

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Mémoire de Master

Spécialité : génie chimique

Thème :

Les produits pharmaceutiques et les différentes voies d'élimination :

Cas particulier de la biosorption

Proposé et dirigé par :

Dr F. Mohellebi
Dr F. Kies

Etudié par :

Mlle Ait Amer Meziane Ilhem

Soutenu le 14 Juin 2015, devant le jury composé de :

Mme F.MEZIANI

Mme Y.TCHOULAK

Mme J.ARRAR

Mme F. MOHELLEBI

Mlle F. KIES

Maitre Assistante A (ENP)

Maitre Assistante A (ENP)

Maître de Conférences A (ENP)

Maître de Conférences A (ENP)

Maître de Conférences B (ENP)

Présidente

Examinatrice

Examinatrice

Rapporteur

Rapporteur

Promotion : juin 2015

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné la foi, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail et qui a mis sur mon chemin les bonnes personnes et une prise en charge par de bonnes mains.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mes encadreurs, Mme F.Mohellebi et Mlle F.Kies, tout d'abord pour la confiance qu'elles m'ont accordée en me proposant ce sujet, ainsi que pour leur grande disponibilité, leur patience et pour m'avoir permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions par leur incessante présence et suivi.

Je remercie chaque membre du jury qui a pris la peine d'examiner mon travail. Que Mme F.MEZIANI soit remerciée pour avoir accepté d'être la Présidente du jury. J'exprime tout ma gratitude à Mmes Y.TCHOULAK et J.ARRAR pour le temps qu'elles ont accordé à l'évaluation de ce travail.

Je m'adresse avec le plus grand des respects et merci aux plus importantes personnes de ma vie mes chers parents, à qui je dois tout dans ma vie, mon bonheur, ma réussite.

Je remercie aussi toute ma famille, mes frères, sœurs qui ont su à leur manière me pousser au-delà de mes limites et m'ont soutenus et encourager dans tout ce que j'ai pu entreprendre dans ma vie.

Un énorme merci aux incroyables amis que dieu m'a offert la joie et le plaisir de connaître, et qui ont su m'encourager, m'aider, et me soutenir tout au long de mon parcours universitaire. Parmi eux je cite spécialement Neila et Naila, qui ont toujours répondu présentes à mes appels.

Parmi eux un merci revient à des meilleurs amis uniques, avec qui chaque moment fut meilleur que le précédent, des personnes qui ont fait sortir le meilleur de moi-même et à qui je dois en partie ma réussite actuelle.

Un merci à toute la promotion génie chimique 2015 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendue et plus agréable, et aux professeurs qui ont toujours veillé à nous offrir la meilleure formation et sans qui le savoir n'aurait pas été compris à sa juste valeur.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ceux sans qui mon existence n'aurait pas eu lieu, ceux sans qui le bonheur n'aurait été qu'illusion, ceux qui ont fait de ma vie un comble de joie et qui ont fait de moi la femme épanouie que je suis, cette dédicace va alors aux plus chères personnes à mes yeux que dieu m'ait donné d'avoir dans ce monde: mes chers parents, que dieu les préserve.

Je le dédie aussi :

A mes frères et sœurs au grand nombre qui ont su, chacun à sa manière, offrir l'affection et l'attention juste nécessaire pour me combler, en citant Narimane qui a le plus galérer de mes caprices mais reste la plus soucieuse de ma réussite.

A tous mes neveux, qui même sans le faire exprès, illuminent mes jours et tracent le sourire au bout de mes lèvres.

A mes amis et toute personne que je chéris, en passant par Neila, Naila, Ryma, Narimane qui ont rendu les études des plus plaisantes et l'amitié plus parlante. Puis viennent les surprises de l'école, des différents coins du pays de différentes spécialités, unis tous par la joie de vivre et le plaisir d'être ensemble.

A tous mes meilleurs amis, des gens incroyables méritant bien ce nom : poupa, imene, Ouss, lotfi et nounoucha.

الموضوع: المستحضرات الصيدلانية مختلف الطرق للتخلص منها: حالة خاصة الامتزاز على المواد العضوية

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة طرق مختلفة للقضاء والحد من الملوثات بصفة عامة والمنتجات الصيدلانية بصفة خاصة مع اقتباس وجودها في المحيط والآثار السلبية و المتعددة على النظام البيئي. في السنوات الأخيرة، تطورت أساليب التخلص من هذا النوع من الملوثات و تم تكييفها مع المخلفات المراد إزالتها. الأساليب الحالية معقدة و تكاليفها عالية مما دفع العلماء إلى البحث عن بديل بأسعار معقولة و هو الامتزاز على المواد العضوية. ويستخدم هذا الأخير في نطاق واسع في إزالة المعادن، و الملونات وبعض الملوثات العضوية ولكن لا يزال لا يتقن في إزالة الأدوية. إحدى المنتجات الأكثر إثارة للاهتمام لتعزيز إزالة المواد الصيدلانية من مياه الصرف هي قشر البرتقال.

الكلمات المفتاحية: الملوثات الناشئة، المستحضرات الصيدلانية، الامتزاز على المواد العضوية، معالجة مياه الصرف.

Titre : Les produits pharmaceutiques et les différentes voies d'élimination : Cas particulier de la biosorption.

Résumé :

Dans le cadre de ce master, nous nous sommes intéressées aux différentes voies d'élimination et dégradation des polluants émergents de l'environnement et précisément les produits pharmaceutiques en relatant leur présence dans le milieu aquatique et leurs impacts néfastes et multiples sur l'écosystème. Au cours des dernières années, les méthodes d'élimination de ce type de polluants se sont développées et ce, afin de les adapter aux effluents à traiter. Leurs coûts élevés et leur complexité ont poussé les recherches vers une alternative moins chère et plus abordable qu'est l'adsorption sur des supports végétaux ou biologiques communément appelée biosorption. Cette dernière est largement employée dans l'élimination des métaux, des colorants et quelques polluants organiques mais reste toutefois peu maîtrisée dans le cas des effluents médicamenteux. Comme biosorbants à promouvoir pour le traitement des médicaments dans l'eau, les écorces d'oranges nous semble être une piste intéressante.

Mots clés : Polluants émergents, produits pharmaceutiques, biosorption, traitement des eaux.

Title: Pharmaceuticals and their removal by different processes: particular case of biosorption

Abstract:

This study focuses on the techniques for the removal of emerging pollutants and particularly pharmaceuticals by mentioning their occurrence in the aquatic environment and their harmful effects on the different compartments of the ecosystem. In the last few years, conventional water treatment processes have been continually improved in order to reduce the release of these pharmaceuticals into the aquatic environment. However, their high costs and their complexity have prompted researchers to turn to an affordable alternative that is the adsorption on vegetal or organic materials commonly called biosorption. This process is greatly used in the removal of heavy metals, dyes and some organic pollutants but is still not mastered for drug effluents. As biosorbant to promote for the removal of pharmaceuticals from wastewater, orange peels, seem to be very interesting.

Keywords: Emerging pollutants, pharmaceuticals, biosorption, and wastewater treatment.

Nomenclature et abréviations

Abréviations

CA	Charbon actif
CAC	Charbon actif commercial
COT	Carbone organique total
EPA	US Environmental Protection Agency
POA	Procédés d'oxydation avancée
STEP	Station d'épuration
MES	Matière en suspension
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO	Demande biologique en oxygène

Nomenclature

Symbole	signification	Unité
pKa	Constante d'équilibre acido-basique	-
Kd	Coefficient de distribution eau/solide	-
Kow	Coefficient de partage n-éthanol/eau	-
Qm	Capacité maximale d'adsorption	(mg/g)
E	Taux d'élimination	(%)
teq	Temps d'équilibre	(min)
S _{BET}	Surface spécifique par BET	(m ² /g)
V _T	Volume total des pores	(cm ³ /g)
dp	Diamètre des pores	(nm)
V _{mésopore}	Volume des mésopores	(cm ³ /g)
V _{micropore}	Volume des micropores	(cm ³ /g)

Table des matières :

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Introduction générale	1

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les polluants émergents

I.1 Introduction.....	3
I.2 Généralités sur la pollution	4
I.2.1 Définitions	4
I.2.2 Types de pollution	4
I.3 Présence des polluants émergents.....	6
I.3.1 Classification des polluants émergents.....	6
I.3.2 Présence des polluants émergents dans l'environnement.....	7
I.4 Pollution par les produits pharmaceutiques.....	9
I.4.1 Classification des produits pharmaceutiques	10
I.4.2 Origines, présence et devenir dans l'environnement.....	11
I.4.3 Les effets des résidus des médicaments sur l'environnement et la santé.....	20
I.4.4 La résistance des médicaments aux traitements et persistance dans l'environnement	22

Chapitre II: Méthodes de traitement des eaux

II.1 Les paramètres indicateurs de la qualité des eaux	25
II.2 Les traitements physiques	25
II.2.1 La filtration sur membrane	26
II.2.2 Adsorption sur charbon actif	27
II.3 Les traitements biologiques.....	27
II.3.1 Les boues activées	28
II.3.2 Les réacteurs biologiques membranaires (MBR)	30
II.4 Le traitement physicochimique de coagulation-floculation	30
II.5 Les traitements chimiques.....	31

II.5.1 Les procédés d'oxydation classique	31
a). <i>L'ozonation</i>	31
b). <i>La chloration</i>	32
II.5.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	33
II.6 Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux polluées	34

Chapitre III: La biosorption

III.1 Définition	36
III.2 Les biosorbants : Définition et Origines	37
III.2.1 les algues, bactéries et les fongiques.....	38
III.2.2 Les biosorbants d'origine agro-industrielle	39
III.3 Propriétés des biosorbants	40
III.3.1 Propriétés physiques	40
III.3.2 Propriétés chimiques.....	40
III.3.3 Propriétés des biosorbants en solution aqueuse	45
III.4 Potentiel des biosorbants en phase liquide	46
III.4.1 Biosorbant natif.....	46
III.4.2 Modification des biosorbants	47
III.5 Applications de la biosorption sur les produits pharmaceutiques	50
III.6 Biosorption sur les écorces d'orange	50
Conclusion générale	54
Bibliographie.....	56

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : classification des micropolluants.....	7
Tableau I. 2 : Présence des polluants émergents dans le milieu aquatique.	9
Tableau I. 3 : Classification thérapeutique des produits pharmaceutiques.....	10
Tableau I.4 : Taux d'excrétion des médicaments couramment utilisés	13
Tableau I.5 : Concentrations des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration	15
Tableau I. 6 : Concentrations des effluents pharmaceutiques dans les eaux de surface. .	16
Tableau I.7 : Concentrations maximales des produits pharmaceutiques dans les eaux souterraines.....	17
Tableau I.8 : Concentrations maximales des produits pharmaceutiques dans les eaux potables.....	18
Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux.	35
Tableau III.1 Propriétés de quelques biosorbants.....	40
Tableau III.2 : Composition élémentaire de quelques biosorbants.	41
Tableau III.3 : Composition pariétales des biosorbants.....	45
Tableau III.4 : Quelques performances de biosorbants naturels et activés.....	49
Tableau III.5 : Travaux de recherche effectués sur l'élimination des produits pharmaceutiques par des biosorbants.	50
Tableau III. 6 : Méthodes et matériels de la biosorption sur les écorces d'orange	51
Tableau III. 7 : Résultats de la biosorption sur écorces d'orange.....	52

Liste des figures

Figure I. 1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique	13
Figure III.1 : Les différents types de biosorbants.....	37
Figure III.2 : Activation chimique d'un résidu de l'agriculture.....	49

Introduction générale

Notre société de consommation s'est bien souvent développée au détriment de la qualité de l'eau. Or, une eau contaminée peut avoir des impacts négatifs importants sur notre santé. Malgré l'importance de l'eau dans la vie et la santé de toute la faune et la flore, l'homme est responsable, par ses actes, de sa pollution et de la dégradation de sa qualité. De ce fait, tout un chacun se doit de préserver et de protéger ces eaux de surface, potables ou non, contre les polluants existants quelle que soit leur toxicité.

