou morales, de droit public ou privé, qui initient et mettent en œuvre des opérations portant notamment sur l'utilisation des eaux usées épurées en vue de valoriser les eaux traitées.

Art. 130.- L'utilisation des eaux usées brutes pour l'irrigation est interdite. (Journal officiel de la république Algérienne n° 60, 2005).

### **II.4.1.2. Epuration des eaux usées**

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles et urbaines.

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

**Figure 6 :** Différents pollutions et traitements adaptés (Zaviska, 2011)

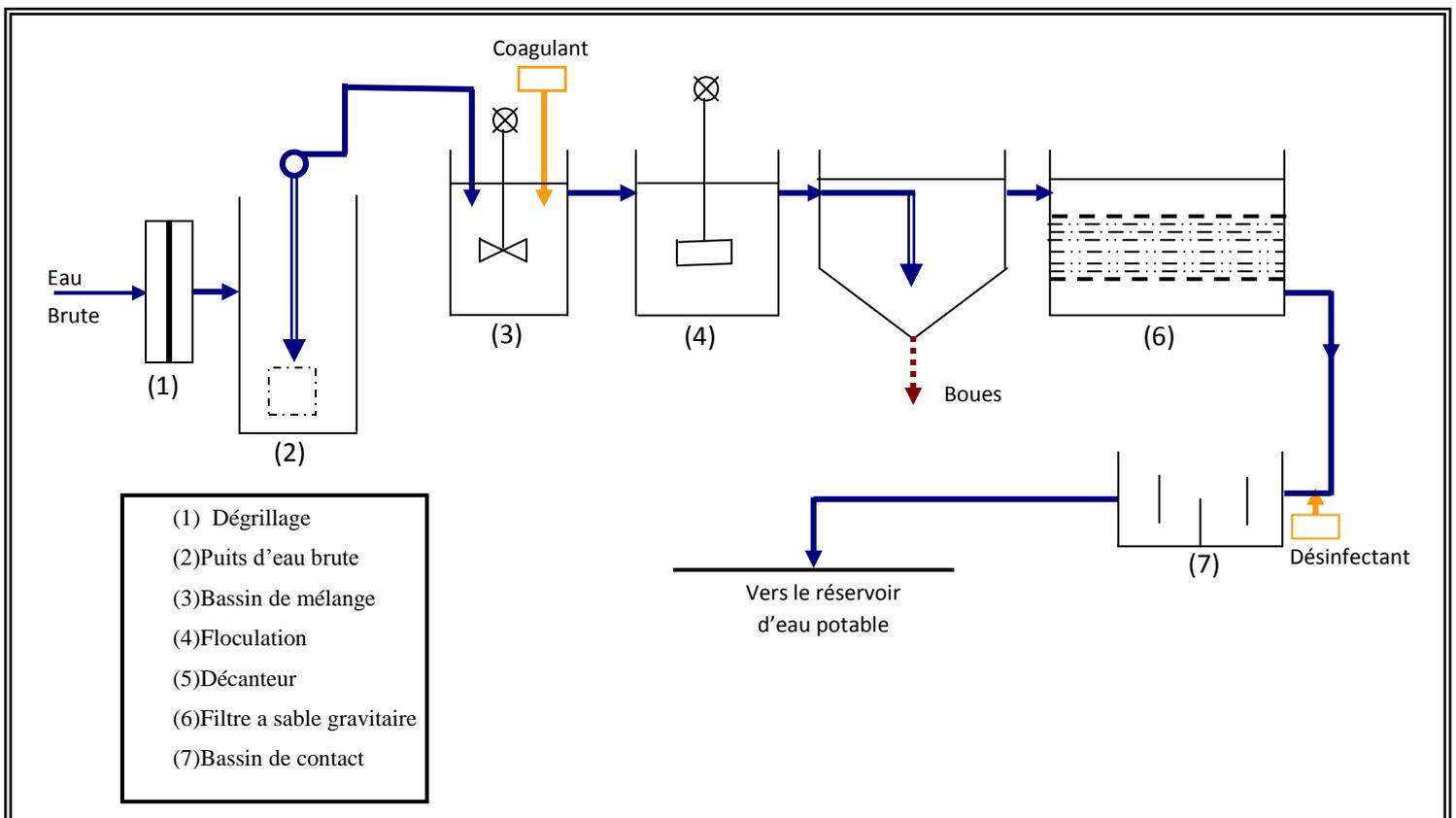
## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

### II.4.2. Traitement des eaux

Le principal objectif d'une station de production d'eau potable est de fournir un produit qui satisfait à un ensemble de normes de qualité à un prix raisonnable pour le consommateur. L'efficacité du traitement adopté dépendra de la façon dont sera conduite l'exploitation de l'usine de traitement. Pour atteindre l'objectif souhaité, l'exploitant devra d'une part respecter certains principes élémentaires pour assurer le contrôle du processus de traitement et le contrôle de l'eau traitée, et d'autre part disposer d'un certain nombre de moyens technique et humains (Valentin, 2000).

Le schéma classique d'une station de potabilisation d'une eau de surface est généralement constitué des phases suivantes :

- ✓ Prétraitement
- ✓ préoxydation
- ✓ Traitement de clarification
- ✓ Traitement de désinfection.
- ✓ Affinage.



**Figure 7:** Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface.(Desjardins,1997).

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

### II.4.2.1. Oxydation

La méthode consiste à introduire des réactifs chimiques ayant un pouvoir d'oxydation élevé. Parmi les réactifs utilisés, on a le chlore et ses dérivés, l'ozone le permanganate de potassium et parfois le brome. Dans le cas des eaux de surface qui contiennent une grande variété de polluants. L'oxydation chimique peut apporter une contribution importante à des opérations de base telles que la désinfection mais aussi la dégradation de polluants minéraux ou organiques. Les oxydants peuvent alors intervenir à deux niveaux, en préoxydation avant la clarification et en désinfection, en phase finale de traitement avant distribution. Mais en raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore reste encore préférentiellement utilisé à travers le monde (Doré, 1989 ; Legube, 1996).

La préoxydation par le chlore ou ses dérivés conduit plutôt à la formation de micropolluants organohalogénés difficilement éliminables au sein de la filière de traitement (Achour et Moussaoui, 1993). Une attention particulière a été portée à l'incidence de cette étape sur les SH après que (Rook, 1974) ait découvert que la réaction du chlore avec les SH pouvait conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhanes ( Achour et Guergazi, 2002 ; Santé Canada,2006).

L'ozone, oxydant plus puissant, va transformer les SH en molécules plus simples, plus oxygénées entraînant la libération des composés fixés sur le noyau (acides aminés, pesticides,...) (Croué, 1987). L'ozone peut oxyder de nombreuses structures organiques et les rendre plus biodégradables. Il peut réagir efficacement sur les traces de micropolluants comme les composés phénoliques, ou les pesticides .mais dans les conditions habituelles de mise en œuvre de l'ozonation, les rendements d'élimination sont insuffisants (Legube, 1996).

### II .4 .2. 2. Clarification

Clarifier une eau c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirables .Elle s'effectue par : coagulation-floculation, décantation, filtration, adsorption.

#### a) Coagulation-floculation :

Le procédé de coagulation-floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en floccs aptes à décanter .Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes (Dégremont, 2005) :

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

- ✓ La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».
- ✓ La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation ».

Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta, soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de « Jar Test » (Vigouret, 1985). Les réactifs coagulants utilisés sont généralement des sels à base d'aluminium et de fer.

En règle générale, on admet que 60 à 90% des SH sont éliminées par la coagulation à condition d'optimiser le pH et la dose de coagulant (Legube, 1996 ; Guesbaya, 1998). Les composés organiques à faible poids moléculaire et dissous sont généralement faiblement éliminés (Achour et Guesbaya, 2005).

### **b) Décantation :**

La décantation a pour but de faire sédimenter les particules en suspension qui existent déjà dans l'eau ou qui résultent de l'action d'un réactif chimique (Dégrémont, 2005). Il est bien connu que les particules en suspension sédimenteront en fonction de leur taille, donc pour obtenir une bonne décantation, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des particules d'où l'utilité impérieuse du phénomène de coagulation-floculation. La technique de décantation a évolué depuis les décanteurs statiques (circulaires ou rectangulaires raclés ou non raclés ...) jusqu'aux appareils modernes qui possèdent une zone de réaction où l'on met en contact l'eau brute et les réactifs avec les boues déjà existantes (Edeline, 1992).

### **c) Filtration :**

Arrivée à ce stade, l'eau se trouve encore chargée de particules en suspension très fines et en matières dissoutes pouvant provoquer des odeurs et des saveurs désagréables. On procède donc à la filtration qui consiste à faire passer l'eau à travers une matière poreuse (la plus courante est le sable) en assurant ainsi une élimination totale des matières en suspension. D'une façon générale, on distingue deux types de filtration (Desjardins, 1997), la filtration lente et la filtration rapide.

### **II.4.2.3. Adsorption**

L'adsorption est un processus physique ou chimique, au cours duquel une substance adsorbée (adsorbat) vient se lier à la surface d'un matériau (adsorbant) par des liaisons qui peuvent être de différentes natures (Meunier et Sun, 2003). En termes énergétiques, l'adsorption est un phénomène exothermique alors que la désorption est endothermique. L'adsorption physique ou physisorption a lieu lorsque les molécules sont liées à la surface solide par des forces de type Van der Waals (essentiellement des liaisons de type hydrogène) et/ou par des forces électrostatiques dues à la polarité de la molécule et la structure ionique de l'adsorbant. Il s'agit d'un phénomène réversible avec des liaisons faibles. Au contraire, l'adsorption chimique ou chimisorption implique des interactions chimiques entre la surface et la molécule, se traduisant par un échange d'électrons, par l'intermédiaire de liaisons de valence ou de covalence. Ce phénomène est peu réversible suite à l'établissement de liaisons fortes (Meunier et Sun, 2003).

L'élimination de la matière organique est souvent réalisée en utilisant l'adsorption sur le charbon actif en poudre ou en grains.

L'élimination des substances humiques par la filtration sur charbon actif en grains est étroitement liée à la nature et au degré de saturation du charbon et à sa porosité dans la chaîne de traitement (Lemarchand, 1981 ; Le Cloirec, 1985). Parmi les composés simples, ceux à structure aromatique sont plus facilement retenus par le charbon actif (Lemarchand, 1981 ; Julien et al, 1994).

### **II.4.2.4. Oxydation avancée**

Dans l'optique de limiter l'arrivée de divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif.

Les technologies d'oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Suty et al., 2003). Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) (Parsons, 2004). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi totalité des molécules organiques. Ces composés

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

réagissent avec les doubles liaisons  $-C=C-$  et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004). Ces POA (Procédé d'Oxydation Avancé) ont été appliqués à la décoloration des eaux (Hsing et al., 2007; Wu et Chang, 2006), la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-Din, 2006), le traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron et al., 2003), etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels (Drogui et al., 2007; Panniza et al., 2006; Szpyrkowicz et al., 2005).

La plupart de ces technologies ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres par contre comme le couplage  $O_3/H_2O_2$  ont fait leur preuve à l'échelle industrielle (Galey et Palawski, 1993).

Parmi ces différents POA, on retrouve notamment les procédés combinant divers réactifs chimique tel que le procédés de peroxonation, le réactif de Fenton, les procédés photochimique en phase homogène (UV/ $O_3$ ; UV/ $H_2O_2$  ; photo Fenton) et en phase hétérogène (procédé photocatalytique), des procédés sonochimiques, électrochimique ainsi que des procédés utilisant la radiolyse.

### II.4.2.5. Procédés membranaires

Ce sont des procédés de séparation artificiels qui utilisent comme agent séparant une membrane permettant la rétention d'un large spectre de composées allant des espèces ioniques ou moléculaires les plus petites (osmose inverse (OI) et nanofiltration (NF)) aux particules les plus grosses (ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF)) Ces procédés couvrent aujourd'hui un large champ d'applications dans de nombreux secteurs industriels tels que le traitement des eaux usées, la production d'eau potable et les biotechnologies.), (Castaing,2011).

Dans le secteur du traitement de l'eau, les procédés membranaires sont une alternative aux procédés de traitement classiques (coagulation/floculation, filtration sur sable, filtres cartouches) dès les années 1990. En effet, pour des coûts devenus souvent intéressants, les procédés membranaires permettent de produire une qualité d'eau constante, indépendamment de la variabilité de l'eau d'alimentation. Ces technologies permettent également d'automatiser les systèmes, de minimiser la main d'œuvre, et de limiter l'usage de produits chimiques (Bou-

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

Hamad et al., 1997; Chow et al., 1997; Ebrahim et al., 1997; Chua et al., 2003; Lorain et al., 2007; Pearce, 2007; Bonn elye et al., 2008; Pearce, 2008).

les procédés membranaires UF/MF sont de plus en plus utilisés, pour la production d'eau potable à partir des eaux de surface et des réservoirs (Chow et al., 1997; Mouchet et Bonn elye, 1998; Babel et Takizawa, 2000; Babel et al., 2002; Gimbel et al., 2006; Lee et al., 2006; Babel et Takizawa, 2010).

Enfin, l'UF et la MF permettent de produire une eau clarifiée et stérilisée physiquement en une seule étape.

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des collo ides ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

## CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES

---

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé (Zaviska, 2011).

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.) (Zaviska, 2011)

La Figure (6) présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles

### II.5. CONCLUSION

Les composés organiques réfractaires qui se trouvent dans les eaux sont principalement constitués de micropolluants (pesticides, les plastifiants, les substances pharmaceutiques et cosmétiques). Malgré leur présence en faibles quantités, leurs effets potentiels sur l'environnement ne doivent pas être négligés. Parmi les micropolluants

## **CHAPITRE II : RISQUES TOXIQUES DES COMPOSES ORGANIQUES REFRACTAIRES ET SOLUTIONS PROPOSEES**

---

émergents dans l'environnement, les produits pharmaceutiques, leur détection dans tous les réservoirs de l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques, et la preuve d'effets écotoxicologiques suggèrent que des mesures de gestion devraient être prises. Ces mesures viseraient la réduction des rejets et de l'impact de produits pharmaceutiques afin de garantir la protection et le bon état des milieux aquatiques mais aussi la santé publique.

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes recherches effectuées sur la toxicité de la matière organique réfractaire aussi pour l'environnement que pour l'homme.

En outre, L'élimination des composés organiques réfractaires et plus particulièrement les résidus pharmaceutiques au cours de cette phase a été présentée.

# **CHAPITRE III**

## **ELIMINATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION**

### **III.1. INTRODUCTION**

La coagulation-floculation permet, par un processus physico-chimique, de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques. Les principales études publiées ont porté surtout sur l'effet du pH et de la dose de coagulant (Lefebvre, 1990 ; Semmens et Field, 1980 et Van Breemen et al., 1979).

La nature des interactions entre la matière organique et les coagulants a été expliquée par des réactions de complexation entre les matières à éliminer et les formes hydrolysées solubles des métaux ou par des réactions de complexation ou d'adsorption des matières organiques sur des hydroxydes métalliques formés par l'hydrolyse.

Ce chapitre sera consacré principalement aux principaux travaux réalisés en solutions synthétiques sur l'élimination des acides humiques ainsi que des composés organiques réfractaires par coagulation-floculation.

### **III.2. COAGULATION-FLOCULATION**

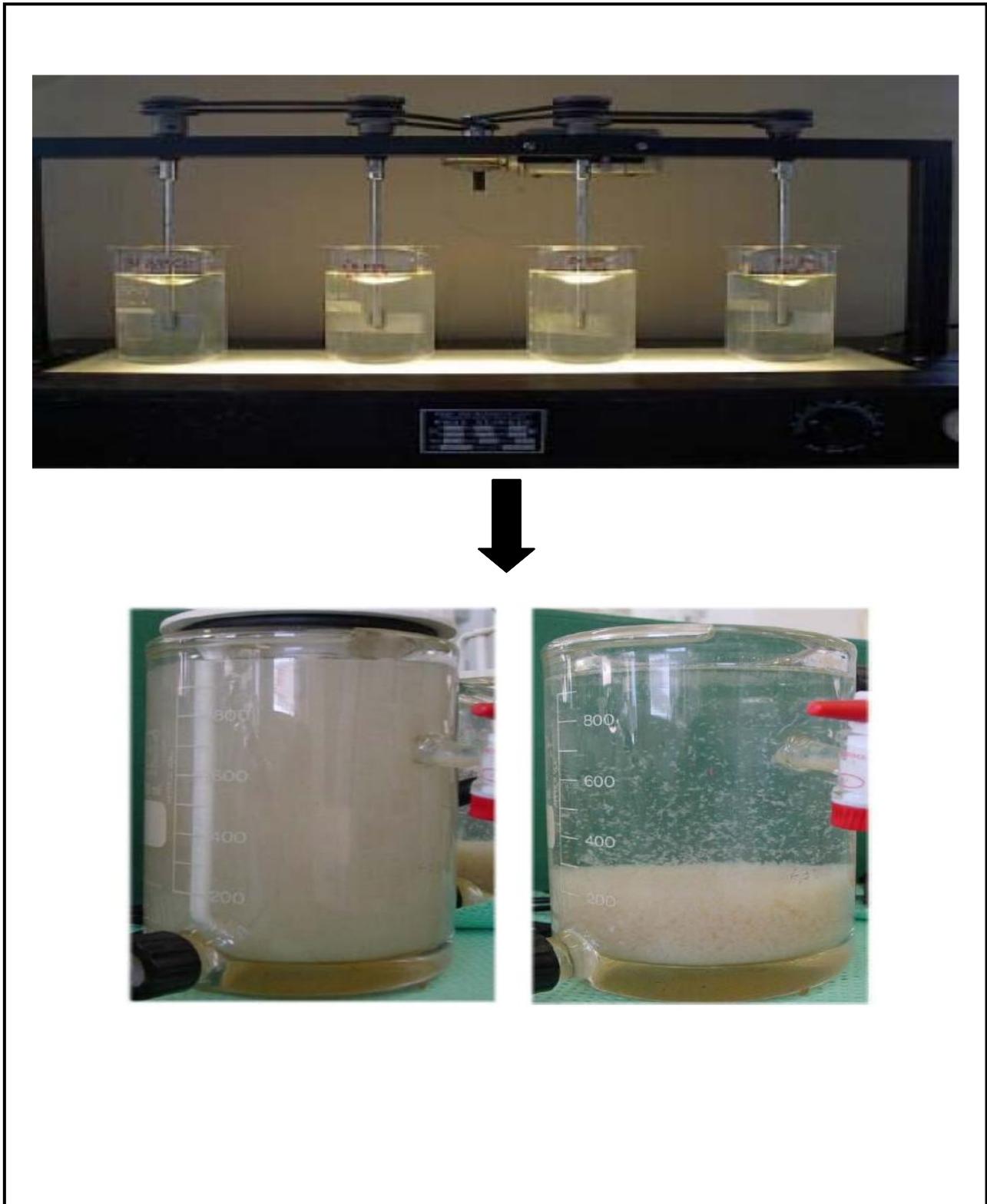
#### **III.2.1. Définition**

Le procédé de coagulation floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes et aptes à sédimenter.

Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes : (Degremont, 1989 ; Packham et Ratnayayka, 1992)

- ✓ La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».
- ✓ La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation »

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

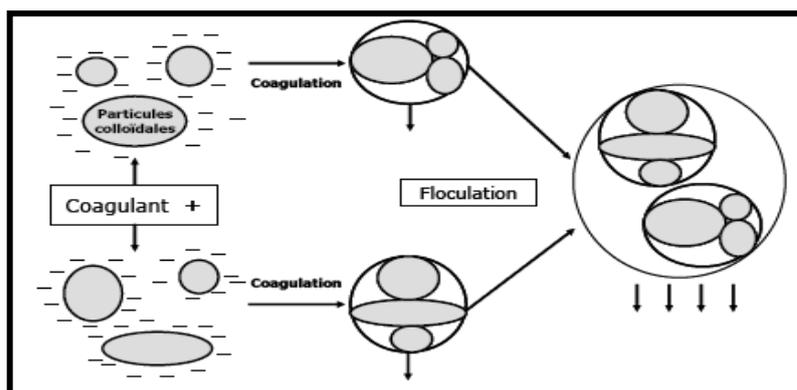


**Figure 8:** Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux.

### III.2.2. Mécanisme de la coagulation-floculation

On peut considérer qu'il existe quatre grands mécanismes qui agissent individuellement ou ensemble dans la coagulation floculation (Edeline, 1992 ; Desjardins et al., 1991 ; Vigouret, 1985 ; Bottero et Lartiges, 1992).

- ✓ Réduction de l'épaisseur de la couche ionique : transportée par les particules, par augmentation de la force ionique de la solution.
- ✓ Neutralisation des charges ioniques : par ajout d'un réactif chimique contenant des contre ions du colloïde.
- ✓ Pontage entre les particules : par utilisation des polymères de haut poids moléculaire.
- ✓ Piégeage des particules : par formation de polymères d'hydroxydes minéraux volumineux.



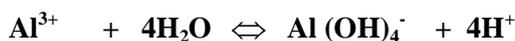
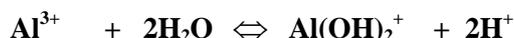
**Figure 9:** Coagulation –Flocculation (Hernandez de Leon, 2006)

### III.2.3. Réactions d'hydrolyse du coagulant

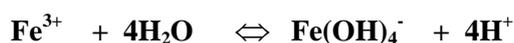
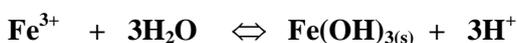
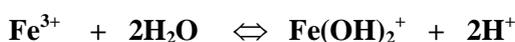
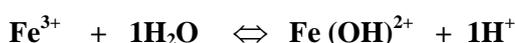
La coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables, principalement, les sels de fer et d'aluminium. L'hydrolyse de ces sels conduit, dans la première étape, à la formation de monomères selon ces réactions (Amirtharajah et Mills, 1982).

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRAC TAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

### Hydrolyse d 'aluminium



### Hydrolyse de fer



Les ions métalliques hydratés qui demeurent moins efficaces en tant que coagulant peuvent former des complexes polymérisés suite à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes. L'action des sels introduit s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse moléculaire peut être très élevée (Stumm et Morgan, 1962). Cependant, la présence de ces espèces dépend étroitement du pH du milieu réactionnel.

Le degré d'hydrolyse devient généralement plus important avec l'augmentation du pH. Il en résulte ainsi une série de complexes hydroxy-alumineux et il en est de même pour les produits d'hydrolyse du fer. (Dentel, 1991 ; O'melia, 1972 ; Van Benschoten et Edzwald, 1990).

Pour chaque sel, la forme insoluble prédomine à un pH déterminé pour lequel aucune charge ne peut être mesurée sur le composé obtenu. Ce pH correspond au point de charge nulle ou encore appelé pH de point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$ ). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au  $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$  c'est la prédominance des polymères cationiques tandis que les polymères anioniques se forment dans une zone de pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{P-i-e}}$  (Stumm et Morgan, 1981).

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

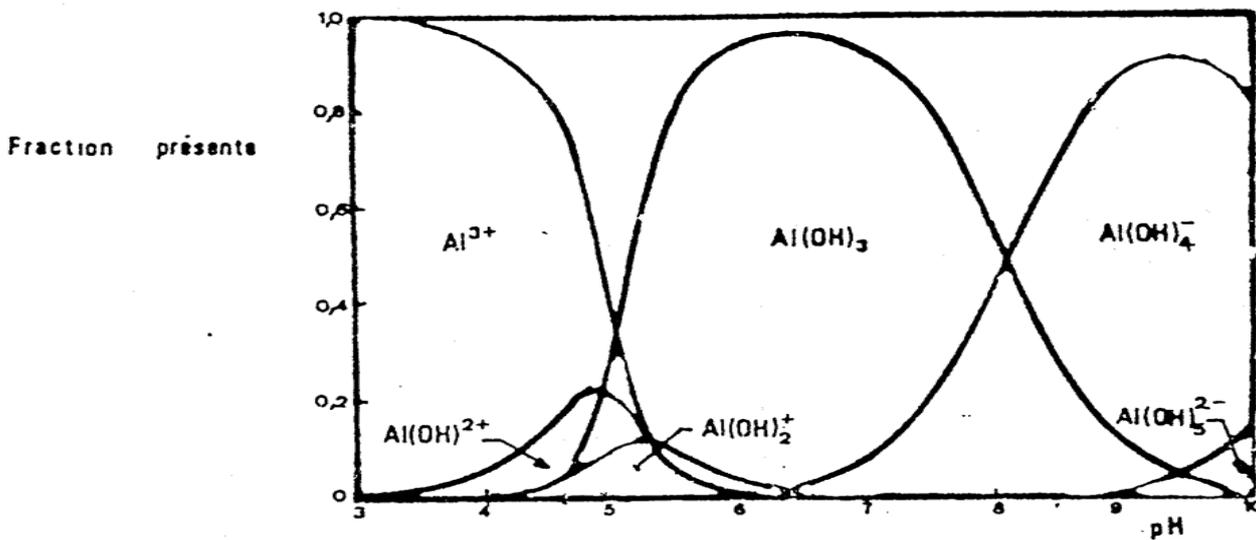


Figure 10 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium (Degrémont, 2005)

Il faut également signaler que la coagulation entraîne une acidification du milieu puisque la réaction d'hydrolyse libère des ions  $H^+$  (Rahni, 1994).

Les fonctions hydroxydes à la surface des oxydes métalliques polymérisés peuvent réagir avec des espèces ioniques soit minérales ou organiques. L'adsorption d'anions peut faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface ayant adsorbé, c'est ainsi qu'il s'ensuit une diminution du pH au point isoélectrique (Bernhardt et al, 1986).

### III.2.4. Facteurs influençant la coagulation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelation, comme le pH, les sels dissous, la température et la couleur.

#### a) Influence du pH

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité.

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7. Pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acide, chaux ou soude). Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistantes. (Jekel, 1986)

### **b) Influence des sels dissous**

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation : (Jekel, 1986 et Lefebvre, 1990).

- ✓ modification de la plage du pH optimale ;
- ✓ modification du temps requis pour la floculation ;
- ✓ modification de la quantité de coagulant requis ;
- ✓ modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

On a constaté que l'addition d'ions sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ , élargissait la plage de pH optimale vers l'acidité, alors que l'addition d'orthophosphates, déplaçait, sans l'élargir, la plage de pH optimale vers l'acidité.

A partir d'observation expérimentales, on peut par ailleurs affirmer que :

- La coagulation à l'aide de sels d'aluminium ou de fer est davantage affectée par les anions que par les cations. Ainsi, les ions sodium, calcium et magnésium exercent une influence minime sur la coagulation ;
- Les anions élargissent vers l'acidité la plage de pH optimale. Cette influence est d'autant plus marquée que la valence des anions est élevée.

### **c) Influence de la température de l'eau**

On dispose de peu d'information en ce qui concerne l'influence de la température de l'eau sur la coagulation. Toutefois, l'expérience révèle que durant l'hiver, lorsque la température de l'eau avoisine 0° C, le floc se décante plus difficilement et a tendance à pénétrer plus profondément dans les filtres.

Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité ; c'est ce qui explique les difficultés de décantation du floc. On constate en outre que la plage

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

de pH optimale se rétrécit. On peut surmonter de diverses manières les difficultés dues à une diminution de la température de l'eau :

- ❖ On effectue la coagulation dans les plages de pH optimale pour cette eau à cette température.
- ❖ On augmente la quantité de coagulant, ce qui a pour effet d'accroître la probabilité de collisions entre les particules et d'élargir la plage de pH optimale.
- ❖ On augmente la turbidité de l'eau (par addition de glaise), afin d'alourdir le floc, ou on ajoute un aide-coagulant (silice activée ou polyélectrolyte) pour alourdir et renforcer le floc.

### **d) Influence du coagulant**

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation. Ainsi, même si l'alun est le coagulant le plus fréquemment utilisé, il peut être avantageux de le remplacer par du sulfate ferrique. Ce dernier procure en effet à plusieurs eaux une plage de pH optimale plus large que celle due à l'alun. De plus, pour un même pH élevé, le sulfate ferrique est moins soluble que l'alun. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale, pour une eau donnée, qu'après avoir effectué des essais en laboratoire (Lefebvre et Legube, 1993).

### **e) Influence du mélange**

Au cours de la coagulation et de la floculation, on procède au mélange des produits chimiques en deux étapes. A la première étape, le mélange est énergique et de courte durée (120s au maximum) : c'est le mélange rapide. Ce mélange a pour but principal de disperser les produits dans la totalité du volume d'eau à traiter. On effectue le mélange rapide en injectant les produits chimiques dans une zone de forte turbulence ou en utilisant des équipements de mélange mécanique. Un mélange rapide inadéquat entraîne en général un accroissement de la quantité de produits chimiques nécessaires.

A la deuxième étape, le mélange est lent et il a pour but de favoriser les contacts entre les particules de floc, de turbidité et de couleur. Cependant, le mélange doit être suffisamment énergique pour engendrer des différences de vitesse de l'eau dans le bassin, mais pas trop. En effet, si tel est le cas, les forces de cisaillement qui s'exercent sur les particules de floc

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

risquent de briser ce dernier, même si la durée du mélange dans un bassin de floculation peut n'être que de 10 min (elle varie en général de 30 à 60 min).

### **f) Influence de la turbidité**

La turbidité des eaux de surface est en grand partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varie de 0,2 à 5,0  $\mu\text{m}$ . il s'agit donc là grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintient le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constatations générales suivantes :

- Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.
- Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant. L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.
- Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile.
- La matière organique adsorbée sur les particules de glaise n'exerce aucune influence sur la quantité de coagulant nécessaire.
- Lorsque la turbidité est due à des particules de diamètres variés, il est plus facile d'effectuer la coagulation que lorsqu'elle est imputable à des particules de diamètres sensiblement égaux.
- La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.
- Il est toujours plus difficile de coaguler les eaux contaminées par des eaux d'égout domestiques et industrielles, car elles exigent des concentrations de coagulant plus importantes que les eaux non contaminées.

### **g) Influence des adjuvants**

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente décantabilité. Les concentrations optimales à mettre en œuvre sont relativement basses, de l'ordre de 13 mg/l de  $Al^{3+}$  et 250 mg/l de bentonite. Sur un effluent industriel réel, le procédé permet de passer d'une DCO de 770 mg/l à moins de 30 mg/l.

Les argiles modifiées peuvent affecter les mécanismes d'adsorption de la matière organique (Smith et al., 1990 ; Jaynes et Vance, 1996). Il a ainsi été démontré la possibilité d'élimination du phénol par un nouveau processus d'adsorption-floculation en utilisant l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation-floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié. Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/l  $FeCl_3$ ) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

### g) Influence des adjuvants

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente décantabilité. Les concentrations optimales à mettre en œuvre sont relativement basses, de l'ordre de 13 mg/l de  $Al^{3+}$  et 250 mg/l de bentonite. Sur un effluent industriel réel, le procédé permet de passer d'une DCO de 770 mg/l à moins de 30 mg/l.

Les argiles modifiées peuvent affecter les mécanismes d'adsorption de la matière organique (Smith et al., 1990 ; Jaynes et Vance, 1996). Il a ainsi été démontré la possibilité d'élimination du phénol par un nouveau processus d'adsorption-floculation en utilisant l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation-floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié.

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/lFeCl<sub>3</sub>) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

Concernant l'abattement des acides aminés sous l'action de la coagulation floculation, peu de travaux de recherche ont été consacrés à ce sujet. Cependant, l'étape de la clarification semble avoir un effet sur les acides aminés retrouvés dans les eaux. La coagulation par le chlorure ferrique a conduit à l'élimination de 20 à 25% de la glycine et de 53% de la phénylalanine (Snoeyink et Chen, 1985). Une diminution de 34 à 72% en acides aminés totaux a été observée après une coagulation floculation avec l'ajout d'alun et de silice activée suivie d'une décantation dynamique avec une préférence pour la forme combinée (Hureiki et al, 1996). Dossier Berne et al (1994) ont aussi confirmé que la clarification (coagulation floculation, décantation et filtration sur sable) peut contribuer dans l'abaissement des acides aminés (de l'ordre de 60%). Les auteurs ont attribué l'élimination observée après la phase de clarification à l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH (à 6,5) suite à l'ajout du Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les floccs. Plusieurs techniques de précipitation des protéines font appel à une combinaison dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères et le recours à la floculation (Bailey et Ollis, 1986 ; Le Cloirec, 1983).

#### **g) Influence des adjuvants**

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente décantabilité. Les concentrations optimales à mettre en œuvre sont relativement basses, de l'ordre de 13 mg/l de Al<sup>3+</sup> et 250 mg/l de bentonite. Sur un effluent industriel réel, le procédé permet de passer d'une DCO de 770 mg/l à moins de 30 mg/l.

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

Les argiles modifiées peuvent affecter les mécanismes d'adsorption de la matière organique (Smith et al., 1990 ; Jaynes et Vance, 1996). Il a ainsi été démontré la possibilité d'élimination du phénol par un nouveau processus d'adsorption-floculation en utilisant l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation- floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié. Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/l  $FeCl_3$ ) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

, tout en indiquant que certains composés y sont plus résistants. Ternes et al. (2002) démontrent par ailleurs l'efficacité des procédés de filtration sur charbon actif en grains dans l'enlèvement des composés étudiés. Enfin, les travaux d'Heberer et al. (2001) indiquent une grande efficacité des procédés de filtration membranaire par osmose inverse dans l'enlèvement de différents PPSP. Par contre, les procédés de coagulation, de floculation et de clarification s'avéreraient peu efficaces en général dans l'enlèvement de ces substances (Vieno et al. 2006; Stackelberg et al. 2004; Ternes et al. 2002). Pour ce qui est de la chloration, Pinkston et Sedlak (2004) ont étudié les réactions entre le chlore et 10 PPSP et concluent que si certains réagissent de façon rapide avec le chlore libre, d'autres ne sont pas touchés par son action.

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

Carballa et al. (2003) ont testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique et polychlorure d'aluminium PAX-18) de sept (07) composés pharmaceutiques. Leurs résultats ont montré que les taux d'abattement des composés neutres (galaxolide, tonalide, carbamazépine, diazépam) étaient différents de ceux des composés acides (ibuprofène, naproxène, diclofénac). Concernant les composés neutres des rendements importants (55-70%) pour tonalide et (50-65%) pour galaxolide, avec un rendement faible pour diazépam (10-25%) et le carbamazépine n'était pas affecté. Le meilleur rendement d'élimination de tonalide et galaxolide est obtenu en coagulant par le polychlorure d'aluminium (PAX-18) et avec le chlorure ferrique pour diazépam. Pour les composés acide seulement le diclofénac qui était affecté (50-70%) sulfate d'aluminium, chlorure ferrique ont donné le meilleur rendement dans ce cas.

#### **g) Influence des adjuvants**

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente décantabilité. Les concentrations optimales à mettre en œuvre sont relativement basses, de l'ordre de 13 mg/l de  $Al^{3+}$  et 250 mg/l de bentonite. Sur un effluent industriel réel, le procédé permet de passer d'une DCO de 770 mg/l à moins de 30 mg/l.

Les argiles modifiées peuvent affecter les mécanismes d'adsorption de la matière organique (Smith et al., 1990 ; Jaynes et Vance, 1996). Il a ainsi été démontré la possibilité d'élimination du phénol par un nouveau processus d'adsorption-floculation en utilisant l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a

## CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation-floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié. Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/l  $FeCl_3$ ) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

bien dégradé dans les stations d'épuration et il est rarement retrouvé dans leurs effluents, tout comme le paracétamol. Néanmoins, Ternes et al. (1998) ont rapporté dans les effluents de stations d'épuration des concentrations inférieures au  $\mu$ g/L et dans les rivières des teneurs inférieures à 140 ng/L. Les auteurs ont aussi trouvé des métabolites comme l'acide salicylique (54  $\mu$ g/L dans les influents de STEP) l'acide gentisique (6,8  $\mu$ g/L) et l'acide hydroxyhippurique (6,8  $\mu$ g/L) mais, dans les effluents, la teneur résiduelle n'est plus que 0,5  $\mu$ g/L d'acide salicylique alors que les autres métabolites ont disparu.

Rezeg(2004) en travaillant sur des composés aromatiques simples a pu mettre en évidence que l'**acide salicylique** lequel possède deux fonctions acides l'une carboxylique et l'autre hydroxyle en position ortho qui est faiblement éliminés par coagulation-floculation, au pH non ajusté (5,38). Le rendement maxima obtenu est de l'ordre 22 %. Ce résultat est confirmé par les travaux de Semmens et Ayers (1985) sur la floculation de l'acide salicylique dissous dans des eaux synthétiques et de rivière.

### **g) Influence des adjuvants**

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente décantabilité. Les concentrations optimales à mettre en œuvre sont relativement basses, de l'ordre de 13 mg/l de  $Al^{3+}$  et 250 mg/l de bentonite. Sur un effluent industriel réel, le procédé permet de passer d'une DCO de 770 mg/l à moins de 30 mg/l.

Les argiles modifiées peuvent affecter les mécanismes d'adsorption de la matière organique (Smith et al., 1990 ; Jaynes et Vance, 1996). Il a ainsi été démontré la possibilité d'élimination du phénol par un nouveau processus d'adsorption-floculation en utilisant l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation-floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié. Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/l  $FeCl_3$ ) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

ont pu être atteints (contre 34% et 41 % pour le chlorure ferrique seul). Enfin, l'ajout des matières particulaires aux réactifs précédents a significativement amélioré les abattements obtenus (jusqu'à 56% pour le COD et 68% pour l'absorbance UV). Le charbon actif est apparu comme le plus intéressant pour l'élimination du carbone organique dissous. (Ounoki, 2012), en examinant l'élimination de la tyrosine et la phénylalanine, a rapporté que les deux acides aminés sont faiblement éliminés par la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seule et le rendement maximal ne peut dépasser 9% pour la tyrosine et 26% pour la phénylalanine. Toutefois, l'introduction du charbon actif en poudre (CAP) combiné à la dose optimale du coagulant, semble améliorer notablement les rendements d'abattement des deux composés (la tyrosine : 96% et la phénylalanine : 90%) et que ces rendements augmentent avec l'accroissement des teneurs en CAP ajoutées. En effet, Bouchemal (2008) en étudiant l'adsorption de la tyrosine sur différents adsorbants, a trouvé que le rendement d'abattement de la tyrosine par le charbon actif en poudre est de l'ordre de 88% dans un milieu non tamponné.

En effet, la combinaison chlorure ferrique/CAP a permis la réduction de la fraction organique (COT) des eaux de la rivière de Colorado de 78%, ce qui a engendré par la suite la diminution des teneurs en sous-produits de désinfection ainsi que les demandes en chlore nécessaires (Najm et al, 1998). Rezeg (2010) travaillant sur l'élimination des SH et l'acide pyroméllitique par combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif, a montré que le pourcentage d'abattement obtenu pour une dose optimale en coagulant se trouve amélioré en présence de quantités croissantes en réactif adsorbant jusqu'à atteindre une valeur optimale de 97,8% à 100mg/l de CAP. Il semble aussi que les meilleurs rendements sont observés pour des pH variant de 4 à 7.

Les bentonites retiennent bien les pesticides cationiques selon un processus d'échange d'ions avec pénétration entre les feuilles argileuses. Alors que les pesticides organochlorés tels le DDT sont adsorbés selon un processus physique (forces de Van Der Waals ou liaison d'hydrogène) (Weed et Weber, 1969).

Combinée avec des coagulants tels que les sels d'aluminium ou les sels ferriques, la bentonite peut contribuer à la réduction des teneurs en matière organique. Ainsi, Kacha et al (1997) en associant la bentonite et l'aluminium, ont pu mettre en évidence l'élimination des colorants acides. Pour un effluent industriel, le procédé a permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 96%.

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

Les oxydes de fer (tels que la goethite) peuvent également retenir les micropolluants organiques tels que les acides aminés en particulier ceux qui présentent une structure aromatique (la tyrosine) aussi bien dans des milieux minéralisés qu'en eau distillée avec des rendements plus ou moins bas (17,44%) (Bouchemal, 2008).

Le charbon actif est un procédé prometteur capable d'éliminer par adsorption un grand nombre de micro-polluants, dont des produits pharmaceutiques (Kümmerer, 2008). C'est un composé extrêmement adsorbant de par sa porosité. En grain, le charbon actif favorise le développement d'une biomasse bactérienne qui participe à la dégradation des substances organiques et de l'ammoniac. De cette manière, le charbon actif peut provoquer la diminution des résidus de médicaments par adsorption et par biodégradation.

L'efficacité de ce procédé pour le diclofénac est assez conséquent, avec plus de 80% d'élimination par charbon actif en poudre (CAP) et jusqu'à 99,7% par charbon actif en grains (CAG) (Rivera, 2012).

#### **g) Influence des adjuvants**

La matière organique peut être éliminée par coagulation-floculation ou/et par adsorption mais la combinaison de ces deux procédés peut permettre d'atteindre des rendements d'élimination meilleurs que ceux observés par l'un ou l'autre procédé utilisé seul. Ainsi, différentes études ont examiné l'élimination des matières organiques à travers la combinaison de réactifs coagulants et matériaux adsorbants introduits au cours de l'étape de coagulation-floculation.

L'association bentonite-aluminium selon (Kacha et al., 1997) permet d'éliminer les colorants acides ou dispersifs en quasi totalité avec une excellente

l'organobentonite qui est une bentonite modifiée par des courtes chaînes organiques cationiques (Shen, 2002). L'élimination du phénol a pu atteindre 90% et ces rendements sont obtenus pour un pH inférieur à 7 lorsque le phénol est sous sa forme neutre. L'amélioration de la force ionique de la solution par ajout des doses différentes du NaCl n'a pas influencé le pourcentage d'élimination du phénol, ce qui est avantageux dans le cas du traitement des eaux usées qui se caractérisent par une grande force ionique.

### CHAPITRE III : ELIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES RÉFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

---

L'élimination de micropolluants sur charbon actif en poudre durant l'étape de coagulation- floculation a montré que la forme moléculaire complexée avec les ions aluminium augmente l'adsorption de la molécule organique. Cette augmentation par adsorption sur charbon actif peut être attribuée à la formation d'un complexe moléculaire entre les ions aluminium  $Al^{3+}$  et la molécule organique, ce complexe semblant s'adsorber davantage que la molécule seule (Cathalifaud et al., 1995).

Une dose de 100mg/l de charbon actif en poudre est suffisante pour éliminer plus de 98% d'une concentration de 250 $\mu$ g/l de fongicide et ceci pour un pH variant entre 5 et 8. L'élimination est moins importante lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié. Toutefois, l'introduction de différentes doses du chlorure ferrique (10-100mg/l  $FeCl_3$ ) simultanément avec le charbon actif en poudre permet l'élimination totale du fongicide même lorsque la dose du charbon actif est diminuée de moitié (Kouras et al., 1995).

#### III.7. CONCLUSION

En conclusion, une meilleure élimination des médicaments est nécessaire à la fois au niveau des stations d'épuration et dans les filières de traitement des eaux potables. Dans la recherche de solutions pour limiter les effets potentiels, il faudra notamment viser la diminution de la diffusion de médicaments. Parmi les solutions éventuelles, on peut citer des mesures de communication et d'éducation, économiques et techniques.

Une des mesures à court terme et à faible coût est la diminution de l'utilisation des médicaments, avec notamment une consommation/utilisation rationnelle et une élimination adéquate des médicaments non utilisés (MNU). L'éducation et la formation des patients par les médecins et les pharmaciens, ainsi que des campagnes d'information publiques bien ciblées et récurrentes pourraient aider à atteindre cet objectif.

Ensuite, à l'heure actuelle, les stations d'épuration (STEPs) ne sont pas conçues pour dégrader les résidus pharmaceutiques qui se trouvent dans les eaux usées. Améliorer l'efficacité des STEPs pour ces produits constitue une mesure technique à moyen terme.

Toutefois, les résidus de médicaments non biodégradables sont très difficilement éliminés et la conception des STEPs pour les dégrader est onéreuse.

# **2<sup>ème</sup> PARTIE**

## **ETUDE EXPERIMENTALE**

# **CHAPITRE I**

**PROCEDURE EXPERIMENTALE  
DES ESSAIS  
COAGULATION-FLOCCULATION EN  
VUE D'ELIMINATION DES COMPOSES  
ORGANIQUES REFRACTAIRES**

## **I.1. INTRODUCTION**

Nous allons au cours de ce présent chapitre décrire les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude.

Les composés organiques choisis pour l'expérimentation seront identifiés ainsi que les milieux de leur dilution.

Nous présenterons également, les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-test.

Le processus de floculation-adsorption de l'acide salicylique, acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol sera réalisé à travers la combinaison de réactifs adsorbant et coagulant. La méthodologie adoptée à ces fins sera décrite au cours de ce chapitre. Le coagulant choisi sera le sulfate d'aluminium et l'adsorbant est le charbon actif. Les caractéristiques de cet adsorbant seront présentées dans le présent chapitre.

## **I. 2. PREPARATION DES REACTIFS**

### **I. 2.1. Préparation des solutions de composés organiques**

Pour chaque milieu de dilution, nous avons préparé une solution mère de 100 mg/l de chacun des composés organiques testés. Celles-ci ont servi d'une part dans la préparation des solutions étalons et d'autre part lors des essais en solutions synthétiques.

## **I.5. DESCRIPTION DES ESSAIS DE FLOCCULATION - ADSORPTION**

Les essais de floculation-adsorption ont concerné les composés suivants : acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol. Ces essais sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire à 6 agitateurs. Les conditions d'agitation adoptées sont:

- une agitation rapide à 200tr/min durant 3 minutes
- une agitation lente à 60tr/min durant 30minutes
- Après ce processus d'agitation, des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher. Les échantillons prélevés sont maintenus sous une centrifugation de 3000tr/min pendant une heure, sur une centrifugeuse de type HETTICH EBA20. Le dosage des composés s'effectue par la suite par spectrophotométrie.

- Les essais de floculation-adsorption sont effectués en combinant le sulfate d'aluminium avec le charbon actif. L'ensemble de ces manipulations est réalisé en eau distillée puis dans les eaux souterraines naturellement minéralisées (Drouh , Oued el hai et Camping).

**b) Acide humique :** Composé de structure plus complexe, en l'occurrence des SH, contenant des fonctions hydroxyles et carboxyles .Pour les besoins de notre étude nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau (6) présente les caractéristiques des SH étudiées.

**Tableau 5 :** Structure chimique des composés organiques étudiés

**Tableau 6 :** Caractéristiques des substances humiques étudiées (Achour, 2001)

	C	H	N	O	Na
Analyse élémentaire (%)	51,5	4,6	0,7	29,3	0,7
Fonctions carboxyles (méq.g <sup>-1</sup> SH)	3,4				
Fonctions hydroxyles (méq.g <sup>-1</sup> SH)	0,8				

Ces solutions sont reproduites dans les différents milieux minéralisés et elles sont maintenues sous agitation magnétique pendant une heure.

A partir des solutions mères, des solutions filles, ont été à chaque fois préparées pour le tracé des courbes d'étalonnage.

Toutes les solutions préparées des produits étudiés n'ont jamais été conservées plus de deux semaines. Pour le paracétamol, en raison de sa moins grande stabilité en solution aqueuse, une préparation des solutions le jour de la manipulation a été réalisée (Soufan, 2011).

### **I. 2.1.2. Milieux de dilution**

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques préalablement choisis dans de l'eau distillée d'une conductivité voisine de 2 à 5  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et d'un pH compris entre 6,07 et 6,79 .

Pour étudier l'impact de la minéralisation sur le rendement de la coagulation-floculation, nous avons utilisé six eaux souterraines. Les principales caractéristiques physico-chimiques de différentes eaux sont récapitulées dans le tableau (7).

**Tableau 7 :** Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution.

## **I.5. DESCRIPTION DES ESSAIS DE FLOCCULATION - ADSORPTION**

Les essais de floculation-adsorption ont concerné les composés suivants : acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol. Ces essais sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire à 6 agitateurs. Les conditions d'agitation adoptées sont:

- une agitation rapide à 200tr/min durant 3 minutes
- une agitation lente à 60tr/min durant 30minutes
- Après ce processus d'agitation, des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher. Les échantillons prélevés sont maintenus sous une centrifugation de 3000tr/min pendant une heure, sur une centrifugeuse de type HETTICH EBA20. Le dosage des composés s'effectue par la suite par spectrophotométrie.
- Les essais de floculation-adsorption sont effectués en combinant le sulfate d'aluminium avec le charbon actif. L'ensemble de ces manipulations est réalisé en eau distillée puis dans les eaux souterraines naturellement minéralisées (Drouh , Oued el hai et Camping).

### I.2.1.3. Préparation du coagulant

Nous avons utilisé le réactif sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) comme coagulant pour tous les essais de coagulation-floculation. Une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 10 g/l de ce réactif dans de l'eau distillée.

### I.2.1.4. Charbon actif

Le charbon en poudre utilisé est produit par la société « RIEDLEL-DE-HAEN ». Les caractéristiques de ce charbon sont présentées dans le tableau (8).

**Tableau 8 :** Caractéristiques du charbon actif en poudre

	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Granulométrie (mesh)	Porosité
Charbon actif en poudre	658	0.8	Mésoporeux

## I.3. METHODES ANALYTIQUES

### I.3.1. Dosage des composés organiques

#### I.3.1.1. Spectrophotométrie

Le dosage des composés organiques testés a été réalisé sur un appareil UV – visible OPTIZEN 2120UV, le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'ondes utilisées sont présentées dans le tableau (9) et elles correspondent, pour chaque molécule, au maximum d'absorbance.

**Tableau 9:** Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance des composés organiques testés

### I.3.1.2. Etalonnage

Pour les composés testés et pour tous les milieux de dilution, des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux. L'étalonnage est refait avant chaque série d'essais. Les figures (11), (12), (13), (14), (15) et (16) représentent l'étalonnage des composés organiques étudiés en eau distillée et en eaux minéralisées.

**Figure 11 :** Courbes d'étalonnage de l'acide humique en eau distillée et minéralisées  
( $\lambda=254\text{nm}$ )

**Figure 13 :** Courbes d'étalonnage de l'**acide Salicylique** en eaux distillée et minéralisées  
( $\lambda=295\text{nm}$ )

minéralisées ( $\lambda=220\text{ nm}$ )

**Figure 15 :** Courbes d'étalonnage de **Diclofénac** en eaux distillée et minéralisées  
( $\lambda=276\text{nm}$ )

### I.3.2. Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux

Les méthodes de dosage utilisées au cours de notre travail sont décrites par Rodier (1996,2005) » et « Tardat et Beaudry(1984) » ou par les catalogues de l'appareillage utilisé.

**Figure 16 :** Courbes d'étalonnage de **Paracétamol** en eaux distillée et minéralisées ( $\lambda=245\text{nm}$ )

- Le pH : est mesuré par un pH mètre digital, l'étalonnage est effectué avant chaque essai avec des solutions tampon 4,01 et 7,00.
- La conductivité est mesurée par un conductimètre électrique de type « WTWD 8 WEILH » donnant des mesures en  $\mu\text{s} / \text{cm}$  et  $\text{ms} / \text{cm}$ .
- Alcalinité : le titre alcalimétrique complet (TA) déterminé selon Rodier (1996,2005) :  
TAC : Neutralisation de l'échantillon par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en présence de méthyle orange.
- La dureté totale ; le titre hydrotimétrique (TH) est déterminé par complexometrie à l'EDTA en présence du Noir Eriochrome T.
- Dosage du Calcium est déterminé par complexometrie à l'EDTA en présence de Murexide ;
- Dureté magnésienne : c'est la différence entre la dureté totale et calcique.
- Les Sulfates sont dosés par colorimétrie en utilisant un photomètre du type « PALINEST PHOTOMETER 5000 ».
- Les Chlorures sont dosés par la méthode de Mohr , titrage avec nitrate d'argent en présence de chromate de Potassium .
- $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  : sont mesurés à l'aide d'un appareil de type : FLAME PHOTOMETER JENWAY CLINICL PFP7.
- Nitrates et Phosphates: sont mesurés à l'aide d'un photomètre du type « HANNA C100 multiparameter ion specific meter ».