Des milliers de produits chimiques différents sont utilisés dans la fabrication des biens de consommation courants. Bien souvent, ces produits chimiques se retrouvent dans l'eau puis, rejetés dans l'environnement après que les eaux aient été traitées. Ces polluants ont des effets, sur la santé et l'environnement de chaque être vivant, pouvant aller d'un effet banal jusqu'au mortel. Leur présence dans l'environnement et leur impact se manifeste qu'à partir de la présence de quelques nano ou microgramme par litre (ng/L ou µg/L) d'où le nom de micropolluants. Quant aux substances organiques synthétiques qui viennent d'arriver sur le marché et que l'on décèle, depuis peu, dans les eaux, on les appelle «polluants émergents».

Tout comme d'autres micropolluants comme les détergents, les produits de nettoyages, les additifs des plastiques, les hydrocarbures, les pesticides, ...etc. Les médicaments, sous une forme inchangée (initiale) ou sous la forme des métabolites actifs, se retrouvent aujourd'hui dans l'eau. Leur présence dans les effluents des stations d'épuration a d'ailleurs été rapportée dans plusieurs études depuis les années 70 (Rodriguez et al., 2003 ; Kümmerer et al., 1997 ; Li et Zhang, 2011).

La consommation des médicaments est importante. Elle peut être de l'ordre du kilogramme comme elle pourrait atteindre des centaines de tonnes ; par exemple, plus de 3000 différentes substances sont utilisées en médecine humaine dans l'Union européenne (Fent et al., 2006). Les produits pharmaceutiques humains, les plus couramment consommés, sont des médicaments anti-inflammatoires/analgésiques, tels que l'acide acétylsalicylique, paracétamol, ibuprofène, diclofénac, les antibiotiques, les régulateurs de lipides (Hirsch et al., 1999 ; Halling-Sorensen et al., 1998).

Dans la dernière décennie, les produits pharmaceutiques, et en raison de leur élimination incomplète dans les usines de traitement des eaux usées, génèrent des résidus qui se retrouvent, à de faibles concentrations et dans de nombreux pays dans les effluents des

usines de traitement des eaux usées, dans les eaux de surface, dans l'eau de mer, et dans les eaux souterraines (Fent et al., 2006 ; Halling-Sorensen et al., 1998 ; Kim et al., 2007).

Plusieurs méthodes de traitement ont été employées afin de réduire ou éliminer les micropolluants dans les eaux de surface. Parmi ces traitements, nous pouvons citer l'oxydation avancée par ozone suivie de filtration sur sable (Rosal et al., 2010), l'adsorption sur charbon activé (Snyder et al., 2007) et les traitements plus conventionnels tels que les boues activées, les bioréacteurs à membranes (Sahar, et al., 2011). Ces traitements permettent une meilleure élimination mais restent toutefois coûteux.

Une nouvelle issue prometteuse est alors devenue intéressante à développer et bénéficie actuellement d'une attention particulière de la part des scientifiques : la biosorption

Dans le domaine de la biosorption, plusieurs supports végétaux ont déjà fait l'objet de ces essais. Citons en exemples, la peau de châtaigne (Lim et al., 2013) et la sciure de bois (Shukla et al., 2002),...etc. Le choix de l'adsorbant se fait selon la nature de l'élément à adsorber et du résultat recherché. Cela peut être alors la graine, la feuille, la tige, la fibre végétale, l'écorce.

Le présent travail, qui sera reparti en plusieurs chapitres, va porter sur tout ce qui concerne la présence de ces micropolluants dans l'environnement.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique de la présence de ces polluants pharmaceutiques dans l'environnement, en passant par leurs emplacements, leurs effets ainsi que leur devenir.

Le deuxième chapitre portera sur les différentes méthodes de traitements des eaux et voies d'élimination de ces polluants de l'environnement utilisées jusqu'à l'heure actuelle, conventionnelles soient-elles ou non.

Et le troisième chapitre met en relief la biosorption. Nous citerons les biosorbants utilisés et nous ferons une comparaison de la performance de ces derniers dans l'adsorption et la dégradation des micropolluants dans l'environnement.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les polluants émergents

I.1 Introduction

L'eau est l'élément le plus répandu sur terre à près de trois quart de sa surface. Elle se présente sous différents états physiques (solide, liquide, vapeur) et chimique (eau salée, eau douce). C'est une source de vie pour toute la biosphère, indispensable au quotidien de chaque être vivant par son apport de minéraux, son rôle dans l'hygiène, mais aussi indispensable aux développements industriel et agricole. Les activités humaines contribuent à la pollution de cette eau, puisque, qu'elle que soit l'activité entreprise par l'homme il y aura des rejets polluants contenant des éléments nuisant à l'écosystème, tel que les bactéries, virus mais aussi des produits chimiques tels que les médicaments.

La pollution actuelle ne se limite plus aux produits d'origine naturelle tels que le pétrole et les minerais, elle peut être d'origine anthropogénique à partir des différents procédés de traitement des eaux et d'incinération des déchets. Cette eau peut être aussi polluée par des métaux lourds et des substances synthétiques produites par la parachimie telles que les colorants, engrais, pesticides, et produits pharmaceutiques ainsi que les perturbateurs endocriniens. Toutes ces substances peuvent être toxiques pour la faune, l'homme et la flore.

Si les produits pharmaceutiques ne sont pas quantitativement éliminés, ils peuvent être évacués dans les rivières, les lacs et les mers qui peuvent être utilisés comme sources premières de production d'eau potable. Par conséquent, la présence de ces contaminants organiques pourrait avoir un impact négatif sur la qualité de l'eau potable ainsi que des effets toxicologiques inconnus grâce à une exposition chronique. C'est pourquoi ceci doit être considéré comme un problème de santé publique.

Les premières études sur la présence des médicaments dans l'environnement ont commencé à la fin des années 70 (Hignite et Azarnoff, 1977). Les recherches portant sur leurs effets sur l'environnement n'ont vu le jour que dans les années 90, lorsqu'il a été constaté que ces composés interféraient avec les écosystèmes (Halling-Sorensen et al., 1998), période durant laquelle les premières méthodes analytiques d'optimisation ont été mises en place afin de mesurer les concentrations de ces produits dans l'environnement (Hirsch, et al., 1999; (Ternes, 1998).

I.2 Généralités sur la pollution

I.2.1 Définitions

a) La pollution

Le terme Pollution vient du latin *polluere* (= por + luo) qui signifie « souiller en mouillant », « salir » et surtout « profaner ».

Selon Larousse, la pollution est la dégradation de l'environnement par des substances (naturelles, chimiques ou radioactives), des déchets (industriels ou ménagers) ou des nuisances diverses (bruit, odeur,...).

b) Micropolluant

Un **polluant** est un altéragène biologique, physique ou chimique qui au-delà d'un certain seuil, développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'environnement en général. (Brodhag et al., 2004)

Un **micropolluant** est alors un polluant (minéral, biologique, organique, radioactif,...) qui, même à l'état de trace (microgrammes ou moins) dans l'eau, l'air ou le sol, pollue l'air, l'eau et le sol. (ISO, 1986).

Le terme « polluant émergent » est défini, selon l'EPA (US Environmental Protection Agency), comme étant une substance chimique pour laquelle aucune réglementation ni suivi ne sont exigés, et dont l'impact sur la santé humaine et l'environnement reste inconnu ou non maîtrisé (Deblonde et al., 2011).

I.2.2 Types de pollution

Cette classification se fait selon le type de polluant. Elle peut être physique telle que les pollutions mécanique et thermique ou chimique ou biologique. Comme elle peut aussi être classée selon l'origine qu'elle soit urbaine, domestique, agricole ou bien industrielle. Mais la classification la plus retenue est selon la nature du milieu (sol, air ou eau) à laquelle peut être ajoutée la pollution sonore et/ou lumineuse.

a) Selon la nature du milieu

a-1 Pollution de l'air

Appelée aussi pollution atmosphérique, elle est constituée de particules solides et des gaz. Elle concerne la dégradation de l'air qu'on respire à cause de substances polluantes telles que l'oxyde de soufre, l'ozone, les oxydes d'azote et les métaux lourds. Issus principalement des transports, et des industries de combustion. Ce type de poisons augmente le risque d'asthme ainsi que les dommages sur le système reproductif (EPA). Seaton et al.(1995) ont trouvé un lien entre la pollution de l'air et l'augmentation des décès dus à des problèmes cardiovasculaires et respiratoires. Ces polluants tels que le mercure affectent aussi la faune et la flore puisque les animaux par le biais de la chaîne alimentaire se retrouvent avec de grandes concentrations de toxines dans leur corps.

a-2 Pollution de l'eau

C'est la contamination des eaux par des déchets, des micro-organismes ou des produits chimiques. Elle est due à l'agriculture, les rejets ménagers, le déversement des hydrocarbures dans les océans, les polluants dans les eaux usées. L'eau est le principal transporteur de produits chimiques toxiques dans l'environnement, et les risques associés à cette pollution dépendent de la façon dont l'eau est utilisée. L'homme peut alors être directement affecté par cette eau par le biais de la potabilisation ou indirectement par la consommation de poissons contaminés. La mauvaise solubilité de ces produits dans les eaux et leur bonne solubilité dans les graisses font qu'ils s'accumulent dans les tissus des poissons. Dans de nombreux cas, l'impact de ces produits chimiques sur la faune est plus important que leurs effets sur la santé humaine (Custance, 2005).

a-3 Pollution du sol

C'est toute forme de pollution touchant à n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...etc.), qui une fois pollué devient à son tour source de diffusion de polluants dans l'environnement par exemple via l'eau et la poussière.

La contamination du sol est constituée de particules liquides ou solides mélangés avec de la terre. Les contaminants peuvent être fixés physiquement aux particules du sol ou ils peuvent être dans les espaces entre les particules de sol. La contamination se produit lorsque

des substances dangereuses sont déversées ou enterrés dans le sol. Elle peut également se produire lorsque les polluants se déposent sur le sol, comme les produits chimiques ou les déchets provenant d'une cheminée industrielle (EPA, 2011).

b) Selon le type de polluant

On s'intéresse à la pollution chimique. Celle-ci peut être présentée sous différents types (Crini et al., 2007) :

b-1 Une pollution biodégradable (matière organique) par exemple : les effluents des industries agro-alimentaires renferment des matières organiques non-toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie.

b-2 Une pollution toxique qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie, les transports, les activités domestiques, le stockage des déchets.

b-3 Des pollutions azotées et phosphorées : ces deux éléments nutritifs sont à l'origine de l'eutrophisation (prolifération des algues).

b-4 Une pollution radioactive provenant des tirs d'armes nucléaires, de rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans le domaine de l'énergie, du transport, de la métrologie et de la santé.

I.3 Présence des polluants émergents

I.3.1 Classification des polluants émergents

Chaque jour, les activités humaines que ce soit en industrie, en agriculture ou autre, mettent en circulation d'innombrables substances chimiques, ce qui implique alors une multitude de polluants rejetés dans l'environnement et particulièrement dans les milieux aquatiques. Ces derniers sont de nature variée selon leur provenance. Les catégories les plus retenues et les plus importantes sont : les pesticides, les produits pharmaceutiques et produits de soin, les perturbateurs endocriniens, les tensioactifs, et les produits chimiques industriels (Luo et al., 2014). Les voies d'introduction de ces polluants dans l'environnement aquatique sont multiples.