#### **I.4. DESCRIPTION DES ESSAIS DE FLOCCULATION.**

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs ( Flocculateur Fischer 1198 ) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr / min . Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 500 ml d'eau.

Un essai de floculation comporte 3 phases (Hecini, 2008, Rezeg, 2010)

1- Phase d'agitation rapide de 200 tr / min pendant 3 minutes durant laquelle on introduit le coagulant.

2 - Phase d'agitation lente de 60 tr / min pendant 30 minutes.

3 - Phase de décantation pendant 30 minutes après laquelle le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0,45 µm. Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre .Au cours de nos manipulations , 3 minutes d'agitation rapide ont été nécessaires du fait que l'ajustement du pH à l'aide de solution de soude et d'acide chlorhydrique a été effectué au cours de cette phase rapide (Guesbaya,1998) L'ajout du tampon phosphate ou autre a été volontairement évité pour ne pas provoquer de réactions secondaires avec l'aluminium .

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et le paramètre pH sur les rendements d'élimination des composés organiques, nos essais ont été conduits dans un premier temps en eau distillée.

. Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer , chacun des acides humique et pyroméllitique a été dissous à raison de ( 1,2 , 5 , 10 et 20) mg / l ainsi que l'acide salicylique , l'acide acétylsalicylique ,le diclofenac et le paracétamol ont été dissous à raison de ( 2,5 , 8 , 10 et 15) mg / l d'eau distillée puis coagulés par des doses croissantes en sulfate d'aluminium .

Le pH est ensuite ajusté aux valeurs (4, 7 et 9), par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0,1 N). Les rendements d'élimination sont ensuite évalués.

L'influence de la minéralisation a été étudiée, dans un second temps, dans des solutions synthétiques en chacun des composés organiques dissous à raison de ( 1,2 , 5 , 10 et 20) mg / l en eaux minéralisées (eau de Drouh F2 , Oued Biskra et Jardin ben Nacer) pour les acide humique et pyroméllitique et à raison de ( 2, 5,8 ,10 et 15) mg/l en eaux minéralisées (eau de Drouh , Oued el hai et Camping) pour l'acide salicylique , l'acide acétylsalicylique ,le diclofenac et le paracétamol puis coagulées avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

Des mesures du pH, de la dureté totale et de l'alcalinité, exprimées respectivement par le titre hydrotimétrique « TH » et le titre alcalimétrique complet « TAC » et de la conductivité ont été réalisées en fin de réaction.

Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui est exprimé par:

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

$C_0$  et  $C_f$  représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

Les concentrations finales des composés organiques sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé dans les différents milieux de dilution. Le tableau (10) récapitule les conditions expérimentales pour tous les milieux de dilution.

**Tableau 10:** Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution

## I.5. DESCRIPTION DES ESSAIS DE FLOCCULATION - ADSORPTION

Les essais de floculation-adsorption ont concerné les composés suivants : acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol. Ces essais sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire à 6 agitateurs. Les conditions d'agitation adoptées sont:

- une agitation rapide à 200tr/min durant 3 minutes
- une agitation lente à 60tr/min durant 30minutes
- Après ce processus d'agitation, des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher. Les échantillons prélevés sont maintenus sous une centrifugation de 3000tr/min pendant une heure, sur une centrifugeuse de type HETTICH EBA20. Le dosage des composés s'effectue par la suite par spectrophotométrie.
- Les essais de floculation-adsorption sont effectués en combinant le sulfate d'aluminium avec le charbon actif. L'ensemble de ces manipulations est réalisé en eau distillée puis dans les eaux souterraines naturellement minéralisées (Drouh , Oued el hai et Camping).

### **I.5. DESCRIPTION DES ESSAIS DE FLOCCULATION - ADSORPTION**

Les essais de floculation-adsorption ont concerné les composés suivants : acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol. Ces essais sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire à 6 agitateurs. Les conditions d'agitation adoptées sont:

- une agitation rapide à 200tr/min durant 3 minutes
- une agitation lente à 60tr/min durant 30minutes
- Après ce processus d'agitation, des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher. Les échantillons prélevés sont maintenus sous une centrifugation de 3000tr/min pendant une heure, sur une centrifugeuse de type HETTICH EBA20. Le dosage des composés s'effectue par la suite par spectrophotométrie.
- Les essais de floculation-adsorption sont effectués en combinant le sulfate d'aluminium avec le charbon actif. L'ensemble de ces manipulations est réalisé en eau distillée puis dans les eaux souterraines naturellement minéralisées (Drouh , Oued el hai et Camping).

### **I.6. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire.

Nous avons décrit ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques nécessaires à nos essais. Nous avons également défini les conditions expérimentales pour la technique de jar-test par laquelle nous avons réalisé, au cours des différentes étapes, nos manipulations de coagulation-floculation.

A travers ce chapitre, il nous a été aussi possible de décrire les essais de floculation-adsorption pour lesquels le coagulant (sulfate d'aluminium) est combiné au charbon actif en vue de l'optimisation de l'élimination de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol.

# **CHAPITRE II**

**ESSAIS DE FLOCCULATION DES  
COMPOSES ORGANIQUES  
REFRACTAIRES EN EAU DISTILLEE**

### II.1. INTRODUCTION

Il s'agit dans un premier temps d'apprécier l'effet de divers paramètres réactionnels au cours de l'élimination des composés organiques choisis (acide humique, acide pyromellitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol) par coagulation-floculation. Il est à signaler que les acides humique et pyromellitique ont déjà fait l'objet dans mon travail de magister, et leur étude a été complétée dans le présent travail (thèse de doctorat). Les nombreuses fonctions chimiques dans la structure complexe de l'acide humique permettront une comparaison avec le comportement des autres composés réfractaires à structure plus simple. Dans un second temps, nous étudierons l'effet de la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif sur l'élimination de l'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol.

Les essais sont tous réalisés en eau distillée et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la dose de charbon actif, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et les lois stœchiométriques ainsi établies.

### II.2. ESSAIS DE FLOCULATION DES COMPOSES ORGANIQUES POUR DES CONCENTRATIONS ET DES pH VARIABLES

#### II.2.1. Résultats

L'eau distillée est enrichie par des concentrations croissantes en composés organiques cités précédemment, acide humique et acide pyromellitique (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Le pH des solutions varie dans une gamme de 4 à 9. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (17), (18), (19), (20), (21) et (22).

Quelque soit la teneur en composés organiques testés et en fait quelque soit également le pH, la même allure des courbes est observée. Nous pouvons ainsi constater que globalement deux zones sont à distinguer :

*i.* Une première zone où le rendement augmente significativement jusqu'à une valeur correspondant à l'optimum de l'élimination de tous les composés testés.

## Chapitre II : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en eau distillée

ii. Une seconde zone où le rendement se stabilise même en présence d'un excès de coagulant.

	Acide salicylique		Acide acétylsalicylique		Diclofénac		Paracétamol	
	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP
<b>Dose optimale de coagulant (mg/l)</b>	300		70		50		40	
<b>Dose optimale de charbon actif (mg/l)</b>		50		90		70		90
<b>Rendement%</b>	66,809	73,617	51,343	96,418	29,524	94,286	67,576	87,576

**Figure 18 :** Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en **acide pyroméllitique** en fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)

	Acide salicylique		Acide acétylsalicylique		Diclofénac		Paracétamol	
	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP
<b>Dose optimale de coagulant (mg/l)</b>	300		70		50		40	
<b>Dose optimale de charbon actif (mg/l)</b>		50		90		70		90
<b>Rendement%</b>	66,809	73,617	51,343	96,418	29,524	94,286	67,576	87,576

--	--	--	--	--	--	--	--	--

### II.2.2. Discussion des résultats

Rappelons que tous nos essais ont été menés à pH ajusté et ce paramètre peut s'avérer important dans la mesure où il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure du composé organique, et d'autre part les formes hydrolysées de coagulant, nous discuterons alors les trois cas du pH étudiés.

#### II.2.2.1. Essais de floculation des composés organiques pour un pH= 4

##### a) Acide humique

**Figure 22 :** Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide **paracétamol** en fl fonction de la dose de coagulant (pH= 4 ; 7 ; 9)

et 20) mg/l est très importante. Elle peut être attribuable aux dimensions et poids molaire élevés des différentes fractions de ces substances (Achour et Guesbaya, 2005).

D'autre part, nous avons pu remarquer que l'acide humique est coagulé selon un dosage stœchiométrique. Une loi linéaire est mise en évidence entre les doses optimales de coagulant et les teneurs initiales en acide humique (figure 23).

Le tableau (11) récapitule les résultats obtenus à l'optimum pour les différentes concentrations testées en acide humique.

**Tableau 11 :** Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des Essais de floculation de l'acide humique à pH = 4 en eau distillée.

En travaillant sur un humate de sodium (JANSEN CHIMICA) de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble, (Guesbaya, 1998) ainsi que (Afoufou, 2002) ont pu aboutir, pour un pH non ajusté, à un rapport massique de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'humate de sodium.

	Acide salicylique		Acide acétylsalicylique		Diclofénac		Paracétamol	
	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP
<b>Dose optimale de coagulant (mg/l)</b>	300		70		50		40	
<b>Dose optimale de charbon actif (mg/l)</b>		50		90		70		90
<b>Rendement%</b>	66,809	73,617	51,343	96,418	29,524	94,286	67,576	87,576

**Figure 23:** Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique à pH =4 en eau distillée.

$$\text{Dose optimale de coagulant (mg/l)} = C_o \text{ (mg acide humique/l)}$$

Babcock et Singer (1979) soulignent que la coagulation des acides fulviques nécessite des doses plus importantes en coagulant que les acides humiques qui se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation.

Notons que pour (Jeckel ,1986), le mécanisme d'interaction entre les humates anioniques et les polycations d'aluminium dissous est une réaction stœchiométrique pour un pH acide. Van Breemen et al(1979) ont abouti à une relation stœchiométrique entre la concentration en acide fulvique, la dose de coagulant et la teneur en fonctions carboxyles. L'auteur suggère que chaque atome de Fe(III) réagit avec un groupement carboxyle sur

l'acide fulvique. En effet, la structure chimique des SH et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. Nos résultats sont confirmés par (Edzwald, 1977 et 1979) lequel évoque l'existence d'une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en acide humique dans la zone de pH de 4 à 6 et qu'à rendement d'élimination égal, de hautes doses d'aluminium sont nécessaires au dessus du pH 6.

En travaillant sur des acides humiques (Rezeg, 2010) a rapporté que l'optimum d'élimination de 5 mg / l d'acides humiques coagulée par 5 mg / l de sulfate d'aluminium, sur une gamme de pH comprise entre 4 et 9, est obtenu vers des pH acides, avec toutefois une gamme optimale du pH entre 4 et 5.

Par ailleurs un dosage stœchiométrique entre la concentration initiale en acide humique et la dose optimale de coagulant a pu être mis en évidence. La loi  $Y = X$ , établie à partir de nos résultats expérimentaux (Tableau 11 et figure 23) est confirmée par l'étude conduite par (Rezeg, 2010) sur la coagulation des acides humiques à pH non ajusté acide pour différentes teneurs en SH (0.5, 2, 5, 7 et 10 mg/l).

### **b) Composés organiques simples**

Toutes les courbes ainsi illustrées sur les figures (18) ,(19) ,(20) ,(21) et (22) montrent que pour les différentes concentrations testées (1,2,5,10 et 20 mg/ l ) pour l'acide pyromellitique et (2,5,8 ,10 et 15 mg/ l ) pour l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique ,le Diclofenac et le Paracétamol ,les rendements augmentent avec l'accroissement de la dose de Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH)

supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

des substances humiques et vu leur état complètement dissous. Dans nos conditions expérimentales (pH=4), un mécanisme de complexation peut aussi conduire à la formation des complexes insolubles entre les composés testés et les composés hydroxo-aluminiques

**Tableau 12:** Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyromellitique à pH =4 en eau distillée.

Concentration initiale en acide pyroméllitique (mg/l)	Dose optimale en coagulant (mg/l)	Rendement %
1	20	8,14
2	30	8,392
5	60	9,174
10	100	10,885
20	400	13,436

**Tableau 13:** Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le Diclofenac et le Paracétamol

à pH =4 en eau distillée.

**Figure 24:** Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en Acide pyromellitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, Diclofenac et Paracétamol ; à pH =4 en eau distillée.

Y : dose optimale en coagulant (mg/l)

X : concentration initiale de l'acide organique (mg/l)

- Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.
- Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de

coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

- 
- 7 mg/l de sulfate d'aluminium par mg/l d'acide acétylsalicylique.
- 6 mg/l de sulfate d'aluminium par mg/l de diclofenac.
- 6 mg/l de sulfate d'aluminium par mg/l de paracétamol.

En se référant aux données bibliographiques, l'élimination de l'acide pyromellitique, le paracétamol et l'acide acétylsalicylique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité, mais le pH = 4 a complètement limité leur réactivité.

En travaillant sur cinq composés organiques simples (pyrogallol, acide gallique phloroglucino l'acide salicylique et l'acide pyromellitique (Rezeg, 2004) a rapporté qu'à pH non ajusté (4 à 6) et pour une concentration initiale de composé organique testé, l'acide salicylique et pyromellitique sont peu affectés par la variation de la dose de coagulant. Alors qu'à pH =5,5, l'augmentation de la concentration initiale (0,5, 2, 5,8 et 10 mg/l) de l'acide pyromellitique aboutit à une amélioration au niveau des rendements et une demande plus importante de coagulant.

Par ailleurs selon (Lefebvre ,1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques.

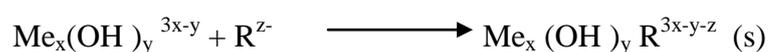
Ainsi, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organique/espèces hydrolysées métalliques (Rakotonaviro et al, 1989).

Signalons que cette première phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses à pH ajusté à 4. De ce fait, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la

coagulation-floculation. La formation des oxo-hydroxydes métalliques solides serait peu favorisée et la part prise par l'adsorption purement physique serait faible à ce pH.

Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels acides des acides organiques et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Ainsi, dans le cas de l'acide pyromellitique, le pH très acide (pH =4) a pu jouer un rôle déterminant et limiter sa réactivité avec le sulfate d'aluminium malgré sa structure chimique (deux fois deux groupements COOH contigus).

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de tous les composés simples testés à pH = 4 par coagulation- floculation au sulfate d'aluminium, s'effectue principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationique et la matière organique



$\text{R}^{z-}$  : matière organique

Me : Al ou Fe

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l)

.Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

De sa part (Rezeg, 2004), pour un pH = 5,5, suggère que le mécanisme d'interaction entre l'acide pyromellitique et les polycations d'aluminium dissous est une réaction stœchiométrique. Elle indique une stœchiométrie de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyromellitique.

Hall et Packham (1965) notent également que pour des pH optima de 5 à 6, il existe une relation stœchiométrique entre la teneur en matière humique et la dose de coagulant.

Au cours de nos essais, l'acide pyromellitique a présenté des propriétés très proches de celles des acides humiques vis à vis de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. En effet, les réactions sont stœchiométriques entre la teneur du composé organique et le taux de coagulant et les rendements d'élimination augmentent en même temps que la concentration initiale du composé.

### II.2.2.2. Essais de floculation des composés organiques pour un pH=7

#### a) Acide humique

A partir des résultats de coagulation-floculation de différentes concentrations testées en acide humique (1, 2, 5, 10 et 20 mg / l) par des doses croissantes en sulfate d'aluminium illustrés sur la figure (17), nous pouvons constater que les pourcentages d'abattement des acides humiques sont aussi importants à pH= 7 bien que les rendements soient légèrement inférieurs à ceux des essais réalisés à pH= 4.

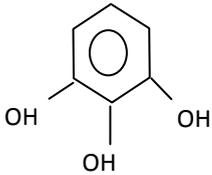
Le tableau (14) présente pour chaque concentration testée en acide humique, les résultats des rendements aux doses optimales en sulfate d'aluminium.

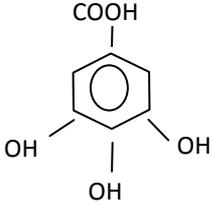
**Tableau 14 :** Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique à pH = 7 en eau distillée.

L'ajustement des couples de valeurs (concentration en acide humique, dose optimale de coagulant) par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à la relation de 2 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique (figure 25).

**Figure 25** : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=7).

$$\text{Dose optimale de coagulant (mg/l)} = 2C_o \text{ (mg acide humique /l)}$$

	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609

Pyrogallol Masse molaire = 126.11	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
Acide gallique Masse molaire = 172.12	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

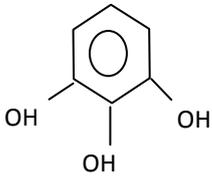
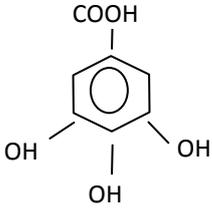
**Figure 26 :** Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en Acide pyromellitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofenac et paracétamol ; pH=7 en eau distillée.

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du

coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

**Tableau 17:** Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium Pour différents teneurs en acide gallique et pyrogallol (Rezeg, 2004)

	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
 Acide gallique Masse molaire = 172.12	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus

importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Notons que l'évolution des composés testés en eau distillée, a présenté des propriétés très proches de celles des SH vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium. Cependant la demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements est beaucoup plus importante dans le cas de tous les composés simples testés.

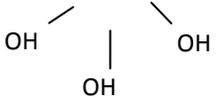
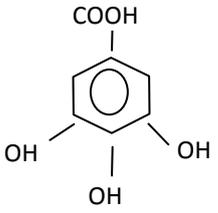
Il est possible que la nature des composés simple à savoir leur état dissous, leur faible dimension et leur faible masse moléculaire soient la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est importante. Cette hypothèse est confirmée par (Lefebvre, 1990) qui a mentionné que la coagulation par complexation entre espèces solubles pour conduire à une précipitation ne peut être effective que si la masse molaire des complexes formés est suffisamment importante. Dans le cas contraire (masse molaire de composé organique faible), le complexe reste en solution et peut conduire à l'apparition d'un résiduel en métal dans la solution clarifiée. Les fractions de hautes masses moléculaires offrent une meilleure précipitation ce qui expliquerait la demande moins importante en coagulant pour l'acide humique comparativement aux composés simples testés.

En se référant aux données bibliographiques, l'élimination des composés testés ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité.

A pH=7, les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floes comportant un mélange de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe et d'espèces chargées positivement tels que  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})^+$ . Par ailleurs, nous avons pu observer que les pKa des quatres fonctions Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5

 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
 Acide gallique Masse molaire = 172.12	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

iminés par coagulation-floculation, à pH=9. Les rendements maxima obtenus sont respectivement de l'ordre de (4,54 à 15,66) ;(6,89 à 31 ; 49) et (14,57 à 49,83) %.

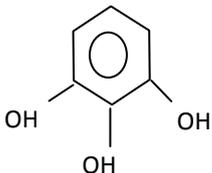
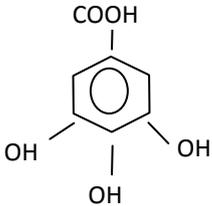
La deuxième catégorie se rapporte à l'acide salicylique qui est bien éliminé dans les conditions de nos essais (pH=9). A l'optimum, l'élimination de l'acide salicylique est de l'ordre de (53,92 à 66,79)%. Par ailleurs, nous pouvons constater que les rendements d'élimination des composés testés se stabilisent au-delà de l'optimum.

Aussi, il faut remarquer que l'acide salicylique est bien éliminé (pH=9) avec un rendement légèrement moindre, comparé à ceux obtenus à pH =4 et à pH =7.

Par ailleurs, nous pouvons constater d'après les différentes courbes illustrées sur les figures (17), (18), (19), (20), (21) et (22) que pour toutes les concentrations testées en composés choisis, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle, les rendements se stabilisent.

Les tableaux (18) et (19) récapitulent respectivement les rendements aux doses optimales pour l'acide humique et l'acide pyroméllitique, l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofénac et le paracétamol.

**Tableau 18 :** Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide humique et l'acide pyroméllitique à pH = 9 en eau distillée.

		Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
 <p>Pyrogallol Masse molaire = 126.11</p>	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5	
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609	
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72	
 <p>Acide gallique Masse molaire = 172.12</p>	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100	
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482	
	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08	

**Tableau 19 :** Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation d'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol. à pH = 9 en eau distillée.

L'ajustement des couples de valeurs (concentration en composés testés, dose optimale de coagulant) par la méthode des moindres carrés linéaires permet de conclure que la coagulation-floculation des composés testés est une réaction stœchiométrique. Néanmoins, la dose de coagulant nécessaire pour éliminer 1mg/l de l'acide salicylique (70mg/l) est autant plus élevée que celles nécessaires pour enlever 1 mg/l de Diclofenac (6mg/l), acide acétylsalicylique (7mg/l) et Paracétamol (6 mg/l) figures(27) et (28).

**Figure 27 :** Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide humique en eau distillée (pH=9).

Dose optimale de coagulant (mg/l)=3Co (mg acide humique /l)

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

**Figure 28:** Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique, acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol à pH=9 en eau distillée.

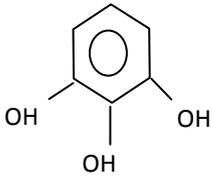
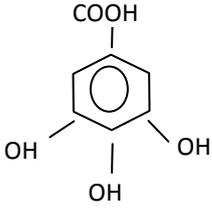
Nous avons pu observer, que les rendements d'élimination de l'acide humique, acide salicylique acide acétylsalicylique, Diclofénac, Paracétamol ainsi que l'acide pyroméllitique diminuent alors que le dosage stœchiométrique augmente vers des pH basiques (Cas de pH=9). Cependant, les rendements d'élimination de l'acide acétylsalicylique, Diclofénac et Paracétamol diminuent de même que le dosage stœchiométrique. Il est à noter que le rendement d'élimination de l'acide salicylique à pH=9 est appréciable bien qu'il est légèrement inférieur à celui atteint aux pH 4 et 7. Il est à noter aussi que la demande en

coagulant, la plus élevée, revient à l'acide salicylique pour tous les pH étudiés de pH=4 à pH=9, elle est respectivement (10 ; 63 et 70 mg/l).

Nous avons aussi pu constater de nos résultats que, globalement, le rendement diminue en passant de pH=4 à pH= 9 .Ceci est confirmé par nombreux auteurs. (Rezeg ,2010), en travaillant sur des acides humiques tout en faisant varier le pH pour une dose constante de coagulant, ont pu observer que les rendements d'élimination des SH diminuent vers des pH basiques.

### II.3. ESSAIS DE COMBINAISON SULFATE D'ALUMINIUM/CHARBON ACTIF EN EAU DISTILLEE

**Figure 29 :** Elimination de l'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofenac et paracétamol

	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
 Acide gallique Masse molaire = 172.12	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482
	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08

(5mg/l) en fonction du CAP combiné à des doses différentes en sulfate d'aluminium (pH= 7).

Globalement, Les rendements d'élimination des quatre composés testés d'après la figure (29) atteignent, à dose optimale en sulfate d'aluminium (mg/l), des

valeurs importantes quelle que soit la quantité du charbon actif adoptée. En effet, le pourcentage d'abattement des composés choisis augmente progressivement avec les quantités du CAP et des rendements appréciables sont obtenus (>90%) entre 50 et 90 mg/l de CAP.

### II.3.1.2. Discussion des résultats

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination des composés choisis sur le charbon actif en poudre sont en général supérieurs à ceux obtenus lorsque le coagulant est utilisé seul. Par ailleurs, les rendements d'élimination des composés testés sont importants même à des faibles doses de CAP.

Le tableau (20) présente l'amélioration des rendements entre le coagulant seul et avec la combinaison.

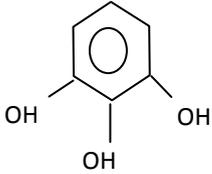
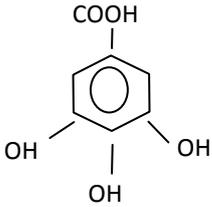
**Tableau 20:** Récapitulatif des résultats d'élimination des composés organiques réfractaires choisis (5mg/l) par le coagulant seul et par le SA+CAP

	Acide salicylique		Acide acétylsalicylique		Diclofénac		Paracétamol	
	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP	Coagulant seul	Coagulant + CAP
<b>Dose optimale de coagulant (mg/l)</b>	300		70		50		40	
<b>Dose optimale de charbon actif (mg/l)</b>		50		90		70		90
<b>Rendement%</b>	66,809	73,617	51,343	96,418	29,524	94,286	67,576	87,576

Les résultats acquis s'accordent avec les données bibliographiques qui évoquent que le charbon actif retient bien les matières organiques en particulier les composés aromatiques. Le charbon actif, d'après Yuasa et al. (1997) possède un coefficient d'adsorption plus élevé pour les fractions de faible poids moléculaire que pour les fractions de poids moléculaire

élevé. D'autre part, la littérature précise que contrairement aux molécules organiques aliphatiques, les molécules aromatiques sont bien éliminées par rétention sur le charbon actif (Leclourec, 1985 ; Gaid et al., 1991). Les composés testés seraient retenus sur le charbon actif comme pour la plupart des molécules organiques, par une adsorption physique. En effet, l'ensemble des études réalisées par Didier (1997) sur cinq charbons actifs différents permettent de conclure que le mécanisme principal d'adsorption des polluants étudiés est de la physisorption dans la microporosité des charbons actifs. Pour les polluants de type phénol, les sites d'adsorption les plus énergétiques sont les micropores fins et moyens à condition qu'ils soient accessibles aux molécules de polluants ; pour l'acide phtalique, il semble plutôt que ce sont les gros micropores, les micropores fins et moyens étant probablement difficiles d'accès. De même, l'étude d'adsorption des molécules organiques (phénol, paranitrophénol, acides benzoïque, salicylique et picrique) sur des charbons actifs bruts ou ayant subi des traitements, indique que les phénomènes d'adsorption sont essentiellement dus aux interactions de Van der Waals mis en évidence par leur aspect énergétique (Julien et al., 1994).

**II.3.2. Effet du pH sur l'élimination des composés testés**

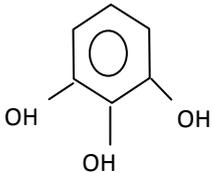
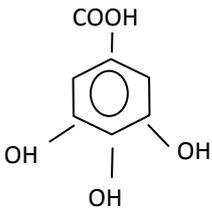
	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482

Acide gallique Masse molaire = 172.12	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08
--	-------------------------	------	------	------	------

D'après les résultats obtenus, nous distinguons que pour l'acide acétylsalicylique, le diclofénac et le paracétamol, des rendements importants sont obtenus sur une large gamme de pH (2 à 7) mais ces rendements sont plus appréciables entre pH 4 et 7. Pour l'acide salicylique, une meilleure élimination est atteinte, notamment entre pH 5 et 7. Par ailleurs, un rendement maximal est obtenu à pH=7, pour l'acide salicylique, le paracétamol et l'acide acétylsalicylique, il est respectivement de 78%, 85% et 96%. Un rendement maximal est atteint à pH=6 pour le diclofénac (98%).

Au delà d'un pH=7, le pourcentage d'abattement des composés testés diminue progressivement jusqu'à une valeur inférieure à 25 % à pH=9.

### II.3.2.2. Discussion des résultats

	Concentration initiale (mg/l)	0,5	2	5	10
 Pyrogallol Masse molaire = 126.11	Dose optimale (mg/l)	3	3	5	5
	Rendement optimal %	77,542	66,461	53,817	42,609
	pH au rendement optimal	6,39	6,10	5,25	4,72
	Dose optimale (mg/l)	25	25	90	100
	Rendement optimal %	86,690	81,739	72,785	66,482

Acide gallique	pH au rendement optimal	4,34	4,41	4,37	4,08
Masse molaire = 172.12					

Notons qu'à pH compris entre 4 et 7, les produits d'hydrolyse de l'aluminium contribueraient davantage dans les rendements d'élimination des SH d'autant plus que la quantité du coagulant impliqué dans le processus de combinaison correspond à l'optimale. Aux alentours d'un pH plus élevé, la matière organique détient une charge négative significative qui peut affecter l'adsorption soit par une attraction électrostatique directe ou une attraction physique entre la surface du charbon et la matière organique (Newcomb, 1999 ; Treguer et al., 2005). Par ailleurs, Rezeg (2010) en étudiant l'élimination des SH par combinaison sulfate d'aluminium/ CAP, a remarqué que les rendements d'abattement sont plus appréciables entre pH 4 et 7. Au delà d'un pH=7, le pourcentage d'abattement des SH diminue progressivement jusqu'à une valeur de 32,58% à pH=9. Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

### II. 4. CONCLUSION

L'objectif de notre étude était d'étudier la possibilité d'élimination des composés organiques réfractaires( acide humique ,acide pyromellitique , acide salicylique , acide acétylsalicylique ,diclofenac et paracétamol ) en eau distillée par coagulation-floculation. Tout comme pour l'acide humique, les rendements d'élimination des composés testés à pH=7 augmentent de même que la dose de coagulant, avec les différentes concentrations initiales testées. Le dosage stœchiométrique ainsi obtenu, pourrait être lié à la présence de groupements carboxyliques conduisant aux mécanismes réactionnels spécifiques. Lefebvre (1990), suite à une étude réalisée sur plusieurs acides fulviques aquatiques de structures chimiques différentes, a démontré qu'aux taux optima de coagulant, le rendement d'élimination est lié à la teneur en fonction carboxyles de l'acide fulvique, l'élimination est d'autant meilleure que la teneur en fonctions carboxyles de l'acide fulvique est plus importante. Il suggère que les fonctions carboxyles des SH réagissent avec les polymères cationiques solubles d'hydroxyde ferrique pour conduire à la formation de complexe.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination (tableau 17). Aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence dans le cas du pyrogallol, les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles et ne dépassent pas (5mg/l). Toutefois, un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale en acide gallique et la dose optimale de coagulant. La pseudo-stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisée par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

n au sulfate d'aluminium et d'établir ensuite des lois stœchiométriques entre la concentration des composés organiques testés et la dose optimale de coagulant tout en observant l'influence de paramètres réactionnels sur le dosage stœchiométrique .

Les essais réalisés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des composés choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances et les doses de coagulant augmentent.

Les résultats obtenus et leur interprétation présentés dans ce chapitre, montrent que :

- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide humique est obtenu à  $\text{pH} = 4$ , le mode d'action du coagulant se traduit par une complexation entre l'acide humique et les composés hydroxo-aluminiques solubles. De bons rendements d'élimination aux doses optimales en coagulant ont été aussi observés à  $\text{pH} = 7$ . Cependant, la demande en coagulant semble être plus importante qu'à  $\text{pH} = 4$ . En effet, les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pourraient être favorisées au dépens des réactions de complexation avec l'acide humique. D'autre part, les ions  $\text{OH}^-$  du milieu et qui fixent le  $\text{pH}$  peuvent également être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium.
- Le meilleur rendement d'élimination de l'acide pyroméllitique est obtenu à  $\text{pH} = 7$  alors que le  $\text{pH} = 4$  a limité sa réactivité.
- Les composés pharmaceutiques (acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofenac et paracétamol) ont évolué différemment suivant le  $\text{pH}$  du milieu de dilution. Ainsi, on peut distinguer les deux catégories suivantes :
  - a)
    - Par ailleurs, il s'est avéré qu'à  $\text{pH} = 9$ , le rendement d'abattement des composés choisis est généralement faible et l'influence du taux de traitement est peu significative. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes anioniques solubles, pourraient conduire à une mauvaise coagulation-floculation.
    - Les résultats présentés et leur discussion ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et  $\text{pH}$ ) sur le dosage stœchiométrique composé organique /sulfate d'aluminium et ont montré que pour tous les composés choisis, le dosage stœchiométrique augmente en passant du  $\text{pH} = 4$  à  $\text{pH} = 9$ , excepté l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol, qui ont présenté le même dosage stœchiométrique à  $\text{pH} = 4$  qu'à  $\text{pH} = 9$ .
    - Nos essais de floculation-adsorption ont été réalisés en adoptant des conditions optimales qui avaient été déterminées au cours des essais de floculation au sulfate d'aluminium. Ce dernier, pour des doses égales aux optima a été combiné avec des quantités croissantes en charbon actif.

D'autre part, les essais de combinaison réalisés à  $\text{pH}=7$  avec le charbon actif et le sulfate d'aluminium à une dose optimale montrent que tous les composés testés (acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofenac et paracétamol) peuvent être notablement éliminés par ce processus.

# **CHAPITRE III**

**ESSAIS DE FLOCCULATION DES  
COMPOSES ORGANIQUES  
REFRACTAIRES  
EN MILIEUX MINERALISES**

## **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

### **III.1. INTRODUCTION**

Afin de mettre en évidence l'effet de la minéralisation des eaux sur l'élimination des composés organiques réfractaires testés, nous nous proposons de poursuivre l'étude par des essais de coagulation-floculation en solutions minéralisées et dopées par les composés organiques précédemment testés en eau distillée. Il s'agit ensuite de mettre en évidence les effets combinés de sulfate d'aluminium et du charbon actif en poudre sur l'élimination de l'acide salicylique, acide acétylsalicylique, diclofénac et paracétamol. Les milieux aqueux de dilution sont des eaux souterraines naturellement minéralisées de la région de Biskra.

### **III.2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

#### **III.2.1. Résultats**

Les résultats des différents essais sont illustrés sur les figures 31, 32, 33,34, 35 et 36. Ces figures représentent l'évolution des rendements d'élimination, dans des eaux de minéralisation variable, des différents composés organiques réfractaires testés.

### **IV.2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate

## **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

### **III.2.2. Discussion des résultats**

Comparés aux résultats en eau distillée (cf. chapitre II), nous pouvons constater que la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés organiques réfractaires par coagulation-floculation.

## **V. 2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et

**Figure 34 :** Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations d'**acide**

**Figure 36 :** Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations de

**Paracétamol** en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.

l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

optimum et permettent d'apprécier l'effet d'une minéralisation croissante sur l'efficacité du procédé.

**Figure 35 :** Evolution des rendements d'élimination de différentes concentrations de **diclofenac** en fonction de la dose de coagulant et pour une minéralisation variable.