Le tableau I.1 résume les principales sources de ces micropolluants (Luo et al., 2014). Ces polluants peuvent s'installer dans l'environnement directement à partir d'une eau domestique quelle que soit sa contenance, d'une eau issue des centres d'élevage et terrains agricoles ou bien se retrouver une fois de plus dans l'environnement dans les eaux issues des stations d'épuration ainsi que les lixiviats des décharges.

Tableau I. 1 : classification des micropolluants.

Catégorie	Classes importantes	Sources majeures	
		Directes	indirecte
Produits pharmaceutiques	Anti-inflammatoire non stéroïdien, régulateurs de lipide, anticonvulsivants, antibiotiques, stimulants, β -bloquant	Effluents hospitaliers Eaux usées domestiques (par excrétion) Ruissellement des centres d'élevage bovins et aquaculture	Lixiviats des décharges Eaux rejetées par les industries et les stations d'épuration
Produits de soins personnels	Parfums, désinfectants, filtre UV, produits anti moustiques	Eaux usées domestiques (douches, piscines, pulvérisation)	
Perturbateurs endocriniens	Œstrogènes	Eaux usées domestiques par excrétion Ruissellement des centres d'élevage bovins et aquaculture	
Tensioactifs	Tensioactifs non-ioniques	Eaux usées domestiques (lave-vaisselle, bains) Industrie de nettoyage	
Produits chimiques industriels	Plastifiants, extincteurs	Eaux usées domestiques (lessivage)	
Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Eaux usées domestiques (jardinage), ruissellements agricoles	

I.3.2 Présence des polluants émergents dans l'environnement

La présence des micropolluants dans l'environnement est souvent associée à des effets négatifs voire même néfastes tels qu'une toxicité à long ou court terme, des effets perturbateurs endocriniens, ainsi qu'une résistance des micro-organismes aux antibiotiques (Fent et al., 2006 ; Pruden et al., 2006).

Une fois la source connue, ces polluants se retrouvent dans différentes eaux, celles-là peuvent être des eaux usées (Deblonde et al., 2011), souterraines (Lapworth et al., 2012), de surface ou issues des stations d'épuration des eaux (STEP) voire même les eaux potables.

Des études ont montré que la présence des micropolluants dans l'environnement peut être liée à divers paramètres, entre autres le climat pour les pesticides saisonniers puisque les insectes diffèrent selon les saisons ainsi que la pluie (Kolpin et al., 2004). Kasprzyk-Hordern et al. (2009) suggèrent que la pluie dilue la concentration de ces composés dans les eaux usées.

Les stations d'épuration sont celles qui reçoivent le plus de micropolluants, les quantités y sont généralement plus importantes que dans les autres eaux et les composés plus multiples dont les concentrations varient entre 0,1 et 10 µg/L (Luo et al., 2014). Les micropolluants présents dans les eaux de surface sont principalement issus des stations d'épuration leurs concentrations sont alors plus faibles (Kasprzyk-Hordern et al., 2009), mais ils peuvent toutefois y être à des quantités alarmantes comme le cas de la caféine qui a été retrouvée à une concentration de 1121,4µg/L au Costa-Rica (Spongberg et al., 2011). Quant aux eaux souterraines, elles sont moins polluées (Loos et al., 2010) avec une concentration pour la plupart inférieure à 100ng/L. Concernant les eaux potables, seuls les micropolluants les plus abondants peuvent être quantifiés avec, pour la plupart, un maximum ne dépassant pas les 100ng/L (Luo et al., 2014).

Ce type de pollution s'étend sur plusieurs pays de tous les continents et quelques travaux faits dans ce cadre et dans de nombreux pays sont résumés dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 : Présence des polluants émergents dans le milieu aquatique (Luo et al., 2014).

Type d'eau	Catégorie	Composé	Pays	Quantités	références
Eaux des stations d'épuration (STEP)	Produits pharmaceutiques	Diclofénac	Corée	131ng/L	(Behera et al., 2011)
		Acide clofibrrique	Corée	28 ng/L	(Behera et al., 2011)
	Produits de soins	Galaxolide (parfum)	Espagne	0,03-25µg/L	(Santos et al., 2009)
		Triclosan (désinfectant)	Corée	0,03–23,9 µg/L	(Behera et al., 2011)
	Hormones stéroïdes	Estriol	Chine	0,125–0,80 µg/L	(Nie, et al., 2012)
	Pesticides	Atrazine	Suisse	0,02–28µg/L	(Köck-Schulmeyer et al., 2013)
		Clotrimazole	Grèce	0,012–0,08 µg/L	(Stamatis et al., 2010)
Eaux de surface	Produits pharmaceutiques	Ibuprofène	canada	0,98 ng/L	(Kleywegt et al., 2011)
	Produits de soins	Tonalide	Allemagne	5-273 ng/L	(Regnery et Püttmann, 2010)
	Hormones stéroïdes	Estradiol	Corée	1,1–10,1ng/L	(Kim et al., 2009)
	Pesticides	Atrazine	Espagne	11 ng/L	(Köck et al., 2010)
Eaux souterraines	Produits pharmaceutiques	Naproxène	Espagne	204 ng/L	(Postigo et al., 2010)
	Produits de soins	Triclosan	USA	53 ng/L	(Karnjanapiboonwong et al., 2011)
	Hormones stéroïdes	Estrone	USA	79 ng/L	(Fram et Belitz, 2011)
	Pesticides	Atrazine	Espagne	36 ng/L	(Postigo et al., 2010)

I.4 Pollution par les produits pharmaceutiques

Les substances chimiques artificielles, en général, et des produits pharmaceutiques, en particulier, présentent clairement un risque pour l'environnement. Compte tenu de la perception commune de produits pharmaceutiques comme «sains», il est facile de négliger ou de sous-estimer leurs effets potentiellement néfastes sur l'environnement.

La présence des produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique a été largement évaluée durant les dernières décennies (Daughton, 2004; Kolpin et al., 2002 ; Richardson, 2007). Ces produits pénètrent dans l'environnement principalement par l'usage domestique et

les STEP, et peuvent avoir un impact négatif sur la qualité de l'eau potable. A ce jour, plusieurs produits pharmaceutiques ont été détectés dans les eaux.

I.4.1 Classification des produits pharmaceutiques

Les médicaments en général, sont classés selon plusieurs critères : classes thérapeutiques, mode d'action, principe actif. En se basant que sur la classe thérapeutique, les produits les plus retenus et qui font objet de plusieurs études sont :

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens, les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les bêtabloquants, les analgésiques, les médicaments psychotropes, anti-convulsants, antidiabétiques et les régulateurs de lipides.

Le tableau I.3 présente une liste bibliographique des composés pharmaceutiques ayant fait l'objet d'études sur leur présence, devenir ou même voies d'élimination de l'environnement. (Verlicchi et al., 2012).

Tableau I. 3 : Classification thérapeutique des produits pharmaceutiques (Verlicchi et al., 2012).

Classe thérapeutique	Composés	Masse moléculaire (g/mole)	Formule chimique	Références
Analgésiques et anti-inflammatoires	Acétaminophène	151	C ₈ H ₉ NO ₂	(Choi et al., 2008); (Coetsier et al., 2009)
	Acide salicylique	138	C ₇ H ₆ O ₃	(Kasprzyk-Hordern et al., 2009) ;
	Codéine	299	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	(Foster 2007); (Gómez et al., 2007)
	Diclofénac	296	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	(Kasprzyk-Hordern et al., 2009); (Kim et al., 2007)
	Ibuprofène	206	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	(Coetsier et al., 2009) ;(Gómez et al., 2007)
	Naproxène	230	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	(Andreozzi et al., 2003); (Bendz et al., 2005)
Antibiotiques	Amoxicilline	365	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	(Watkinson et al., 2007)
	Chlorotétracycline	479	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	(Li et Zhang, 2011)
	Oxytétracycline	460	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	(Li et Zhang, 2011)
	Sulfaméthaxazole	253	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	(Andreozzi et al., 2003); (Rosal et al., 2010)
	Triméthoprim	290	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	(Göbel et al., 2007); (Gulkowska et al., 2008)
	roxithromycine	837	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	(Li et Zhang, 2011)

Tableau I. 3 : Classification thérapeutique des produits pharmaceutiques (suite).

Classe thérapeutique	Composés	Masse moléculaire (g/mole)	Formule chimique	références
Régulateur de lipides	Bezafibrate	362	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	(Kasprzyk-Hordern et al., 2009); (Andreozzi et al., 2003)
	Acide clofibrrique	215	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Cl	
	Gemfibrozil	250	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	
hormones	Estradiol	272	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	(Andersen et al., 2003); (Baronti et al., 2000)
	Estrone	270	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	
	Ethinylestradiol	296	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	
Médicaments psychotropes	Carbamazépine	236	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	(Ternes et al., 2003); (Wick et al., 2009)
	Fluoxetine	309	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	
	Diazépam	285	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	
antiseptiques	Triclosan	290	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	(Foster, 2007); (Gómez et al., 2007)
Anti-hypertensions	Diltiazem	415	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	(Kasprzyk-Hordern et al., 2009)
Bétabloquants	Aténolol	266	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	(Alder et al., 2010); (Benz et al., 2005)
	Métoprolol	267	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	
	Propanolol	259	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	
Antidiabétiques	Glibenclamide	494	C ₂₃ H ₂₈ ClN ₃ O ₅ S	(Radjenovic et al., 2009)
Antifongiques	Clotrimazole	345	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂	(Roberts et Thomas, 2006)

I.4.2 Origines, présence et devenir dans l'environnement

a) Origines et sources

Les produits pharmaceutiques découlent de plusieurs sources. Celles-ci peuvent être des rejets industriels, domestiques ou agricoles, ou bien naturels par excrétion de l'homme ou de l'animal.

a-1 Les rejets hospitaliers

Plusieurs études se sont penchées sur la présence de ces produits dans les eaux usées des hôpitaux. Le Méthotrexate, l'azathioprine, cyclophosphamide, l'ifosfamide et étoposide ont été détectés dans les eaux usées de grands hôpitaux et centres anticancéreux en Chine (Yin et al., 2010). Nagarnaik et al. (2010) ont étudié la composition et l'ampleur de seize ingrédients cardiovasculaires pharmaceutiques actifs (API) et de deux métabolites cardiovasculaires dans les effluents d'eaux usées d'un hôpital, d'un centre de soins infirmiers, d'un centre d'aide à la vie et d'un centre de soutien aux USA. La quantité rejetée par ces quatre établissements est estimée à 16,2 g par jour. Kosma et al. (2010) ont étudié la présence de 11 produits pharmaceutique et de soin personnel (PPSP) dans les eaux municipales et les effluents hospitaliers en Grèce. Ils ont montré que ces composés sont en quantités plus importantes dans les eaux de source hospitalière.

a-2 Les eaux municipales (domestiques et urbaines)

Les eaux municipales, qui sont une source des polluants, proviennent elles-mêmes de plusieurs sources différentes. Selon la littérature, plus de 78 articles ont étudié la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux urbaines (Verlicchi et al., 2012). Ces auteurs présentent une revue concernant la présence de 118 polluants pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques dans les eaux municipales. D'autres se sont intéressés particulièrement à la présence de ces polluants dans l'eau du robinet issue des ménages (Mompelat et al., 2009 ; Perez et Barcelo, 2007; Snyder et al., 2006).

Il se trouve que même les stations d'épuration municipales sont une source importante de produits pharmaceutiques dans l'environnement du fait de la mauvaise élimination de ces composés (Radke et al., 2010 ; Dunlavey et al., 2010).

a-3 Autres sources

Les sources potentielles de pollution de l'environnement par les produits pharmaceutiques comprennent les émissions pendant la production, le transport et le stockage, outre l'élimination inadéquate des substances inutilisés, et l'excrétion des résidus non métabolisés par l'urine ou les selles (Kummerer, 2001). Les produits provenant de l'homme et l'animal sont eux même liés aux diverses sources suivantes (Zounková, 2010) :

- par l'eau potable déjà contaminée par les eaux de surface et souterraines.
- à partir des champs suite à l'utilisation de fumier et lisier comme engrais, par lesquels sont rejetés les médicaments utilisés dans l'élevage à des fins vétérinaires ou en tant que promoteurs de croissance. Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface.
- par la consommation directe des tissus animaux, potentiellement contaminés avec des produits pharmaceutiques vétérinaires, ou bien assimilés par les plantes (Carter et al., 2014)

Le tableau I.4 rapporte les taux d'excrétion de certains produits pharmaceutiques couramment utilisés (Hirsch et al., 1999 ; Huschek et al., 2004 ; Jjemba, 2006 ; Ternes, 1998)

Tableau I.4 : Taux d'excrétion des médicaments couramment utilisés (Luo et al., 2014).

Taux d'excrétion	Produits pharmaceutiques
< 5%	Aspirine (acide salicylique), carbamazépine, gemfibrozil, ibuprofène
6-39%	Diclofenac, metoprolol, primidone, Sulfaméthaxazole
40-69%	Bezafibrate, norfloxacine, triméthoprime
>70%	Amoxicilline, ciprofloxacine, tétracycline

Les eaux usées de l'industrie pharmaceutique peuvent également contenir des solvants, des catalyseurs, des additifs, des réactifs et des intermédiaires (Sreekanth et al., 2009).

La figure I.1 résume les principales sources de ces effluents pharmaceutiques.

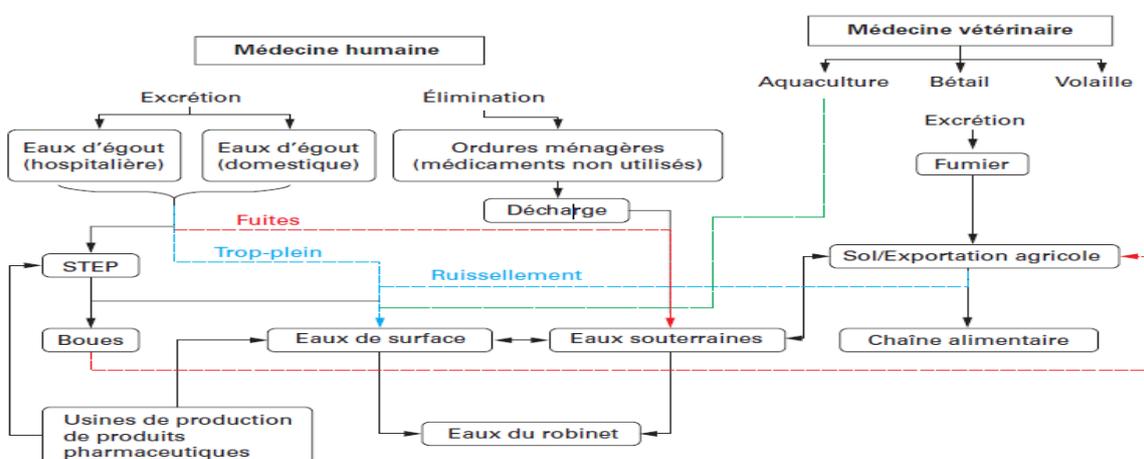


Figure I. 1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique (Heberer, 2002).

b) Présence dans l'environnement

Ces dernières années, la présence des produits pharmaceutiques et produits de soin (PPSP) ainsi que les perturbateurs endocriniens dans l'environnement a suscité un intérêt particulier à cause de leur persistance et omniprésence, d'autant plus que la plupart de ces substances sont biologiquement actives (Furhacker, 2008 ; Salgot et al., 2006 ; Ternes et al., 2007).

Contrairement aux autres micropolluants dont les concentrations devraient diminuer dans le futur à cause de la réglementation et des lois environnementales, le vieillissement de la population et l'amélioration continue de la qualité de vie dans le monde entier signifie que la consommation des produits pharmaceutiques et de soins personnels est appelée à augmenter dans les prochaines années (Van der Aa et al., 2011).

Ces micropolluants se retrouvent dans les eaux destinées et issues des stations d'épuration, les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux potables.

b-1 Les eaux des stations d'épuration

Les STEP reçoivent plusieurs résidus pharmaceutiques issus des usages humains ou vétérinaires, qui sont de l'ordre des $\mu\text{g/L}$ voire même ng/L . Les molécules en question sont, une fois administrées, métabolisées à divers degrés et peuvent alors être rejetées sous forme actives à cause de leur métabolisation partielle (Kummerer, 2001).

La présence des produits pharmaceutiques est directement proportionnelle à leur consommation, certaines substances (acétaminophène, tramadol, codéine, gabapentine et aténolol) sont présentes à des concentrations élevées ($>10\mu\text{g/L}$) dans les STEP au Royaume-Unis et cela dû au fait de l'importante consommation de ces produits (Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Le tableau I-5 met en relief les concentrations de quelques substances médicamenteuses à l'entrée et à la sortie de STEP.

D'après les valeurs du tableau, les concentrations des effluents entrant et sortant de la station d'épuration dépendent de plusieurs facteurs incluant : le taux de production, le taux d'excrétion, la consommation d'eau par jour et par personne, la taille de la station, la persistance dans l'environnement ainsi que l'efficacité des traitements employés (Jelic et al., 2012 ; Petrovic et al., 2009).

D'ailleurs, selon certaines études telles que celles menées par Le Minh et al., (2010) et Ziylan et Ince, (2011), Les (STEP) ne sont généralement pas équipés pour traiter avec des produits pharmaceutiques complexes, car ils ont été construits et mis à jour avec l'objectif principal d'éliminer facilement ou moyennement des composés biodégradables de carbone, d'azote et de phosphore et des organismes microbiologiques et que les propriétés physicochimiques des médicaments varient énormément durant les traitements.

Tableau I.5 : Concentrations des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration (Luo et al., 2014).

Classe thérapeutique	Composé	Concentration à l'entrée de la STEP (µg/L)	Concentration à la sortie de la STEP (µg/L)	Taux d'élimination (%)	Références
Analgésiques et Anti-inflammatoires	Ibuprofène	<0,004–603	ND–55	72–100	(Gracia-Lor et al., 2012) ; (Kasprzyk-Hordern et al., 2009) ; (Stamatis et al., 2010)
	Naproxène	<0,002–52,9	<0,002–5,09	43,3–98,6	
	Acide alicyclique	0,58–63,7	ND–0.50	89,6–100	
Anti convulsants	Carbamazépine	<0,04–3,78	<0,005–4,60	<0–62,3	(Behera et al., 2011) ; (Kasprzyk-Hordern et al., 2009)
	Acide clofibrique	0–0,74	ND–0,33	<0–93,6	
Antibiotiques	Erythromycine	0,14–10,0	0,02–2,84	<0–82,5	(Gracia-Lor, et al., 2012) ; (Santos, et al., 2009)
	Sulfaméthaxazole	<0,003–0,98	<0,003–1,15	4–88,9	
Bétabloquants	Métoprolol	0,002–1,52	0,003–0,25	3–56,4	(Alder, et al., 2010) ; (Terzić, et al., 2008)
Stimulants nerveux	Caféine	0,22–209	ND–43,50	49,9–99,6	(Loos, et al., 2010) ; (Santos et al., 2009)

***ND : non détectable**

b-2 Les eaux de surface

Les résidus de médicaments non retenus ou non éliminés directement dans les stations d'épuration sont rejetés dans les eaux de surface par leurs effluents (Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Selon les traitements subis dans les STEP, les micropolluants sont sujets à différents degrés d'atténuation tels que la dilution de la concentration dans les eaux de surface, la photolyse directe ou indirecte et la biodégradation aérobie (Pal et al., 2010). Toutefois, l'atténuation des eaux de surface et de rivières par les produits pharmaceutiques peut être due à l'adsorption sur les solides en suspension ou bien à la dilution (des eaux de rivières) plus qu'à la biodégradation (Gómez et al., 2012). Cette dilution peut aussi être le fruit du paramètre pluie.

Le tableau I-6 regroupe les composés médicamenteux les plus présents dans cet environnement.

Tableau I. 6 : Concentrations des effluents pharmaceutiques dans les eaux de surface (Luo et al., 2014).

Composés		Concentration (ng/L)	Références et pays
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Ibuprofène	79	Canada : (Kleywegt et al., 2011)
		36,788	Costa Rica : (Spongberg et al., 2011)
	Diclofénac	0,8–1043	Grèce : (Stasinakis et al., 2012)
		266	Costa Rica : (Spongberg et al., 2011)
Régulateur de lipides	Gemfibrozil	1,9–3,5	Taiwan : (Lin et al., 2011)
		17,036	Costa Rica : (Spongberg et al., 2011)
Anti épileptique	Carbamazépine	749	Canada : (Kleywegt et al., 2011)
		102–1194	Allemagne : (Regnery et Püttmann, 2010)
Antibiotiques	Sulfaméthaxazole	284	Canada : (Kleywegt et al., 2011)
		0,3–60	Taiwan (Lin et al., 2011)
	Triméthoprime	7–122	Royaume unis : (Kasprzyk-Hordern et al., 2009)
		1–2,1	Taiwan : (Lin et al., 2011)
Bétabloquant	Aténolol	1–560	Royaume unis : (Kasprzyk-Hordern et al., 2009)
		100–690	Corée : (Kim et al., 2009)

b-3 Les eaux souterraines

La contamination des eaux souterraines par les médicaments résulte principalement des lixiviats de décharges, de l'interaction entre eaux souterraines et eaux de surface et de l'infiltration des eaux de surface contaminées. Les milieux urbains peuvent aussi être une source potentielle d'eau polluée qui influe considérablement sur les eaux souterraines, ces milieux peuvent être les rejets industriels (Scheurer et al., 2009), les eaux domestiques (Katz et al., 2011) ou même les égouts (Wolf et al., 2012).

Le tableau I.7 donne un aperçu sur la présence des polluants pharmaceutiques dans les eaux souterraines.

Tableau I. 7 : Concentrations maximales des produits pharmaceutiques dans les eaux souterraines (Luo et al., 2014).