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

**Tableau 21:** Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour l'acide humique et l'acide pyroméllitique (5mg/l)

**Tableau 22 :** Récapitulatif des valeurs optimales de coagulant et des rendements d'élimination pour L'acide salicylique, l'acide acétyle salicylique, le diclofenac et le paracétamol (5mg/l)

## VI.2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX

### **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

---

## **SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

La figure (37) montre que pour l'acide humique, le dosage de coagulant augmente lorsque la dureté totale diminue. Par contre, Les figure (37) et (38) montrent que pour l'acide pyromellitique, l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique le dosage de coagulant augmente lorsque la dureté totale augmente. Le diclofenac et le paracétamol gardent le même dosage stœchiométrique pour tous les milieux de dilution excepté le paracétamol qui voit son dosage stœchiométrique diminuer lorsque la dureté totale augmente.

**Tableau 23 : Lois stœchiométriques pour les différentes eaux testées**

## **VII. 2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

## **VIII. 2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

#### **IX.**

**Figure 38:** Mise en évidence de lois stœchiométriques pour l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol dans les différentes eaux minéralisées testées

## **2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

Ceci est confirmé par la baisse du TAC au cours des essais et celle du pH (figure 39), (figure 40) et (figure 41).

**Figure 39 :** Evolution du TAC (Eau. Camping) au cours de la floculation des composés organiques (5mg/l)

**Figure 40 :** Evolution du pH (Eau. Camping) au cours de la floculation des composés organiques réfractaires (5mg/l)

**Figure 41 :** Evolution du TAC et du pH (Eau jardin ben Nacer) au cours de la floculation des acides pyromellitique et humique ( $C_0= 5\text{mg/l}$ )

### **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

---

La présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constitutifs de la dureté des eaux peut par ailleurs contribuer à l'amélioration de l'élimination de certains composés organiques.

Divers auteurs (Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998) ont ainsi proposé qu'une coagulation naturelle entraînée par la présence des ions calcium et magnésium puisse coexister avec une coagulation au sulfate d'aluminium. Afin de confirmer cet aspect, nous avons réalisé des essais de floculation en absence de coagulant sur des échantillons d'eau de Camping dopés par 5 mg/l d'acides organiques (Tableau 24).

**Tableau 24** : Élimination d'acides organiques (5mg/l) en eau minéralisée (Eau. Camping)  
en absence de coagulant

**XI.**

**XII.**

**XIII.**

**XIV.**

**XV.**

**XVI.**

**XVII.**

**XVIII.**

**XIX.**

**XX.**

**XXI.**

**XXII.**

**XXIII.**

**XXIV.**

**XXV. . FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**III.3. ESSAIS DE COMBINAISON SULFATE D'ALUMINIUM/CHARBON ACTIF  
EN EAUX MINERALISEES.**

### **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

Dans le but d'étudier l'influence de la matrice minérale sur l'élimination des composés organiques réfractaires choisis par combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif, Les solutions d'eaux minéralisées de Drouh, Oued el hai et Camping sont dopées par une concentration constante des composés choisis (5mg/l) et traitées par une dose fixe de sulfate d'aluminium (20 à 350mg/l) et des quantités croissantes du charbon actif (50 à 100 mg/l).

Sur la figure 42 où sont représentés les résultats des essais, nous constatons que les composés organiques réfractaires testés sont fortement éliminés à partir de 50 mg/l en CAP.

Comparativement aux rendements acquis en eau distillée, le charbon actif a beaucoup amélioré les rendements d'élimination des composés organiques réfractaires testés dans les eaux minéralisées (figure 42).

#### **III.3.1. Résultats**

Les rendements d'élimination des composés organiques réfractaires testés en eaux minéralisées, d'après la figure 38 atteignent, à dose optimale en sulfate d'aluminium (100mg/l), des valeurs importantes quelle que soit la quantité du charbon actif adoptée. Cependant, l'effet de la dose du réactif adsorbant est plus évident dans le cas de paracétamol et Diclofénac. En effet, le pourcentage d'abattement des deux composés augmente progressivement avec les quantités du CAP et des rendements appréciables sont obtenus (>95%) et (>97%) respectivement pour le paracétamol et le Diclofénac avec une demande en CAP plus élevée pour le paracétamol que pour le Diclofénac.

**XXVI.2. FLOCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

La rétention des composés testés par le CAP semble par contre être affectée par la matrice minérale du milieu. En effet, pour la même dose en CAP, les rendements d'élimination de l'acide salicylique et le paracétamol augmentent de 73,617% et 87,576 en eau distillée à 83,829% et 90,645 pour l'eau minéralisée (eau Camping). Par contre, la minéralisation semble inhiber l'adsorption de l'acide acétyl salicylique sur le CAP. Le rendement d'abattement décroît de 96,418% en distillée jusqu'à 89,394% en eau Camping mais avec une dose moins élevée en CAP (70mg/l). De nombreux auteurs ont noté que la matrice minérale de la solution a un effet sur le pourcentage des matières organiques éliminé par combinaison sulfate d'aluminium/ adsorbant. Les espèces minérales dissoutes en particulier le calcium et le magnésium peuvent jouer le rôle de pontage entre les particules chargées négativement et les sites d'adsorbant. Des précipités telles que l'hydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ) ou les carbonates de calcium ( $CaCO_3$ ) résultant de la minéralisation du milieu peuvent contribuer à la réduction de matière organique en l'adsorbant sur leur surface (Gu et al, 1994 ; Merrill et Jordan, 1975 ; Dziubek et Kowal, 1984). Cependant, d'autres éléments minéraux notamment les chlorures et les sulfates peuvent jouer un rôle inhibiteur au cours du processus de l'élimination en entrant en compétition avec les matières organiques vis-à-vis de la surface de l'adsorbant (Seghairi, 2007).

Par ailleurs, l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) semble très efficace pour les différents milieux de minéralisation testée (figure 42). Nous remarquons également que pour chaque milieu de dilution, les rendements d'élimination des composés choisis augmentent avec les doses croissantes en CAP. Les meilleurs rendements, pour le Diclofénac (>97%) sont obtenus dans les eaux minéralisées (eau Camping) pour une dose en CAP égale à 50 mg/l alors que dans le cas de l'eau distillée le rendement optimal est de 94% pour une teneur en CAP égale à 70 mg/l.

**Figure 42 :** Elimination des composés choisis (5mg/) en fonction du charbon actif combiné à une dose fixe de sulfate d'aluminium (dose optimale mg/l) dans les eaux minéralisées

**XXVII. 2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et

l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**III.3.2. Discussion des résultats**

Comparativement aux rendements atteints en eau distillée, le charbon actif a beaucoup amélioré les rendements d'élimination des composés organiques réfractaires choisis dans les eaux minéralisées (figure 42). D'une façon générale, on peut distinguer deux catégories, la première englobe le diclofénac et l'acide salicylique qui voient leurs rendements d'élimination augmenter en passant de l'eau la plus minéralisée (eau Camping) à celle la moins minéralisée (eau Drouh) avec une demande en CAP plus élevée en eau la moins minéralisée qu'en eau la plus

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

minéralisée , la deuxième englobe l'acide acétylsalicylique et le paracétamol qui voient leurs rendements d'élimination augmentent en passant de l'eau la moins minéralisée (eau Drouh) à celle la plus minéralisée avec une demande en CAP plus élevée en eau la moins minéralisée qu'en eau la plus minéralisée pour le paracétamol alors que demande en CAP plus élevée en eau la plus minéralisée qu'en eau la moins minéralisée pour l'acide acétylsalicylique.

Les tableaux 25, 26, 27, et 28 présentent les rendements d'élimination à doses optima de l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable

**Tableau 25** : Rendements d'élimination à doses optima de **L'acide salicylique** (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable

**XXVIII. 2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**XXIX.2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**Tableau 26** : Rendements d'élimination à doses optima de l'acide acétyle salicylique (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable

**Tableau 27** : Rendements d'élimination à doses optima de **diclofenac** (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable

## **XXX. 2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulée par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**Tableau 28 :** Rendements d'élimination à doses optima de **paracétamol** (5mg/l) par floculation-adsorption dans des milieux de minéralisation variable

Des études déjà réalisées par Randtke et Jespen (1982), ont signalé que l'adsorption de matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique, notamment par la présence de cations bivalents particulièrement  $\text{Ca}^{2+}$ . C'est ainsi que Seghaïri en 2007 a constaté que les ions calcium et magnésium introduits sous forme de  $(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{Mg Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  entraînent une amélioration au niveau des rendements d'élimination du phénol par adsorption sur CAP.

### Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés

---

Les résultats acquis s'accordent avec ceux obtenus par Bouchemal (2008) qui a noté que le rendement maxima d'élimination de la tyrosine par le CAP (sans ajout de sulfate d'aluminium) est de 88,88% en distillée alors qu'il est de 98,83% et en milieu minéralisé.

Diverses études (Randtke et Jespen, 1982 ; Weber et al, 1983 ; Compinas et Roza, 2006) ont montré que la vitesse d'adsorption de la matière organique naturelle sur le

### **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

charbon actif augmente avec l'accroissement de la force ionique notamment en présence des cations bivalents particulièrement  $\text{Ca}^{2+}$ . C'est ainsi que Seghairi (2007) en étudiant l'adsorption de molécules organiques phénoliques sur différents adsorbants, a trouvé que l'ajout des ions de calcium et magnésium sous forme de  $(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  améliore la rétention du phénol par le CAP. Cette amélioration est expliquée par le rôle de pontage de ces cations entre l'adsorbat et le charbon actif.

**XXXI.**

**XXXII.**

**XXXIII.**

**XXXIV.**

**XXXV.**

**XXXVI.**

#### **XXXVII. 2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

**XXXVIII. 2. FLOCCULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN EAUX  
SOUTERRAINES**

Les eaux souterraines utilisées consistent en six eaux de forage de la région de Biskra (Eaux de Drouh F2, Oued Biskra, Jardin ben Nacer, Drouh, Oued el Hai et de Camping). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (cf. Tableau 7). L'acide humique et l'acide pyromellitique ont été dissous à raison de (1,2, 5, 10 et 20) mg/l ainsi que l'acide salicylique, l'acide acétylsalicylique, le diclofenac et le paracétamol (2, 5, 8, 10 et 15) mg/l dans les différentes eaux considérées et coagulées par des doses variables en sulfate d'aluminium. Du fait que les eaux souterraines sont suffisamment tamponnées, aucun ajustement de pH n'a été réalisé.

#### **III.4. CONCLUSION**

Au cours de ce chapitre, nous avons entamé un aspect fondamental de notre étude, il s'agit d'établir des relations entre la composition chimique des eaux et la variation du rendement, d'une part et les lois stœchiométriques d'autre part.

En milieux aqueux minéralisés, l'évolution des composés organiques réfractaires par floculation au sulfate d'aluminium montre que les doses de coagulant requises en ces milieux sont beaucoup plus importantes. L'efficacité d'élimination de la matière organique réfractaire en eaux minéralisées serait étroitement liée à la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents pouvant interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions  $\text{OH}^-$  et ceci peut expliquer les

### **Chapitre III : Essais de floculation des composés organiques réfractaires en milieux minéralisés**

---

demandes plus élevées en coagulant en milieux minéralisés. Une diminution nette des rendements d'élimination de l'acide pyroméllitique, l'acide acétylsalicylique et le paracétamol a été constatée en passant de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau Jardin Ben Nacer) dans le cas de l'acide pyroméllitique et (eau Camping) dans le cas de l'acide acétylsalicylique et le paracétamol.

Concernant les lois stœchiométriques dose optimale de coagulant /concentration initiale des composés organiques réfractaires, les relations établies ont mis en évidence des coefficients stœchiométriques variables selon la dureté totale des eaux testées.

et paracétamol) ont évolué différemment suivant le milieu de dilution. Ainsi, on peut distinguer les deux catégories suivantes :

D'autre part, les essais de combinaison réalisés en eaux minéralisées avec le charbon actif et le sulfate d'aluminium à une dose optimale montrent que tous les composés organiques

# **CONCLUSION GENERALE**

# Conclusion générale

---

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,...).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,...).

## Conclusion générale

---

Ainsi, une certaine corrélation semble apparaître entre l'évolution des coefficients stoechiométriques et les paramètres tels que la conductivité, la dureté ou encore le TAC.

De ce fait, il est possible de conclure que le dosage optimal de coagulant dans une station de traitement dépendra non seulement des paramètres conventionnels tels que la turbidité, le pH, la quantité en matière organique mais aussi de la structure chimique des substances organiques, de la matrice minérale en présence, de sa composition et les proportions diverses en éléments soit inhibiteurs soit promoteurs du procédé.

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

# Conclusion générale

---

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de

## Conclusion générale

---

leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,...).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de m En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries

## Conclusion générale

---

pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

ise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires

# Conclusion générale

---

ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

En raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers et il en résulte l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites réfractaires ou bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

## **Conclusion générale**

---

Dans une filière classique de traitement de l'eau potable, on a généralement recours à un procédé de coagulation-floculation dont l'optimisation des performances présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau. Ce traitement peut en effet éliminer un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe (adsorption, ozonation,....).

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

**Académie nationale de pharmacie / ANP (2008)**, Médicaments et environnement. Rapport de l'Académie national de Pharmacie, Paris (France).

**Achour S., Moussaoui K. (1993)**, Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, Tribune de l'Eau, 564, 31-34.

**Achour S. (2001)**, Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-ouzou, Algérie.

**Achour S., Guergazi S. (2002)**, Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.

**Achour S., Guesbaya N. (2005)**, Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. Larhyss Journal, 04, 153-168, Biskra, Algérie.

**Afoufou F. (2002)**, Incidence de la préoxydation au chlore et au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Thèse de Magister, E.N.S.H., Blida, Algérie.

**Agence de l'Eau Seine- Normandie /ASN. (2003)**, La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires, France.

**Aiken G.R. (1984)**, Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. Envir. Sci. Technol., 18, 978-981.

**Almendros G., Guadalix M.E., Gonzalez-Vila F.J., Martin F. (1996)**, Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. Org. Geochem. 24, 6/7, 651-659.

**Amirtharajah A., Mills K.M. (1982)**, Rapid-Mix design for mechanisms of alum coagulation, J. Am. Water. Wks. Ass., 74, 4, 210-216.

**Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. (2003)**, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, 50, 1319-1330.

**Ashton D., Hilton M., Thomas K.V. (2004)**, Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, Sci Total Environ., 333, 167-184.

**Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D. (2007)**, Occurrence and fate of steroid hormones in wastewater treatment plants. Revue des Sciences de l'Eau, 20,1, 89-108.

**Ayele J., Fabre B., Mazet M. (1993)**, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon en poudre, Revue science de l'eau, 6, 381-394.

**Babcock D.B., Singer P.C. (1979)**, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 3, 149-152.

**Babel S., Takizawa S. (2000)**, A study on membrane fouling due to algal deposition. Water science & technology, 41, 10-11, 327-335.

**Babel S., Takizawa S., Ozaki H. (2002)**, Factors affecting seasonal variation of membrane filtration resistance caused by *Chlorella* algae. *Water Research*, 36, 5, 1193-1202.

**Babel S., Takizawa S. (2010)**, Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration. *Desalination*, 261, 1-2, 46-51.

**Bacha N. (2013)**, Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux à minéralisation variable. Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.

**Bacha N., Achour S. (2013)**, Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/acide pyromellitique en eau distillée, *Larhyss Journal*,13, pp. 109-123. Université de Biskra, Algérie.

**Bailey J. E., Ollis D. F. (1986)**, *Biochemical engineering fundamentals*. New York: McGraw-Hill Book Co.

**Barceló D. (2003)**, Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22, 14-16.

**Beausse J. (2004)**, Selected drugs in solid matrices: A review of environmental occurrence, determination and properties of principal substances, *Horizontal-DS-26 Pharmaceuticals*, 1-36, Rapport Anjou Recherche Veolia Water, France.

**Behloul S. (2009)**, Evaluation de la matière organique dans l'eau du barrage de Timgad, mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie de l'eau / dessalement et environnement, université el hadj Lakhdar, Batna.

**Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005)**, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *J Hazard Mater*, 122, 195-204.

**Bernhardt H., Lusse B. Hoyer O. (1986)**, The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic matter-Z. *Wass-Abwass. Forsch.*, 19, 219-228.

**Bonnélye V., Guey L., Del Castillo J. (2008)**, UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit. *Desalination*, 222, 1-3, 59-65.

**Bontoux J. (1993)**, Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles eaux usées, eaux de boisson. Cebedoc ed., Liège,169 p.

**Bottero J. Y., Lartiges B. (1992)**, Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants/floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs, mines et carrières-Industrie minérale- *Les Techniques*, 10, 37-43.

**Bouchemal, F. (2008)**, Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants, Mémoire de Magister en hydraulique, Université de Mohamed Khider, Biskra,Algérie.

**Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T., Pojer K. (2002)**, Pollution toxique et Ecotoxicologie : Notions de base, Guide technique N° 7, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, France.

**Bou-Hamad S., Abdel-Jawad M., Ebrahim S., Al-Mansour M., Al-Hijji A.(1997),** Performance evaluation of three different pretreatment systems for seawater reverse osmosis technique. *Desalination*, 110, 1-2, 85-91.