Catégorie	Composés	Concentration maximale (ng/L)	Pays	Références
Anti-inflammatoires et analgésiques	Ibuprofène	988	Espagne	(López-Serna,et al., 2013)
	Naproxène	263	Espagne	(Postigo et al., 2010)
	Diclofénac	3050	Allemagne	(Müller et al., 2012)
	Acide salicylique	620	Espagne	(López-Serna et al., 2013)
	Ketoprofène	2886	Europe	(Loos et al., 2010)
Régulateurs de lipides	Acide clofibrique	7,57	Espagne	(López-Serna et al., 2013)
	Gemfibrozil	574	Espagne	(Teijon et al., 2010)
Médicaments psychotropes	Carbamazépine	420	USA	(Fram et Belitz, 2011)
		136	Espagne	(López-Serna et al., 2013)
Antibiotiques	Sulfaméthaxazole	170	USA	(Fram et Belitz, 2011)
	Tétracycline	141	Espagne	(López-Serna et al., 2013)
	Spyramicine	2980	Espagne	
Hormones	Estriol	1661	USA	(Barnes et al., 2008)
	Estradiol	147	USA	

Le premier constat que l'on peut faire porte sur les concentrations qui vont des dizaines aux centaines de ng/L. Ces concentrations varient d'un pays à un autre ainsi que d'un composé à un autre. Les plus présents selon ce tableau, sont les anti-inflammatoires et analgésiques avec des concentrations maximales pouvant aller jusqu'à 3050ng/L pour le diclofénac, mais aussi les antibiotiques avec des concentrations voisinant les 3000ng/L.

b-4 Eaux potables

Généralement, les produits pharmaceutiques sont peu décelés dans les eaux potables et bien peu de publications ont eu pour objet ce genre d'étude (Vulliet et al., 2011). Selon certaines études, les quantités issues des stations de traitement d'eau potable sont non détectables avec les méthodes de mesure existantes car elles sont au-dessous de la limite de quantification (Benotti et al., 2008 ; Huerta-Fontela et al., 2011). Les polluants les plus détectés dans les eaux potables sont rapportés dans le tableau I.8.

Tableau I. 8 : Concentrations maximales des produits pharmaceutiques dans les eaux potables.

Composé	Concentration	Pays	Référence
Carbamazépine	>601 ng/L	Canada	(Kleywegt et al., 2011)
Caféine	207 ng/L	USA	(Guo et Krasner, 2009.)
Sulfaméthaxazole	80ng/L	Italie	(Perret et al., 2006)
tétracycline	15 ng/L	Canada	(Kleywegt et al., 2011)
acétaminophène	210,1 ng/L	France	(Togola et Budzinski, 2008)

c) Devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Après l'administration et la conversion métabolique à l'intérieur de l'organisme, les produits pharmaceutiques et leurs métabolites sont excrétés du corps dans l'environnement où ils peuvent être transportés, décomposés ou restés inchangés pendant une longue période. Notons que les "résidus de médicaments" concernent : la molécule-mère, les métabolites excrétés, ainsi que les métabolites environnementaux résultant de la transformation dans l'environnement (par hydrolyse, photolyse...) des molécules excrétées (Bouvier et al., 2010).

Une fois dans l'environnement, ces produits sont soumis à des traitements dans les stations d'épuration. Les résidus non éliminés par les STEP se retrouvent, en plus de ceux directement rejetés par les diverses sources existantes, dans les eaux de surface. Leur comportement dans l'environnement sera alors géré par différents processus naturels tels que l'adsorption sur les solides en suspension, les sédiments et la matière organique dissoute, la biodégradation par des bactéries ou des champignons, ainsi que la photo dégradation (Kümmerer, 2009)

Comme les produits pharmaceutiques sont généralement polaires, molécules faiblement volatiles et solubles dans l'eau, ils ont tendance à être dilués dans l'eau de surface jusqu'à des quantités de traces et transportés rapidement à travers de longues distances (Kummerer, 2001 ; Mompelat et al., 2009).

Durant ces dernières années, plusieurs études se sont penchées sur la présence, sur le devenir et le comportement des produits pharmaceutiques et polluants émergents en général dans l'environnement. L'efficacité d'élimination de ces produits dépend fortement des technologies et procédés employés dans les stations d'épuration (Hollender et al., 2009; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Vieno et al., 2007).

Plusieurs paramètres et critères interviennent dans le comportement et la vie des résidus médicamenteux dans l'environnement et influent sur l'efficacité de leur élimination à savoir les propriétés physico-chimiques de la molécule telles que la volatilité, la solubilité, l'adsorbance, l'absorbance, la biodégradabilité ainsi que la polarité et stabilité de la molécule en question (Le Minh et al., 2010; Ziyhan et Ince, 2011) et cela en rapport avec des coefficients calculables tels que :

- **Le coefficient de partage n-éthanol/eau (K_{ow})** qui indique la mobilité et la sorption d'un composé dans un sol. Selon la règle établie par Rogers (1996), les valeurs de $\log K_{ow} < 2,5$ indiquent un faible potentiel adsorbant, les valeurs de $\log K_{ow}$ comprises entre 2,5 et 4 indiquent une moyenne sorption, et les valeurs de $\log K_{ow} > 4$ indiquent un potentiel d'adsorption élevé.
- **Le coefficient pK_a** traduit le degré d'acidité de la molécule selon ses groupements fonctionnels (comme le groupement fonctionnel $-\text{COOH}$). A titre d'exemple l'amoxicilline présente un pK_a de 2.4 (Verlicchi et al., 2012).

- **Le coefficient de distribution eau/solide K_d** qui définit la répartition d'un composé entre la phase aqueuse et la phase solide organique à l'équilibre (L/mg). Utilisé lors de l'usage des procédés à boues activées, il est un indicateur supplémentaire sur la capacité sorptionnelle (Joss et al., 2005 ; Ternes et al., 2004).

Mais en plus des facteurs liés aux micropolluants, il existe d'autres facteurs externes liés au milieu environnant et aux conditions opérationnelles :

- **la température** : la qualité de l'eau ainsi que les propriétés physicochimiques des micropolluants sont significativement affectées par la température (Hai et al., 2011).
- **le pH du milieu** : l'acidité ou l'alcalinité du milieu influe sur l'élimination du polluant en affectant la physiologie des micro-organismes mais aussi la solubilité des micropolluants présents dans les eaux usées (Cirja et al., 2008).
- **les rayonnements solaires** : Les produits pharmaceutiques sont exposés à la photodégradation, soit directement par l'absorption solaire, ou indirectement par des radicaux, qui sont générés par l'irradiation solaire de photo sensibilisateurs tels que les nitrates, les acides humiques, etc. (Buerge et al., 2006 ; Mompelat et al., 2009).

Toutefois, il faut noter que la principale préoccupation ne réside pas dans le volume de production de ces médicaments mais plutôt dans leur persistance à la dégradation et leurs effets très spécifiques à faibles doses sur les êtres vivants (Fent et al., 2006; Cunningham et al., 2006).

I.4.3 Les effets des résidus des médicaments sur l'environnement et la santé

Les effets engendrés **par** les médicaments, peuvent être de type aigu (= toxicité aiguë), entraînant l'altération des fonctions vitales, voire la mort, provoquée par des expositions, sur un temps court, à de fortes doses d'une substance toxique. Ils peuvent être aussi de type chronique (= toxicité à long terme) entraînant l'altération des fonctions physiologiques (croissance, reproduction) provoquée par des expositions, sur le long terme, à de faibles doses d'une substance toxique.

Les moyens de pénétrer dans l'environnement et le devenir des composés pharmaceutiques et leurs métabolites sont identiques à d'autres polluants de l'environnement, et donc leurs effets sont également similaires, en principe, aux effets d'autres contaminants (Zouneková et al., 2007 ; Zouneková, 2010) :

- l'inhibition des activités enzymatiques,
- la concurrence avec des ligands naturels ou des substrats,
- des interférences avec les voies de régulation,
- la perturbation du potentiel d'oxydoréduction et l'induction de protéines de stress,
- la perturbation endocrinienne,
- l'immuno-toxicité et autres.

À ce propos, nous pouvons donner quelques exemples d'effets non désirés de quelques produits pharmaceutiques (Velichkova, 2014)

Les *antibiotiques*, peuvent induire le développement de résistances aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections (Halling-Sorensen et al., 1998 ; Amin et al., 2006). La tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline affectent aussi la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques, mais aussi celle des algues (Pépin, 2006).

Les *anti-inflammatoires non stéroïdiens* (AINS) comme l'ibuprofène, le diclofénac, le Naproxène et l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions (dont la croissance) chez les vertébrés (non mammifères) et les invertébrés (Pépin, 2006). Fent et al. (2006) ont effectué une revue sur la toxicité de différentes molécules pharmaceutiques, dont cette classe de médicaments. La toxicité aiguë à court terme a été analysée pour les algues, les invertébrés, le phytoplancton et le zooplancton. Il ressort de leur étude que le diclofénac aurait la toxicité la plus aiguë parmi les AINS, avec pour tous les tests des seuils inférieurs à 100 mg.L⁻¹.

Pépin (2006) a synthétisé les effets nocifs, notamment à court terme, provoqués par les 17 α -éthynylestradiol (hormone synthétique, 17 α -EE) et 17 β -estradiol (hormone naturelle, 17 β -E) sur différents organismes et indique les concentrations minimales avec effet observé (CMEO).

Une inhibition de la croissance et de la reproduction (CMEO de 10 ng.L⁻¹ pour 17 α -EE et de 0,1 μ g.L⁻¹ pour 17 β -E, test de 21-28 jours sur le poisson *Pimephalespromelas*), ainsi que le développement de caractères sexuels secondaires et une féminisation (CMEO de 0,96 ng.L⁻¹ pour 17 α -EE, test de 90 jours sur le poisson zèbre) sont les effets majeurs rapportés.

D'après des études réalisées au Danemark et en Angleterre, l'acide acétylsalicylique, le paracétamol, l'ibuprofène, l'amoxicilline, l'oxytétracycline et l'acide méfénamique sont parmi les molécules les plus préoccupantes pour l'environnement (Stuer-Lauridsen et al., 2000). Une étude sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, effectuée par l'agence suédoise des produits médicaux, a classé neuf substances comme dangereuses pour l'environnement aquatique (SMPA, 2004): le diclofénac, l'éthinylestradiol, l'ibuprofène, l'ivermektin, le métoprolol, le noréthistérone, l'oxytétracycline, le paracétamol et la tylosine. Ces substances ne sont pas considérées comme posant un risque aigu pour le milieu aquatique, mais leurs effets sont inquiétants sur le long terme.

Un autre risque pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques suite à la consommation de poissons (Mc Dermott et al., 2002 ; Greenless, 2003) mais aussi de viandes. Ces résidus peuvent générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive.

I.4.4 La résistance des médicaments aux traitements et persistance dans l'environnement

On peut classer le danger d'une substance sur l'environnement selon diverses caractéristiques :

- la persistance qui est sa capacité à résister à la dégradation dans l'écosystème.
- la bioaccumulation qui est son accumulation dans les tissus adipeux des organismes vivants.
- la toxicité qui représente son potentiel d'empoisonnement les organismes vivants.

Certains médicaments par leur usage répétitif humain ou vétérinaire sont continuellement ajoutés aux écosystèmes et manifestent alors une pseudo-persistance (Radke et al., 2010). Bien que les effets toxicologiques sur l'eau et le sol soient peu connus, il a été toutefois montré que les produits pharmaceutiques peuvent perturber ou modifier le système endocrinien (Pomati et al., 2006), induire une résistance des agents pathogènes comme c'est le cas de plusieurs antibiotiques : les macrolides (WHO, 2011), les sulfamides (Yazdankhah et al., 2006) et les tétracyclines (Sanderson et al., 2003), mais aussi avoir des effets sur les communautés microbiennes naturelles ainsi que sur leurs principales fonctions (Marti et al., 2013 ; Andersson et Hughes, 2014).

Quant à la résistance des produits pharmaceutiques, celle-ci constitue une menace pour l'écosystème et la santé publique, c'est pourquoi l'union européenne recommande l'utilisation prudente des antibiotiques tant en médecine humaine que vétérinaire (UE, 2011).