**Boulassel A. (2014),** Evaluation de la toxicité de deux médicaments : le paracétamol et l'ibuprofène, sur un modèle cellulaire : paramecium tetraurelia. Essai à l'échelle subcellulaire. thèse de doctorat LMD universite badji mokhtar , Annaba ,Algérie.

**Boutiba Z. (2004),** Quid de l'Environnement Marin. Edit: Dar El Gharb, 273p.

**Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A., Mitra S. (2003),** Pharmaceuticals and personal care products in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada , *The Science of the Total Environment*, 311, 135-149.

**Boyd G.R., Shaoyuan Z., Grimm D.A. (2005),** Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes, *Water Research*, 39, 668-676.

**Brausch J.M., Connors K.A., Brooks B.W., Rand G.M. (2012),**Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review of recent toxicological studies and considerations for toxicity testing D.M. Whitacre (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Springer US, Boston, MA, 218,1-99.

**Bruchet A. (1985),** Applications de la technique de pyrolyse CG-SM à l'étude des matières organiques non volatiles des eaux naturelles ou en cours de traitement. Doctorat de 3e Cycle, Université de Poitiers,n°1U50.

**Burton G.A. (1992),** Plankton, Macrophyte, Fish and amphibian toxicity testing of fresh water sadimentc".In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assesment*, Lesis, Chelsea, MT. USA. 167-176.

**Buser H.R., Muller M.D., Theobald N. (1998),** Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibrac Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea, *Environ. Sci. Technol.*,32, 1, 188-192.

**Carballa M., Omil F., Lema J.M. (2003),** Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from municipal wastewater by physico-chemical processes. *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*, 2 , 2 , ISSN,1579-4377.

**Castaing J. B. (2011),** Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture pour la sauvegarde et le maintien de la qualité des mollusques bivalves .Thèse de doctorat , Génie des procédés.Nantes.France.

**Cargouët M., Perdiz D., Mouatassim-Souali A., Tamisier-Karolak S., Levi Y. (2004),** Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of The Total Environment*, 324, 55-66.

**Cathalifaud G., Ayele J., Mazet M. (1995),** Optimisation of micropollutant removal onto powdered actived carbon during the coagulation-flocculation step, *J Water SRT - Aqua .*,44, 2, 55-59.

**Cathalifaud G., Ayele J., Mazet M. (1998),** Aluminium effect upon adsorption of natural fulvic acids onto PAC, *Wat. Res.*, 32, 8, 2325-2334.

**Cemagref (2004),** Facteurs expliquant la présence de matière organique dans les eaux superficielles en Bretagne : Analyse des données existantes. Rapport final.

**Chow C.W.K., Panglich S., House J., Drikas M., Burch M.D., Gimbel R. (1997)**, A study of membrane filtration for removal of cyanobacterial cells. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua.*, 46, 6, 324-334.

**Christian V., Kimberly B., Eva I., Debbis V. (2000)**, Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water, *Wat. Res.*, 34, 12, 3247-3257.

**Christman R.F., Ghassemi M. (1966)**, Chemical nature of organic colors in water, *J. Am. Water. Wks. ass.*, 59, 6, 723-741.

**Chua K.T., Hawlader M.N.A., Malek A. (2003)**, Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore. *Desalination*, 159, 3, 225-243.

**Clayden J., Greeves N., Warren S. (2012)**, *Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, New York.

**Clément M., Seux R., Moussa B. (1983)**, Etudes des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux d'alimentation préparées à partir d'eaux clarifiées par des sels de ce métal, *Trib. Cebedeau*, 480, 336, 469-481. Liège, Belgique.

**Cleuvers M. (2003)**, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, 142, 185-194.

**Compinas M., Roza M.J. (2006)**, The ionic strength effect on microsystem and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC, *Journal of colloid and interface science*, 299, 2, 520-529.

**Cotim da cunha L. (2000)**, Caractérisation de la matière organique particulaire et dissoute dans un fleuve méditerranéen, le Tech. Thèse de Doctorat, Université de Perpignan. France.

**Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand, D.W., Howe K.J. et Tchobanoglous G. (2005)**, *Water treatment: principles and design*. 2<sup>e</sup> éd. John Wiley & Sons, New York.

**Croué J. pH. (1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

**Dahane S. (2015)**, La preconcentration des micropolluants organiques dans l'eau et de leur extraction par des nanomatériaux thèse de doctorat en chimie organique. Université d'Oran .Algérie.

**Darwano H. (2013)**, Développement d'une méthode d'extraction des contaminants émergents dans les solides particuliers par LDTD-APCI-MS/MS. Mémoire du grade de Maître ès sciences (M. Sc.) en chimie. Université de Montréal.

**Daughton C.G. (2001)**, Emerging pollutants and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment, *Am Soc Mass Spectrom.*, 2001, 12, 1067-1076.

**Dealda M.J., Diazcruz S., Petrovic M., Barcelo D.(2003)**, Liquid chromatography –tandem mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs, and alkylphenolic surfactants) in the environment, *J Chromatogr A.*, 1000, 503-506.

**Degbey C., Makoutode M., Agueh V., Dramaix M., De Brouwer C. (2011)**, Facteurs associés à la qualité de l'eau de puits et prévalence des maladies hydriques dans la commune d'Abomey-Calavi (Bénin). *Santé*, 21, 47-55.

**Degremont (1989)**, Mémento technique de l'eau, 9eme édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome1, 131-145.

**Degremont (2005)**, Mémento technique de l'eau, 10eme édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome1, 131-145.

**Dentel S.K. (1991)**, Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ.Control.*, 21, 1, 41-135.

**Desjardins R. Lavoie J. Lafrance P., Prevoste M. (1991)**, Comparaison de l'évolution de la qualité de l'eau dans deux réseaux de distribution. *Science et technique de l'eau*, 24, 04, 321-331.

**Desjardins R. (1997)**, Le traitement des eaux. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. France.

**Didier F. (1997)**, Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement, Thèse Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, France.

**Donn J., Mendoza M., Pritchard J. (2008)**, Pharmaceuticals found in drinking water, affecting wildlife and maybe humans. The Associated Press.

**Doré M. (1989)**, Chimie des oxydants-Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.

**Dossier-Berne F., Panais B., Merlet N., Cauchi B., Legube B. (1994)**, Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. *Environ. Technol.*, 15, 901-916.

**Drogué P., Blais J.F., Mercie G. (2007)**, Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.

**Duchauffour P. (1991)**, Pédologie, sol, végétation, environnement, 3<sup>ième</sup> édition, Masson Co. EC, European Commission 2001 Extensive wastewater treatment.

**Duursma E., Dawson R. (1981)**, Evolution, composition, interactions and chemistry of organic matter in seawater, *Marine organic chemistry*. Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier Oceanography Series.

**Dzialowski E.M., Turner P.K., Brooks B.W. (2006)**, Physiological and reproductive effects of beta adrenergic receptor antagonists in *Daphnia magna*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50, 4, 503-510.

**Dziubek A.M., Kowal A.L. (1984)**, Effect of magnesium hydroxide on chemical treatment of secondary effluent under alkaline conditions. Proceedings of water reuse symposium III; American water works association research foundation, San Diego. 2<sup>nd</sup> ed.

**Ebrahim S., Bou-Hamed S., Abdel-Jawad M., Burney N. (1997)**, Microfiltration system as a pretreatment for RO units: Technical and economic assessment. *Desalination*, 109, 2, 165-175.

**Edeline M. F. (1992)**, *Epuration physico-chimique des eaux*, 2<sup>ème</sup> édition, Ed. CEBEDOC, France.

**Edzwald J.K., HAFT J.D., BOAK J.W. (1977)**, Polymer coagulation of humic acids, waters, *jour. Environ. Engineering, Div-ASCE*, 103, 989-1000.

**Edzwald J.K. (1979)**, Coagulation of humic substances- *AICHE Sym. Series 190, Water 1979*, 75, 54-62.

**Falconer I.R., Chapman H.F., Moore M.R., Ranmuthugala G. (2006)**, Endocrine-disrupting compounds: a review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse. *Environmental Toxicology*, 21, 2, 181-191.

**Farré M.L., Pérez S., Kantiani L., Barceló D. (2008)**, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27, 991-1007.

**Feitosa-Felizzola J., Temine B., Chiron S. (2007)**, Evaluating on-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography - ion trap mass spectrometry for reliable quantification and confirmation of several classes of antibiotics in urban wastewaters, *J Chromatogr A.*, 1164, 95-104

**Fent K., Weston A.A., Caminada D. (2006)**, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, 122-59.

**Feraudet A. (2009)**, *Détection des polluants émergents dans l'eau : état des lieux*. Adebitech.France.

**Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A., Garric J. (2003)**, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental safety*, 55, 359 - 370.

**Ferrari B., Mons R., Vollat B., Fraysse B., Paxeus N., Lo Giudice R., Pollio A., Garric J. (2004)**, Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 1344-1354.

**Ferro Y. (2013)**, *Evaluation de l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur le compartiment algal des écosystèmes aquatiques Mise au point d'outils pour la surveillance des milieux récepteurs*. Thèse de doctorat. Lyon.

**Flotron V., Delteil C., Bermond A. , Camel V. (2003)**, Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376.

**Gaid K., Lemarchand D., Martin G., Laverber C. (1991)**, Adsorption De Micropolluants Sur Charbon Actif (Essais D'Interprétation). *Rev. Sci. Eau.*, 1, 1, 38-44.

**Galey C., PaSlawski D. (1993)**, Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161, 46-49.

**Garric J., Ferrari B., Fraysse B., Mons R., Vollat B. (2006)**, Effects of some human pharmaceutical on freshwater organisms | [Impact de médicaments à usage humain sur les organismes aquatiques d'eau douce]. *Environnement, Risques et Santé*, 5, 4, 290-295.

**Gicquel L. (1996)**, Elimination par adsorption sur charbon actif de l'altrazine contenue dans les eaux à potabiliser : Etude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation, Thèse de Doctorat, université de Rennes1, n° ordre 1649.

**Gimbel R., Panglisch S., Loi-Brügger A. (2006)**, Particle removal with membranes in water treatment in Germany - state of the art and further developments. *Innovation of Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment Yokohama*, 5 p.

**Gjessing E.T., Lee G.F. (1967)**, Fractionation of dissolved organic matter in natural waters on sephadex columns. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 631-638.

**Gobas F., Morrison H.A. (2000)**, Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In: R.S. Boethling & D. Mackay (eds). *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*, Lewis, Boca Raton, Florida, USA, pp. 189-231.

**Gogate P.R., Pandit A.B. (2004)**, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.

**Gonzalez-Vila F.J. , Lankes U. , Ludemann H.D. (2001)**, Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 58-59, 349-359.

**Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., Mccarthy J.F. (1994)**, Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Mechanisms and models-Environ.Sci. Technol.*, 28, 1, 38-46.

**Guesbaya N. (1998)**, Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de magister en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.

**Hall E.S., Packham R.F. (1965)**, Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 57, 9, 1149-1166.

**Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E. (1998)**, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review. *Chemosphere*, 36, 357-393.

**Hama T., Handa N. (1983)**, The seasonal variation of organic constituents in a eutrophic lake, Lake Suwa, Japan. Part II. Dissolved organic matter. Arch. Hydrobiol., 98,4, 443-462.

**Hartmann N., Erbs M., Wettstein F.E., Schwarzenbach R.P., Bucheli T.D. (2007)**, Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng.L-1 level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards. Journal of chromatography. A, 1138,1-2, 132-140. Etats-Unis

**Harvey H. (2006)**, Sources and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column. In Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA, pp. 1-25.

**Hayes M.H.B., Mac Carthy P., Malcolm R.L. (1989)**, Humic Substances II – In Search of Structure. Swift, R. S. (eds.), Wiley, Chichester.

**Heath E., Kosjek T., Farre M., Quintana J.B, de Alencastro L.F., Castiglioni S., Gans O., Langford K., Loos R., Radjenović J., Rocca L.M., Budzinski H., Tsipi D., Petrovic M., Barcelo D. (2010)**, Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples. Talanta, 81, 4-5, 1189-96.

**Heberer T., Feldmann D., Reddersen K., Altmann H., Zimmermann T. (2001)**, Removal of Pharmaceutical Residues and Other Persistent Organics from Municipal Sewage and Surface Water Applying Membrane Filtration, Water Resources Update, 120, 8-29.

**Heberer T. (2002a)**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters, 131, 1-2, 5-17.

**Heberer T. (2002)**, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. J Hydrol ., 266,175

**Heberer T. , Feldmann D.(2005)**, Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazépine in municipal sewage effluents, J Hazard Materials, 122, 211-218.

**Heberer T. , Feldmann D.(2005)**, Corrigendum to “Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazépine in municipal sewage effluents –Modeling versus measurements, J Hazard Materials, 127, 249

**Hecini L. (2008)**, Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de Magister en hydraulique, Université de Biskra.Algérie.

**Hecini L., Achour S. (2008)**, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d’aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.

**Hedges J.I. (1988)**, Polymerization of humic substances in natural environments. In: Humic substances and their role in the environment. Life Sciences Research report 41. Frimmel F.H. &Christman R.F. (Eds), Wiley interscience, Chichester, 45-58.

**Hernandez de Leon H.R . (2006)**, Supervision et diagnostic des procédés de production d’eau potable, thèse de doctorat en Sciences Appliquées, Toulouse.

**Hernando M.D., Mezcua M., Fern´andez-Alba A.R., Barcelo D. (2006)**, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334-42.

**Hignite C., Azarnoff D.L. (1977)**, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences* , 20, 337-341.

**Huggett D.B., Brooks B.W., Peterson B., Foran C.M., Schlenk D. (2002)**, Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* ,43, 2 , 229-235.

**Hureiki L., Gauthier C., Prevost M. (1996)**, Etude de l'´evolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau*, 9, 3, 297-318. \* Hureiki, L., Gauthier, C., Prevost, M. 1996, Etude de l'´evolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau.*, 9, 3, 297-318.

**Hsing H.J., Chaing P.C., Chang E.E., Chen M.Y. (2007)**, The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141 ,1 , 8-16.

**Hua W., Bennett E. R. , Letcher R. J. (2006)**, Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research*, 40 , 2259-2266.

**Ikehata K., El-Din M.G. (2006)**, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.

**Ikehata K., Naghashkar N. J., El-Din M. G. (2006)**, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 353-414.

**Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y-H., Choi K. (2002)**, Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, 36(4), 859-870.

**Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Pascarella L., Parrella A. (2005)**, Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of the Total Environment*, 346, 87-98

**Isidori M., Nardelli A., Parrella A., Pascarella L., Previtiera L. (2006)**, A multispecies study to assess the toxic and genotoxic effect of pharmaceuticals: Furosemide and its photoproduct. *Chemosphere*, 63, 785-793.

**Isidori M., Bellotta M., Cangiano M., Parrella A. (2009)**, Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International*, 35, 826-829.

**Jarde E., Mansuy L., Faure P. (2003)**, Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68,69, 331-350.

- Jaynes W.F., Vance G.F. (1996)**, BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes, *Soil Sci Soc Am J.*, 60, 1742-1749.
- Jeckel M. (1985)**, Removal of humic substances in ground water treatment. *Wat. Supply.*, 3, 61-66.
- Jeckel M. (1986)**, Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 1535-1542.
- Jiskra M., Hollender J. (2008)**, "Fate of the pharmaceutical diclofenac " Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Jossens L., Prausvits L.H., Fritzz W., Schlumder E.U., Myers A.L. (1978)**, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solution, *Chemical Engineering Science*, 33, 1097-1106.
- Julien F., Gueroux B., Mazet M. (1994)**, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.*, 28, 12, 2567-2574.
- Jürgens M.D., Holthaus K.I.E, Johnson A.C., Smith J.J.L., Hetheridge M., Williams R.J. (2002)**, The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 480-488.
- Kacha S., Ouali M.S., Elmaleh S. (1997)**, Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium, *Rev. Sci. Eau.*, 2, 233-248.
- Kang K-H., Shin H.S., Park H. (2002)**, Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Wat. Res.*, 36,16, 4023-4032.
- Kar A. (2004)**, Advanced practical medicinal chemistry. New age international publishers. School of pharmacy addis ababa university .Ethiopia.
- Keil F. (2008)**, Les Moyens d'Intervention pour Réduire la Pollution de l'Eau : Principes Actifs de Médicaments pour l'Homme. Guide Pratique du projet de recherche start I. de R. S.-E. (ISOE) GmbH, ed., Francfort-sur-le-Main, Allemagne.
- Khemis M., Tanguy G., Leclerc J. P., Valentin G., Lapique F. (2005)**, Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions : Relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal, process safety and environmental protection 83. 50-57.
- Kim J.S. ,Chian E.S.K., Saunders F.M., Perdue E.M., Giabbai M.F. (1989)**, Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - " Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants", Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., *Advances in Chemistry Series 219*, American Chemical Society, Washington, chap. 29, 472-497.

**Kinney C.A., Furlong E.T., Kolpin D.W., Burkhardt M.R., Zaugg S.D., Werner S.L., Bossio J.P., Benotti M.J. (2008)**, Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science & Technology*, 42, 1863-1870.

**Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009)**, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402-417.

**Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002)**, Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.

**Kouras A., Zouboulis A., Samara C., Kouimtzis T. (1995)**, Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical process, *Chemosphere*, 30, 12, 2307-2315.

**Kostich M. S., Lazorchak J. M. (2008)**, Risks to aquatic organisms posed by human pharmaceutical use. *Science of the Total Environment*, 389, 329-339.