Pour un antibiotique donné, certaines espèces sont sensibles d'autres non. Les espèces de bactéries insensibles à un antibiotique donné sont dites «naturellement résistantes». On dit des espèces qui furent sensibles mais ne le sont plus qu'elles ont acquis une résistance. A l'origine, l'acquisition de résistance provient d'une mutation aléatoire dans les gènes existants ou de l'utilisation d'un gène déjà existant pour résister à l'antibiotique. L'exposition aux antibiotiques et à d'autres produits antimicrobiens, que ce soit dans le corps humain, le corps des animaux, ou dans l'environnement crée une sélection naturelle qui favorise le développement de résistances par le développement des souches naturellement résistantes et celui des souches qui ont acquis une résistance. Le transfert de gènes horizontal qui consiste à l'échange de matériel génétique entre microbes permet aux gènes porteurs de résistances de se propager parmi l'ensemble des populations bactériennes (bactéries environnementales, commensales, pathogènes). La résistance prolifère également par la réplication des microbes qui sont porteurs des gènes de résistances (Louvet, 2010).

Chapitre II :
Méthodes de
traitement des eaux

Au cours des dernières années, la présence et le devenir des micropolluants en général et spécifiquement des produits pharmaceutiques dans les eaux usées issues particulièrement des industries pharmaceutiques a suscité un intérêt particulier de la part des chercheurs. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux telles que les boues activées ne permettent pas une élimination complète de ces polluants, des méthodes complémentaires et nouvelles sont alors venues se combiner aux précédentes telles que la nano-filtration, l'osmose inverse ainsi que les processus membranaires, afin d'offrir un taux d'élimination optimal (García-Vaquero, 2014 ; Frenkel, 2015). La plupart des études publiées concernent le traitement des eaux usées municipales (Carballa et al., 2004 ; García-Galán et al., 2011). Cependant, il y a un nombre croissant de recherches qui se penche sur la présence d'ingrédients pharmaceutiques actifs dans les eaux usées industrielles, sur le traitement de ces eaux usées et sur les taux d'enlèvement (Behera et al., 2011 ; Verlicchi et al., 2012).

Les méthodes de traitement sont choisies en fonction de la nature, de l'origine, des propriétés physico-chimiques ainsi que de la concentration des polluants contenus dans les effluents à traiter. Ces méthodes peuvent être réparties en procédés physiques, chimiques, physicochimiques ou biologiques.

Les stations d'épuration emploient généralement différents types de traitement à savoir (Crini et al., 2007) :

- a) Le prétraitement (physique),
- b) Le traitement primaire (physique et physico-chimique),
- c) Le traitement secondaire (chimique et biologique),
- d) Le traitement tertiaire de finition (physique et biologique).

Le prétraitement sert à éliminer tous les débris solides volumineux, les sables, les huiles ainsi que les graisses. Tout d'abord, il y a le dégrillage qui se fait par le biais d'une grille métallique ou bien d'un tamis tournant. Ensuite, vient le dessablage qui retire les matières en suspension de taille importante et le dégraissage qui consiste à faire monter les graisses en surface en utilisant des bulles d'air injectées. Le tout est finalisé par un raclage à la surface.

Les procédés primaires physiques tels que les boues primaires et la sédimentation sont inefficaces dans le traitement de la plupart des micropolluants (Carballa et al., 2005). A titre

d'exemple, les produits pharmaceutiques et hormones ne sont éliminés qu'à moins de 28% (Behera et al., 2011).

Parmi les procédés considérés comme secondaires, il y a la biodégradation et la transformation abiotique qui ne fait pas intervenir de microorganismes. Dans ce type de procédés, les micropolluants sont biologiquement dégradés. Cette biodégradabilité varie d'un composé à un autre même au sein de la même catégorie. Par exemple, dans le cas des produits pharmaceutiques le diclofénac se biodégrade à moins de 25% tandis que l'ibuprofène atteint plus de 75% de biodégradation (Salgado et al., 2012).

Quant aux processus de traitement tertiaires, ils sont couramment utilisés pour produire une meilleure qualité de l'eau rejetée à des fins précises (par exemple de réutilisation de l'eau), et sont toujours associés à des coûts élevés de traitement. Ainsi, l'exigence pour les processus de traitement tertiaire est généralement basée sur des objectifs de santé publique et environnementale.

II.1 Les paramètres indicateurs de la qualité des eaux

Plusieurs paramètres sont pris en compte afin de déterminer la qualité d'une eau et donc la conception d'une station d'épuration. Ils sont essentiels dans le choix de la méthode de traitement et dans le dosage des réactifs selon les polluants. Parmi eux, on compte :

- La température,
- Le pH,
- Les matières en suspension (MES),
- La demande chimique en oxygène (DCO),
- La demande biologique en oxygène (DBO),
- Le phosphore total,
- Les métaux lourds et hydrocarbures.

II.2 Les traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer le polluant de l'eau à traiter. Ils sont efficaces sur les éléments insolubles tels que les liquides non miscibles et les solides en suspension. Parmi ces procédés, il y a la décantation, la filtration (sur sable ou sur membrane), la sédimentation et l'adsorption sur charbon actif.

II.2.1 La filtration sur membrane

Plusieurs applications sur les membranes ont été évaluées pour l'élimination des produits pharmaceutiques entre autres la filtration membranaire pilotée principalement par la pression hydraulique et la taille des pores. Nous pouvons citer la microfiltration, la nano filtration, l'ultrafiltration ainsi que l'osmose inverse (Bellona et Drewes, 2007). L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

Concernant la microfiltration qui se limite aux particules de taille comprise entre 200-1000 nm et l'ultrafiltration dont le diamètre des pores est compris entre 0,1 et 10µm, l'élimination n'est pas totalement efficace pour les polluants car la taille des pores peut être 100 à 1000fois supérieure à celle des particules qui passent alors directement entre les membranes. Quant à la nano-filtration et l'osmose inverse, ce sont des traitements généralement tertiaires dans les stations de recyclage des eaux ou pour le traitement des eaux souterraines salines (Yoon et al., 2006 ; Snyder et al., 2007).

L'osmose inverse a montré une élimination efficace de plusieurs produits pharmaceutiques et perturbateurs endocriniens notamment les antibiotiques, les analgésiques, les antiépileptiques, les régulateurs de lipides. Plusieurs études (Snyder et al., 2007 ; Watkinson et al., 2007 ; Sahar et al., 2011) rapportent l'efficacité de l'osmose sur l'ibuprofène, les sulfamides, le diclofénac ainsi que sur les macrolides où les rendements étaient tous supérieurs à 95%. Radjenovic et al. (2007) ont évalué l'efficacité de l'osmose inverse et de la nano filtration sur certains produits pharmaceutiques tels que l'hydrochlorothiazide, le ketoprofène, le diclofénac, le propyphenazone et le carbamazépine présents dans les eaux potables qui peut atteindre plus de 85%. Par contre, Röhricht et al. (2009) et Yangali-Quintanilla et al. (2011) rapportent des taux d'élimination par nano filtration de 60% pour le diclofénac et le Naproxène et 23% pour l'acétaminophène. Ces deux méthodes sont considérées comme étant les méthodes d'élimination des micropolluants les plus efficaces.

II.2.2 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est reconnu depuis très longtemps pour son élimination des composés organiques naturels et synthétiques (Annesini et al., 1987). Fabriqué le plus souvent à partir de la combustion de bois ou d'écorces de noix de coco, Il se présente sous forme de poudre ou de granulés. Le charbon a la propriété de fixer certaines molécules à sa surface (adsorption) tels que les pesticides mais aussi, les métaux lourds et les agents tensio-actifs. Le charbon activé granulaire est utilisé comme remplaçant des anthracites dans les filtres conventionnels assurant alors une filtration et une adsorption. Il peut être appliqué comme lit adsorbant après les traitements avec boues activées.

Snyder et al. (2007) ont trouvé que pour un charbon activé en poudre ou granulé, le taux d'élimination des œstrogènes est supérieur à 90% pour des concentrations de l'ordre des nano-grammes par litre. Cela est dû à son importante surface spécifique qui avoisine les 2000 m²/g. Toutefois, et selon la même source, certains composés organiques dissous peuvent obturer les pores du charbon actif. A l'échelle pilote, le charbon en poudre a éliminé plus de 90% de 19 produits pharmaceutiques parmi les 26 testés entre autres le triméthoprime, la carbamazépine et l'acétaminophène.

Kovalova et al. (2013) rapportent une élimination totale du diclofénac et du carbamazépine et plus de 90% pour le propranolol, alors qu'elle n'est que de 33-62% pour les Sulfaméthaxazole. Hernández-Leal et al. (2011) avancent une élimination de plus de 95% pour le triclosan sur le charbon actif.

L'inconvénient majeur de ce type de traitement est la régénération du charbon qui est coûteuse mais aussi la difficulté de séparer le charbon en poudre de l'eau qui nécessite toujours une étape supplémentaire, soit une sédimentation donc usage de précipitant, soit par filtration donc une énergie supplémentaire. Donc, le charbon en poudre n'est adapté qu'aux eaux déjà prétraitées et avec une charge organique faible.

II.3 Les traitements biologiques

Ces méthodes sont souvent employées pour le traitement des effluents pharmaceutiques (Suman Raj et Anjaneyulu, 2005). Elles reposent sur l'action des micro-organismes qui viennent dégrader les composés organiques présents dans les effluents. Elles peuvent être subdivisées en deux processus : anaérobie qui se développe en absence

d'oxygène et aérobie qui nécessite la présence d'oxygène. Les applications aérobies incluent les boues activées, les réacteurs en batch à membrane et les réacteurs séquentiels (Suman Raj et Anjaneyulu, 2005 ; Noble, 2008 ; Chang et al., 2008). Les applications anaérobies sont les réacteurs anaérobiques à boue, les filtres anaérobies, et les réacteurs à film fixe, (Gangagni Rao et al., 2005 ; Oktem et al., 2007 ; Sreekanth et al., 2009).

II.3.1 Les boues activées

Le principe de traitement par boues activées repose sur la dégradation aérobie de la pollution par mélange de micro-organismes épurateurs et de l'effluent à traiter, suivie de la séparation des "eaux épurées" et "boues activées". Le traitement des produits pharmaceutiques et polluants en général par boues activées comprend quatre mécanismes (Zhang et al., 2008) :

- **La biotransformation** : Concerne la majorité des micropolluants biodégradables qui sont alors dégradés en sous-produits. Elle est lente et se déroule essentiellement en condition aérobie, simultanément à la dégradation des paramètres majeurs carbone et azote.
- **La sorption** : Est un mécanisme qui fixe sur les boues de nombreux micropolluants hydrophobes et/ou adsorbables. Elle est très rapide par comparaison au temps de séjour hydraulique. Une fois fixés, ces micropolluants sont susceptibles d'être bio transformés. En revanche, les vitesses de biotransformation en phase particulière sont très lentes, et donc peu compatibles avec le fonctionnement des bassins boues activées.
- **Entraînement à l'air** : qui dépend du coefficient d'Henry d'un composé spécifique et du débit d'aération appliqué aux traitements biologiques.
- **La Photo-transformation** : Les stations d'épuration sont généralement exploitées dans un environnement ouvert qui expose les eaux usées directement au soleil. Ce dernier peut en effet exciter certaines molécules dans l'eau et les placer dans un état dit triplet dans lequel leurs électrons présentent un niveau d'énergie supérieur. En relâchant cette énergie, les molécules excitées peuvent provoquer des processus de transformation chimique dans d'autres substances, notamment les polluants organiques.

Une station d'épuration aux boues activées comprend toujours les éléments suivants (Degrémont, 1972) :

- un bassin d'aération dans lequel l'eau à épurer est mise en contact avec la masse bactérienne épuratrice
- un clarificateur dans lequel s'effectue la séparation de l'eau épurée de la culture bactérienne,
- un dispositif de recirculation assurant le retour vers le bassin d'aération de la boue biologique, récupérée dans le clarificateur. Cela permet de maintenir dans ce bassin la quantité (ou concentration) de micro-organismes nécessaire pour assurer le niveau d'épuration recherché,
- un dispositif d'extraction et d'évacuation des boues en excès, c'est-à-dire du surplus de culture bactérienne synthétisée en permanence à partir du substrat,
- un dispositif de fourniture d'oxygène à la masse bactérienne présente dans le bassin d'aération,
- un dispositif de brassage de ce même bassin, afin d'assurer au mieux le contact entre les cellules bactériennes et la nourriture.

Dans les stations d'épuration à boues activées, les bactéries qui effectuent l'épuration sont majoritairement regroupées sous forme de floccs. Les bactéries filamenteuses jouent un rôle important dans la structure des floccs dont elles constituent le « squelette » (elles contribuent à la dégradation de la Demande Biologique en Oxygène (DBO) soluble et à la formation et structuration des floccs). Les bactéries nitrifiantes (les bactéries oxydant l'ammonium et les bactéries oxydant les nitrites), bien que présentes en minorités, jouent un rôle essentiel puisqu'elles assurent l'oxydation de l'azote ammoniacal. Enfin, les exopolymères (sécrétions de haut poids moléculaire provenant des microorganismes auxquels s'ajoutent les résidus de lyse cellulaire et d'hydrolyse de macromolécule) secrétés par les bactéries jouent aussi un rôle dans la structuration des floccs (de diamètre moyen allant des microns jusqu'à 1mm) et dans leurs propriétés physico-chimiques.

Bien que beaucoup de micropolluants soient éliminés par sorption sur les boues activées, du fait de leur caractère apolaire, les produits pharmaceutiques quant à eux sont plutôt très polaires ce qui rend le rendement de la dégradation par les boues plutôt faible (moins de 10%), Ternes et al. (2004).

II.3.2 Les réacteurs biologiques membranaires (MBR)

L'utilisation des bioréacteurs membranaires ne fait que croître en raison de la capacité de ce procédé à traiter les polluants émergents. Ce type de techniques récentes, innovantes et de moindre coûts concurrence les méthodes conventionnelles (Fan et Fane, 2005).

La technologie des bioréacteurs à membranes emprunte le traitement biologique classique par boues activées des procédés conventionnels mais la séparation entre boues activées et eaux traitées ne s'effectue plus par un clarificateur mais à travers une membrane d'ultrafiltration. Ces bioréacteurs mettent en œuvre une synergie entre un procédé biologique et un procédé de séparation membranaire, et permettent de garantir la séparation biomasse/liquide biologique quelles que soient les conditions opératoires. Ce type de réacteurs a été utilisé avec succès pour le traitement aérobie de différents types d'eaux résiduaires et connaît un très fort développement. (Susa, 2005).

Parmi les travaux sur ce type de réacteur, nous pouvons citer celui effectué par Trinh et al. (2012) sur différents polluants organiques notamment les produits pharmaceutiques. Ils notent une élimination complète de l'ibuprofène, de l'estrone et de l'estriol, et une plus faible élimination allant de 24-60% pour le carbamazépine, le triméthoprim, le diclofénac et le Sulfaméthaxazole.

II.4 Le traitement physicochimique de coagulation-floculation

Le processus de coagulation-floculation est un processus élémentaire de traitement physico-chimique de l'eau. Il est utilisé pour réduire la turbidité, le contenu en matières en suspension et en colloïdes des eaux. Le principe consiste à utiliser des réactifs chimiques qui aident à séparer les polluants de l'eau par différentes techniques et notamment par décantation (Gagnon, 2000).

La **coagulation** est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La **floculation** est l'agglomération de particules déstabilisées en micro floc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons.

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.10^2 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ à 20

ans pour du colloïde de $10^{-2}\mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.10^8 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ (Degrémont, 2005) Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à $100 \mu\text{m}$. Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

Suárez et al. (2009) rapportent l'élimination de quelques médicaments par cette méthode où on remarque amplement sa faible efficacité avec une élimination aux alentours des 12% pour l'ibuprofène, 20% pour le diclofénac, 30% pour le Naproxène, 16% pour le carbamazépine et 10% pour le Sulfaméthaxazole. Cette méthode ne peut être qu'un maillon de toute une chaîne de traitement.

II.5 Les traitements chimiques

Ces méthodes de traitement reposent sur l'interaction chimique entre les polluants à traiter et les réactifs qui aident à la séparation des polluants de l'eau, à la destruction ou à la neutralisation des effets nocifs associés à ces polluants. Elles se répartissent en procédés classiques et nouveaux.

II.5.1 Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques.

L'oxydation par l'ozone, le chlore ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration (Crini et al., 2007).

a). L'ozonation

L'ozone est un réactif multifonctionnel :

- Il détruit les **composés toxiques** tels que les cyanures et les phénols,
- Il attaque les **colorants organiques naturels** (acides humiques, tanins, lignines...) et **artificiels** responsables de la coloration des eaux,
- Il réagit de manière sélective avec les **composés organiques** contenus dans l'eau, et il les transforme en matières plus faciles à décomposer par traitement biologiques ultérieurs.

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité. L'efficacité et la rapidité de l'action de ce gaz en solution sur les bactéries et les virus, couplées avec une faible production de produits secondaires indésirables, lui donne une place très importante parmi les oxydants utilisés pour la désinfection. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables de plus, l'ozonation est plus sûre d'emploi que la chloration et ne nécessite pas le transport de produits chimiques, puisque ce gaz est généré in situ à partir du dioxygène soumis à une décharge électrique. Au niveau environnemental, l'ozone est très toxique pour la vie aquatique, mais il est rare, après la désinfection, de trouver de l'ozone résiduel en quantité significative. Sa réaction avec les composés présents est très rapide. Il est détruit rapidement en raison de son instabilité (Abouzlam, 2014).

Sui et al. (2010) rapportent une élimination par l'ozone de produits comme le carbamazépine, le diclofénac, le métoprolol de plus de 90% et jusqu'à 50% pour le bezafibrate.

b). La chloration

Le chlore, utilisé pour désinfecter les eaux usées, se présente soit sous forme gazeuse (Cl_2), soit sous forme de sels d'hypochlorite (NaOCl). Le chlore gazeux réagit avec l'eau pour produire l'acide hypochloreux (HOCl), qui se dissocie rapidement pour former l'ion hypochlorite selon la réaction suivante :



En traitement des eaux, le "chlore total" est distingué entre le "chlore libre" que constituent l'acide hypochloreux HOCl et l'ion hypochlorite (OCl^-) et le "chlore combiné" sous la forme monochloramine (NH_2Cl), dichloramine (NHCl_2), trichloramine (NCl_3) et molécules organochlorées. La forme dominante du chlore est fonction de plusieurs paramètres

comme la température, le pH et les concentrations d'ammoniac. La connaissance de la forme dominante du chlore pour un processus particulier de désinfection est importante. Avec les différentes formes, on aura une différence au niveau des forces oxydantes du chlore et donc une efficacité biocide variable. La désinfection au chlore se produit principalement par l'oxydation des parois cellulaires qui conduit à la lyse des cellules bactériennes ou à l'inactivation des sites fonctionnels sur la surface de ces cellules (Abouzlam, 2014).

Pour limiter les effets nocifs du chlore sur la vie aquatique, une déchloration peut être appliquée après la désinfection des eaux par le chlore. Cette technique permet d'éliminer les effets indésirables du chlore résiduel et de certains composés toxiques associés à la chloration. Le dioxyde de soufre (SO_2) est couramment utilisé. D'autres produits chimiques peuvent être utilisés comme le sulfite de sodium (Na_2SO_3), le bisulfite de sodium (NaHSO_3), le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Le charbon actif peut également être utilisé pour la déchloration (Eddy et al., 2007).

Parmi les études faites à ce propos, Acero et al. (2010) rapportent une élimination par chloration de plus de 99% pour les quatre composés étudiés à savoir le Naproxène, le métoprolol, l'amoxicilline et le phénacétine. D'après les résultats obtenus pour différentes matrices d'eau, le chlore est un bon choix pour l'élimination de l'amoxicilline, et dans une moindre mesure pour le Naproxène. Cependant, il n'est pas approprié pour l'élimination du métoprolol et la phénacétine du fait des sous-produits qui en découlent, du temps de réaction et de la quantité élevée de chlore nécessaire.

II.5.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancés POA figurent parmi les méthodes les plus convoitées de nos temps car ils apportent une solution par leur efficacité et permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Les technologies d'oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) 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). À titre d'exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée) (Parsons, 2004).

Ces POA ont été appliqués à la décoloration des eaux (Hsing et al., 2007), à la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-Din, 2006), au traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), au traitement de lixiviats d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron et al., 2003),...etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement 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)

Parmi ces différents POA, on retrouve les procédés combinant divers réactifs chimiques tels que les procédés de peroxydation, le réactif de Fenton, les procédés photochimiques en phase homogène (UV/O₃; UV/H₂O₂ ; photoFenton) et en phase hétérogène (procédé photocatalytique), les procédés sonochimiques, électrochimiques ainsi que les procédés utilisant la radiolyse.

Le grand avantage pour de nombreux POA est qu'ils ne forment souvent pas de solides résiduels dans toutes les étapes du processus sauf pour le cas du procédé Fenton H₂O₂/Fe qui génère des boues. Par contre, l'inconvénient principal est que beaucoup de ces procédés sont coûteux à exploiter en raison des besoins énergétiques et chimiques (Water-Environment-Federation, 2008).

De La Cruz et al. (2012) ont montré une élimination totale du diclofénac et de l'ibuprofène par UV/H₂O₂. Par contre, l'élimination est, pour l'usage de l'UV uniquement, de 34% pour l'ibuprofène, de 23% pour le carbamazépine, et de 51% pour le Sulfaméthaxazole. L'élimination est totale pour tous les composés cités lors de l'usage du procédé photo-Fenton/UV.

II.6 Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux polluées

Chaque méthode de traitement des polluants organiques présente des avantages et inconvénients liés à la fois à la nature des polluants qu'elle doit traiter, au dispositif employé, à son efficacité ainsi qu'à son impact économique. Le tableau II.1 regroupe quelques avantages et inconvénients des méthodes citées plus haut (Tafer, 2007).

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des eaux.

Procédé	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/floculation	Alun Chaux FeCl ₃	-Coût abordable et installation simple -Réduction significative de la DCO	-Production de boues importante -Coagulants non réutilisables -faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Osiose inverse Nano filtration Microfiltration Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique	-Investissement important sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitements nécessaires -production de boue concentrée
Adsorption	Charbon actif Silice	-Très efficace pour l'élimination des polluants organiques -Technologie simple	-Investissement et coûts de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozonation	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	-Courte durée de vie ; produit relativement cher -Investissement et coûts de fonctionnement très élevés
	Hypochlorite de sodium (chloration)	-Coût très abordable -Manipulation simple	-Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous-produits de chloration cancérigènes
Procédés biologiques	Boues activées	- Adaptés aux grands volumes d'effluents - Bonne performance pour divers polluants solubles ou en suspension - Adaptés pour la protection de milieux récepteurs sensibles	- Coût d'investissement important - Production de boues en excès - Nécessité de personnel qualifié et d'une surveillance régulière - Sensibilité aux surcharges hydrauliques - Décantation des boues pas toujours aisée à maîtriser

Chapitre III :

La biosorption

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation, c'est une méthode efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre (Febrianto et al., 2009 ; Costa, et al., 2009). Mais bien qu'elle soit l'une des méthodes de traitement les plus employées et connues, les études sur l'amélioration de sa performance se multiplient et la meilleure alternative serait de se pencher sur les adsorbants les moins chers et inoffensifs nommés les biosorbants.