**Kümmerer K., Steger-Hartmann T., Meyer M.(1997)**, Biodegradability of the antitumor agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and sewage, *Water Res.*, 1997, 31, 2705-2710

**Kümmerer K. (2008)**, Strategies for Reducing the Input of Pharmaceuticals into the Environment. Chapter 25. In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. pp. 411 - 418.

**Kümmerer K. (2009)**, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90, pp.2354-66. DOI : 10.1016/j.jenvman.2009.01.023.

**Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S. (2012)**, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.

**Le bec R., Mandon, F., Sorrento L.J., Labouyrie, L., Merlet M. (1994)**, Comparaison de l'activité biologique de différents charbons actifs en Grains, GRUTTEE, Poitiers, 2, 62,1-13.

**Le Cloirec P. (1983)**, Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologiques à charbon actif, Thèse docteur ingénieur, université Rennes I.

**Le Cloirec P. (1985)**, Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes.France.

**Lee N., Amy G., Croué J.P. (2006)**, Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Research*, 40, 12, 2357-2368.

**Lefebvre E. (1990)**, Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

**Lefebvre E., Legube B. (1990)**, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24, 5, 591-606.

**Lefebvre E., Legube B. (1993)**, Coagulation–floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, 27, 3, 433-447.

**Leenheer J. A. (1981)**, "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters". *Environ. Sci. Technol.*, 15 5, 578-587.

**Leeuwen C. J. V., Hansen B.J., Debruijn J.H.M. (2007)**, The management of industrial chemicals in the EU. *Risk Assessment of Chemicals: An Introduction*. C. J. V. Leeuwen and T. G. Vermeire, Springer, 511-551.

**Legube B., Xiong F., Croue J.P., Dore M. (1990)**, Etude sur les acides fulviques extrait d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Rev. Sci. Eau.*, 3,4, 399-424.

**Legube B. (1996)**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire-Bretagne .France.

**Lemarchand D. (1981)**, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Docteur-Ingénieur, ENSCR, Rennes. France.

**Letterman R.D., vanerbrook S.G. (1983)**, Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) signification of sulfate ion and pH, *Wat. Res.*, 17, 195-204.

**Levet D. (2008)**, Guide pratique des Substances Toxiques dans les Eaux Douces et Littorales du Bassin Seine-Normandie .Aquascop, éditions AESN.France.

**Liao W., Christman R.F., Johnson J.D., Millington D.S., Hass J.R. (1982)**, Structural characterization of aquatic humic material, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 403-410.

**Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2005)**, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Res.*, 39, 2219-2228.

**Loizeau V. (2014)**, prise en compte d'un modèle de sol multi-couches pour la simulation multi-milieux a l'échelle européenne des polluants organiques persistants, thèse de doctorat de l'université paris-est .France.

**Lorain O., Hersant B., Persin F., Grasmick A., Brunard N., Espenan J.M. (2007)**, Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction. *Desalination*, 203, 1-3, 277-285.

**Mac Carthy P. (2001)**, The principles of humic substances. *Soil Sci.*, 166,11, 738-751.

**Mac Carthy, P., Clapp C.E., Malcom R.L. , Bloom P.R. (1990)**, Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings. Madison, Wisconsin, Soil Sci. Society of America.

**Maroga Mboula V. (2012)**, Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire. Thèse de doctorat. Université Nantes Angers Le Mans, la Loire. France.

**Marques C.R., Abrantes N., Goncalves F. (2004)**, Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans. I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid. *Environ. Toxicol.*, 19, 518-526.

**Martin J.P., Haider K. (1971)**, Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Sci.*, 111, 54-63.

**Martinez-Huitle C.A. , Ferro S. (2006)**, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.

**Merril D.T., Jordan R.M. (1975)**, Lime-induced reactions in municipal waters. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 2783-2808.

**Meunier F. et Sun L.M. (2003)**, Adsorption Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire : TIB318DUO (ref. article : j2730).

**Metcalf C.D., Koenig B.G., Bennie D.T., Servos M., Ternes T.A., Hirsch R. (2003)**, Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 2872-2880.

**Mohammedi R. (1999)**, Détermination de lois stœchiométrique dose de coagulant-substances humiques en milieux minéralisés, mémoire d'ingénieur d'état en hydraulique. Université de Biskra, Algérie.

**Mompelat S., Le Bot B., Thomas O. (2009)**, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35, 803-814.

**Monteiro S.C., Boxall A.B.A. (2010)**, Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. In D. M. Whitacre, ed. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Heslington, York: Springer, 202, 53 - 154.

**Morita H., Nakamura H., Mimura S. (1974)**, Phthallic acid ester in water, *Water. Res.*, 8, 10,781-788.

**Mouchet P., Bonnélye V. (1998)**, Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Aqua.*, 47, 3, 125-141.

**Najm I., Tate C., Selby D. (1998)**, Optimizing enhanced coagulation with pac addition: a case study, *Journal AWWA.*, 90, 10.

**Nassef M. Matsumoto S., Seki M., Khalil F., Kang I.J., Shimasaki Y., Oshima Y., Honjo T. (2010)**, Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, 80, 1095-100.

**Newcomb G. (1999)**, Charge Vs. Porosity – Some influence on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, *Water Sci.Technol.*, 40, 9, 191-198.

**Newcomb G., Donnati C., Drikas M., Hayes R. (1994)**, Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon, *Water. Res.*, 28, 8, 173-1742.

**Norman N. (2011)**, List of NORMAN Emerging Substances OECD (1993), guidelines for testing of chemicals. Organisation de coopération et de développement économiques.

**Oliver B., Thurman E.M. (1983)**, Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential - In "Water chlorination: Environmental impact and health effects", Ed. By JOLLEY R.L., Ann Arbor science Publishers, 4, 237-241.

**O'Melia N. (1972)**, Coagulation and flocculation – In "Physicochemical processes for water quality control", Ed. By WEBER W.J., A Wiley Interscience Publication, New York, Chap. 2, 6-107.

**Ounoki S. (2012)**, Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques. Université de Biskra, Algérie.

**Packham R.F., Ratnayayka D. D. (1992)**, Water clarification with aluminium coagulants, *Water supply*, 10, 4, 35-47.

**Paffoni C., Welte B., Gousailles M., Montiel A. (2006)**, Nouvelles molécules mises en cause par les directives européennes : de la station d'épuration à l'usine de traitement d'eau potable. *Journal Européen d'Hydrologie*, 37, 21-37.

**Panizza M., M. Zolezzi M., Nicoletta C. (2006)**, Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 225-232.

**Parsons S. (2004)**, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.

**Paxeus N. (2004)**, Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine,  $\beta$ -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Sci.Technol.* 50, 5, 253-260.

**Pearce G.K. (2007)**, The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. *Desalination*, 203, 1-3, 286-295.

**Pearce G.K. (2008)**, UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. *Desalination*, 222, 1-3, 66-73.

**Pépin J.M. (2006)**, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Centre universitaire de formation en environnement - Université de Sherbrooke.

**Pinkston K. E., Sedlak D. L. (2004)**, Transformation of Aromatic Ether- and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 14, 4019-4025.

**Poirier R., Hospitalier-Rivillon J. (2008)**, L'eau destinée à la consommation humaine : *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69, 496-505

**Purdom C.E., Hardiman P.A., Bye V.A., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P. (1994)**, Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Chem Ecol.*, 8, 275-285

**Quintana J.B., Weiss S., Reemtesma T. (2005)**, Pathways and the metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Res.*, 39, 2654-2664.

**Rahni M. (1994)**, Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

**Rakotonaviro E., Tondre C., Bottero J.Y., Mallevalle J. (1989)**, Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, *Wat. Res.*, 23, 9, 1137-1145.

**Ramade F. (1977)**, *Écotoxicologie*, Volume n°9 de Collection d'écologie. Éditions Masson, 205 pp. France.

**Ramade F. (1992)**, *Précis d'Écotoxicologie*, Volume n°22 de Collection d'écologie. Éditions Masson, 300 pp. France.

**Randtke S.J., Jespen C.P.(1982)**, Chemical pre-treatment for activated carbon adsorption, *JAWWA.*, 73, 8, 411-419.

**Reddersen K. et Heberer T. (2003)**, Formation of an artifact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples, *J Chromatogr A.*, 2003, 1011, 221-226.

**Rezeg A. (2004)**, Élimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.

**Rezeg A. (2010)**, Étude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en hydrauliques. Université de Biskra, Algérie.

**Rezeg A., Achour S. (2005)**, Élimination d'acides organiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *LARHYSS Journal*, 4, 141-152. Biskra, Algérie.

**Rivera A. (2012)**, Évaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et du diclofénac dans le milieu aquatique, Mémoire de Master en Sciences et Gestion de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, Belgique.

**Roberts P.H., Thomas K.V. (2005)**, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.*, 356, 143-153.

**Rodier J. (1996)**, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème Ed. Dunod, Paris.

**Rodier J. (2005)**, L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9ème édition, Ed. DUNOD. Paris.

**Rook J.J. (1974)**, Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters - Water treatment and examination, 23, 234-243.

**Routledge E.J., Sheahan D., Desbrow C., Brighty G.C., Waldock M., Sumpter J.P. (1998)**, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach, Environ .Sci .Technol., 32, 1559-1565.

**Sacher F., Lange F.T., Brauch H.J., Blankenhorn I. (2001)**, Pharmaceuticals in ground waters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, J Chromatogr A., 938, 199-210

**Santé Canada (2006)**, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Les bactéries pathogènes d'origine hydrique : Micro-organismes préoccupants courants et émergents.

**Schmidt W., O'Rourke K. Hernan R., Quinn B. (2011)**, Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. Marine pollution bulletin, 62, 1389-1395.

**Schnitzer M., Khan S.U. (1972)**, Humic substances in the environment, Marcel DEKKER Inc., New York.

**Schnitzer M., Khan S.U. (1978)**, Soil organic matter. New York, Elsevier scientific publ.

**Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D. (2004)**, Toxic effects of the nonsteroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. Aquatic Toxicology, 68, 2, 141-150.

**Seghairi N. (2007)**, Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis à vis de polluants organiques aromatiques des eaux- comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.

**Semmens M.J. (1979)**, Organics removal by coagulation: A review and Research needs, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 10, 588-603.

**Semmens M.J., Field, T.K. (1980)**, Coagulation: Experiences in organics removal, j. am. Water. Wks. ass. 72, 8, 476-483.

**Semmens M.J., Ayers K. (1985)**, Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, Water, Journal AWWA., 77, 5, 79-84.

**Senesi N., Miano T.M., Brunetti G. (1996)**, Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances, in: A. Piccolo (Eds.), Humic substances in terrestrial ecosystems, 531-593.

**Servos M.R., Bennie D.T., Burnison B.K., Jurkovic A., McInnis R., Neheli T., Schnell A., Seto P., Smyth S.A., Ternes T.A. (2005)**, Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 336, 155-170.

**Smith J.A., Jaffe P.R., Chiou C.T. (1990)**, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ Sci Technol.*, 24, 8.

**Snoeyinc V.L., Chen A. S. C. (1985)**, Removal of organic micropollutants by coagulation and adsorption. *Sci. Total Environ.*, 47, 155-167.

**Snyder S. A., Wert E. C., Rexing D. J., Zegers R. E., Drury D. D. (2006)**, Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone : Science and Engineering*, 28, 445-460.

**Snyder S.A., Westerhoff P., Yoon Y., Sedlak, D.L.(2003)**, Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. *Environmental Engineering Science*, 20, 449-469.

**Soufan M. (2011)**, oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques .Thèse de doctorat. Université de poitiers .France.

**Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Henderson A. K. , Reissman D. B. (2004)**, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329,99-113.

**Stevenson, F. J. (1982)**, *Humus Chemistry*. Wiley, New York.

**Stevenson F.J. (1994)**, *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. 2nd Ed, John Wiley and Sons (Eds), New York.

**Stumm W., Morgan J.J. (1962)**, Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Water Wks Ass.*, 54,8, 971-994

**Stumm W., Morgan J.J. (1981)**, *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters- A Wiley Interscience Publication*, New York, 780p

**Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodrigues S.V., Baumann W. (1999)**, Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Sci.Total Environ.*, 225, 135-141.

**Sumpter J.P., Jobling S., Tyler C.R. (1996)**, Oestrogenic substances in the aquatic environment and their potential impact on animals, particularly fish. In: E.W. Taylor, Editor, *Toxicology of aquatic pollution: physiological, molecular and cellular approaches*, Cambridge University Press, 205–224.

**Suty H., De Traversay C., Coste M. (2003)**, Application of advanced oxidation processes: present: Present and future. Dans: *Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, p. 8.

**Szpyrkowicz L., Kaul S.N. , Neti R.N. (2005)**, Tannery wastewater treatment by electrooxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35, 4, 381-390.

**Tardat-Henry M., beaudry, J.P. (1984)**, *Chimie des eaux*, Ed. le Griffon d'argile INC, Canada.

**Taxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J. (2005)**, Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Res.*, 39, 1761-1772.

**Ternes T.A. (1998)**, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32, 3245-3260.

**Ternes T.A., Stumpf M., Schuppert B., Heberer K.(1998)**, Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river, *Vom Wasser*, 90, 295-309.

**Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Heberer K., Wilken R.D., Servos M. (1999)**, Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I-Investigations in Germany, *Sci Total Environ.*, 225, 81-90

**Ternes T.A., Hirsch R. (2000)**, Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2741-2748.

**Ternes T. A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H. J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N. (2002)**, Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3855-3863.

**Thallapally P.K. , Basavoju S., Desiraju G.R.,Bagieu-Beucher M.,Masse M. ,Nicoud J.F.(2003)**, Square networks based on the Br...NO<sub>2</sub> supramolecular synthon .*Current science*, vol. 85, no. 7, India.

**Thébault P. (1978)**, Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de Docteur-ingénieur. I.N.P.L.,Nancy,France.

**Thurman E. M. (1985)**, *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters*- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.

**Thurman E.M., Malcolm R.L. (1981)**, Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 463-466.

**Thurman E.M., Malcolm R.L. (1983)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.

**Tixier C., Singer H.P., Oellers S., Muller S.R. (2003)**, Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 6, 1061-1068.

**Treguer R., Couvert A, Wolbert D., Suty H., Randon G. (2005)**, Etude de la coagulation floculation pour l'élimination des matières organiques dissoutes, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92, Paris, France.

**U.S.E.P.A. (1997)**, Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. Washington D.C., US report N° EPA/630/R-96/012.

**Valentin N. (2000)**, Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de Doctorat, UTC/Lyonnaise des Eaux/CNRS.

**Van Benschoten J.E., Edzwald J.K. (1990)**, Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. ii. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.

**Van Breemen A.N., Nieuwstad T.J., Van Der Meent-Olieman. (1979)**, The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 8, 771-780.

**Van Damme M. (2011)**, Cours de toxicologie - ENVI F 513. Université Libre de Bruxelles, Faculté de Sciences, IGEAT.

**Van de Steene J. C, Lambert W.E. (2008)**, Validation of a solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometric method for the determination of nine basic pharmaceuticals in wastewater and surface water samples, *J Chromatogr A.*, 1182, 153-160

**Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2006)**, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27, 183-192.

**Vigouret J. (1985)**, Le potentiel zéta et son application dans le traitement de l'eau potable, *T.S.M.*, 3, 91-95.

**Violleau D. (1999)**, Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre. Thèse de doctorat - Université de Poitiers.

**Visser S.A. (1983)**, Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material-*Environ.Sci.Technol.*, 17, 414-417.

**Wania F.(2003)**, Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions, *Environmental science & technology*, 37, 1344-1351.

**Weber W.J.Jr., Voice T.C., Jodellah A. (1983)**, Adsorption of humic substances: The effects of heterogeneity and system characteristics, *Journal of America works association*, 75, 12, 612-619.

**Weber W.J., Huang Q. (2003)**, Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: Direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 18, 4221-4227.

**Weed S.B., Weber J.B. (1969)**, The effect of cation exchange capacity on the retention of diquat<sup>2+</sup> and paraquat<sup>2+</sup> by three layer type clay minerals adsorption and release, *Soil. Sci. Soc., An.Proc.*, 33, 379-382.

**Wetzel R.G. (1983)**, Limnology. Second edition, Saunders College Publishing, New York, 767 pp.

**Whitehouse J.D. (1967)**, A study of the removal of pesticides from water-These, university of Kentucky, Lexington U.S.A.

**Wu X.R. (1980)**, Chimie des eaux douces. É. A., Kuenming, 277 pp.

**Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Loffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., Von Tumpling W., Wanke A. (2004)**, Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, Chemosphere, 57,107-126

**Wu C.H., Chang C.L. (2006)**, Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. J. Hazard. Mater., 128,2-3, 265-272.

**Wu C., Witter J.D., Spongberg A.L., Czajkowski K.P.(2009)**, Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. Water Research 43, 3407-3416.

**Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S.A., Wert E.C., Yoon J. (2007)**, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. Desalination, 202,1-3, 16-23.

**Yuasa A.A., Li F F., Matsui Y., Ebie K. (1997)**, Characteristics of competitive adsorption of aquatic humic substances onto activated carbon. Water Science and Technology, 36, 12, 231-238.

**Shen Y.H. (2002)**, Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite, Wat. Res., 36, 1107–1114.

**Zaviska F. (2011)**, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de doctorat en sciences de l'eau .Université du Québec.

**Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R. (2000)**, Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet, 355, 1789-1790.

**Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R. (2005)**, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. Journal of Hazardous Materials, 122, 205-209.

**Zwiener C. (2007)**, Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 1159-1162.

**Zwiener C., Frimmel F.H. (2000)**, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, Water Research, 34, 1881-1885.