La biosorption peut être définie comme l'élimination des substances désirées à partir d'une solution aqueuse par l'usage d'un matériau biologique. Ces substances peuvent être organiques ou inorganiques, sous formes soluble ou insoluble (Gadd, 2009). Dans la littérature, les propriétés de sorption d'un grand nombre de biomasses naturelles sont habituellement évaluées pour le traitement des eaux usées, en particulier lorsque la concentration de polluants est inférieure à 100 mg.L^{-1} , et où l'utilisation d'autres méthodes de traitement sont inefficaces et trop coûteuses (Schiewer et Volesky, 1995).

La présence des micropolluants en général et des produits pharmaceutiques en particulier dans les rejets environnementaux ont fait l'objet de plusieurs expériences. Toutefois, dans le cas de la biosorption peu d'études ont été effectuées. Ce qui rend la recherche dans ce domaine peu maîtrisable mais aussi très intéressante. Après les colorants et les métaux lourds, l'élimination des médicaments de l'environnement devient nécessaire afin de réduire leurs impacts vu l'ampleur de leur utilisation dans les différents domaines existants.

III.1 Définition

La biosorption est une sous-catégorie de l'adsorption, où l'adsorbant est une matrice biologique. C'est un procédé physicochimique naturel et passif de liaison rapide et réversible des ions à partir de solutions aqueuses sur la structure cellulaire et donc les groupes fonctionnels qui sont présents sur la surface de la biomasse (Davis et al., 2003). Elle peut être effectuée dans un large éventail de valeurs de pH 3-9 et de valeurs de température 4-90 ° C. Ce processus ne nécessite pas un investissement élevé en capital et les coûts d'exploitation sont faibles. En outre, les matériaux biologiques sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir de l'agriculture ou de déchets industriels (Kuyucak, 1990).

III.2 Les biosorbants : Définition et Origines

Une large gamme de biomatériaux disponibles dans la nature a été employée comme biosorbants pour l'élimination des polluants. Toutes sortes de micro-organismes, de biomasses végétale et animale et de leurs produits dérivés, ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs (Volesky, 2003 ; Al-Masri et al., 2010). Cependant, au cours des dernières années, l'attention s'est portée sur des matériaux de déchets agricoles, des polysaccharides et des biomatériaux de déchets industriels (Witek-Krowiak et al., 2011 ; Blázquez et al., 2011). Parmi ces biomatériaux, nous pouvons citer le chitosane qui est un amino polysaccharide très largement utilisé du fait de la présence dans sa structure de groupes fonctionnels amino et hydroxyle.

Un biosorbant peut être considéré comme adsorbant à faibles coûts s'il satisfait les conditions suivantes (Gadd, 2009):

- Abondance dans la nature,
- Ne requière que peu ou aucun traitement,
- Est un déchet ou sous-produit provenant d'une industrie.

La figure III.1 résume les différents types de biosorbants.

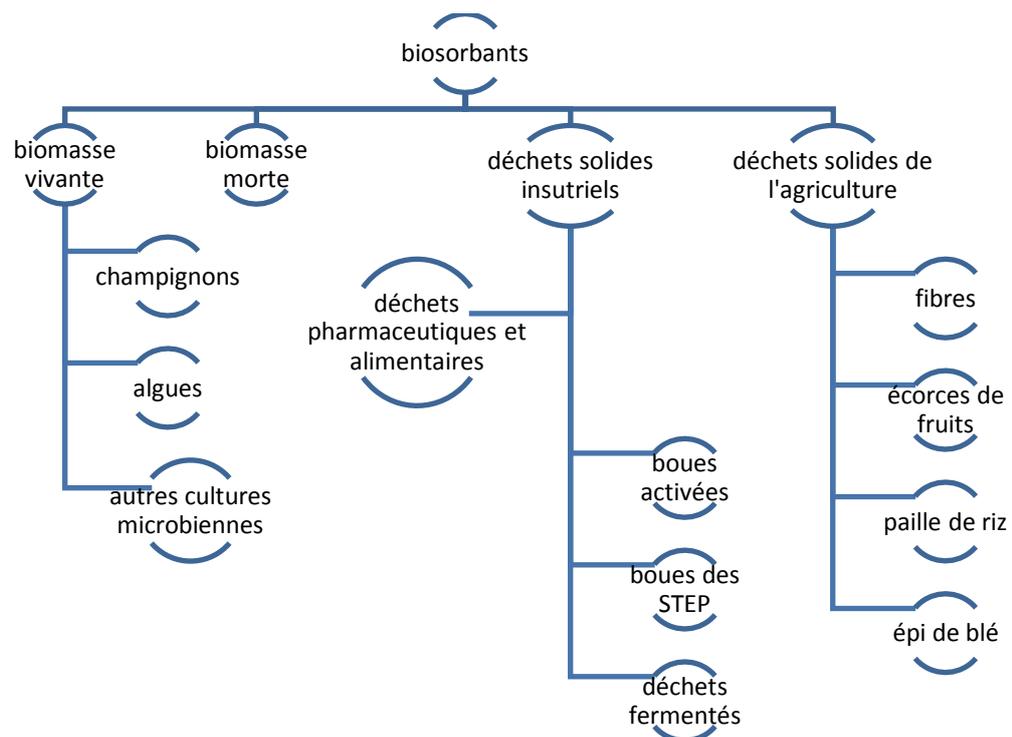


Figure III.1 : Les différents types de biosorbants.

III.2.1 les algues, bactéries et les fongiques

Une vaste gamme de matériaux biologiques, en particulier les bactéries, les cyanobactéries, les algues (y compris les micro-algues, les macro-algues, algues), levures, champignons et lichens ont suscité beaucoup d'intérêt pour l'élimination et la récupération des métaux lourds en raison de leur bonne performance, de leur faible coût et de leur disponibilité en grandes quantités (Volesky, 2007). Toutefois à l'échelle industrielle, l'application de ce type de biosorbant rencontre des limitations opérationnelles du fait de leurs caractéristiques physiques telles que la taille des particules avec faible densité, leur faible tenue mécanique et leur faible rigidité (Iqbal et al., 2007). Afin d'améliorer leur efficacité, certains types de biomasse microbienne doivent être soit immobilisés par une matrice polymère synthétique (Jeffers et Corwin, 1993) ou greffés sur une matière de support inorganique tel que la silice afin d'obtenir des particules ayant les propriétés mécaniques requises (Mahan et Holcombe, 1992). En outre, un simple découpage ou broyage de la biomasse sèche fournit des particules de biosorbants stables avec la taille désirée (Fourest et al., 1994).

Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux sur la biosorption des effluents chargés en colorants et en métaux sur algues ont été effectués. A titre d'exemple, Leusch et al. (1995) ont investigué l'adsorption de nombreux métaux lourds sur les algues marines (*Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitans*).

Les bactéries sont utilisées pour leur faible taille, leur omniprésence, et leur capacité à se reproduire dans des conditions contrôlées (Urrutia, 1997). Par ailleurs, les bactéries sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration (Diard, 1996) ou au niveau des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés (Vijayaraghavan et Yun, 2007). Parmi les traitements aux bactéries déjà effectués, nous pouvons citer les travaux de Pagnanelli et al. (2001) qui ont étudié la capacité de fixation du cadmium et du cuivre sur l'*Anthrobactersp*, et les travaux de Chang et al. (1997) qui ont évalué la capacité d'adsorption de *Pseudomonas aeruginosa* vis-à-vis du plomb, du cuivre et du cadmium.

Les fongiques regroupent les moisissures, les levures et les champignons. Actuellement, les champignons et les moisissures sont les plus employées pour la biosorption. Les champignons ont montré une meilleure efficacité dans l'élimination des métaux que d'autres microbes du fait de leur tolérance à leur égard, et leur forte capacité d'élimination intramoléculaire (Gadd, 1987).

III.2.2 Les biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels telles que les boues activées et des déchets agricoles comme supports d'adsorption tels que : la balle de riz (Manique et al., 2012), de noix de coco (Acheampong et al., 2013), d'écorces de plantes (Reddy et al., 2011 ; Reddy, et al., 2010), les feuilles de moringa oleifera (Reddy et al., 2012), sciure de bois (Witek-Krowiak, 2013 ; Witek-Krowiak et al., 2011) et la bagasse de canne (Khoramzadeh et al., 2013). Une attention particulière a été accordée à l'application de cendres volantes générées lors de la combustion du charbon comme un sorbant utile du fait de son excellent pouvoir adsorbant (Erol et al., 2005). En effet, les cendres volantes sont un matériau fortement alcalin avec surface chargée négativement à pH élevé. Par conséquent, il peut être prévu que les ions métalliques peuvent être enlevés à partir de solutions aqueuses par précipitation, et attraction électrostatique (Cho et al., 2005), et échange d'ions (Erol et al., 2005). Dans une étude de Chojnacka et Michalak (2009), l'utilisation de cendres d'origine biologique (bois et os) serait une alternative prometteuse aux adsorbants classiques utilisés pour le traitement des eaux usées.

En général, la plupart des biosorbants utilisés sont des biomasses mortes ; celles-ci présentent des avantages spécifiques par rapport aux micro-organismes vivants. Puisque les cellules mortes peuvent être facilement stockées ou utilisées pour des périodes de temps plus longues. Elles peuvent également être utilisées en milieu toxique et sans nutriments. Cependant, l'utilisation de biomasse morte sous forme de poudre présente certains inconvénients tels que: la difficulté de séparation de la biomasse à partir du système de réaction, la perte de masse après régénération, la mauvaise résistance mécanique, (Arica et al.,

2004). Cependant, ces problèmes peuvent être surmontés en utilisant un procédé d'immobilisation appropriée.

Les aspects les plus fascinants de la biosorption par rapport aux méthodes classiques de traitement comprennent : le faible coût, la haute efficacité, la minimisation de produits chimiques et/ou des boues biologiques, aucune exigence supplémentaire en éléments nutritifs, et la possible régénération des biosorbants (Gavrilescu, 2010).

III.3 Propriétés des biosorbants

III.3.1 Propriétés physiques

Par propriété physique d'un biosorbant, on entend son volume poreux ainsi que sa surface spécifique qui reflète la réelle superficie mise en contact avec la solution à traiter. On peut aussi parler de diamètre des pores, et de densité des particules. Le tableau III.1 donne un aperçu sur des propriétés physiques de quelques biosorbants employés dans le traitement des eaux. Il en ressort que la surface spécifique est plus importante pour les charbons actifs que pour les biosorbants natifs.

Tableau III.1 Propriétés de quelques biosorbants.

Biosorbant	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	dp (nm)	$V_{mésopore}$ (cm^3/g)	$V_{micropore}$ (cm^3/g)	Références
Balle de riz	71,35	0,055	1,55	0,024	0,03	(Yakout et al., 2015)
Charbon actif de balle de riz	508	0,278	2,19	0,048	0,193	(Liou et Wu, 2009)
Ecorce de pin	1,3-7,7	0,006	-	-	0,0015	(Gendrault Derveaux, 2004)
Charbon actif de Coquille d'amande	1197,1	-	-	0,697	0,251	(Tiryaki et al., 2014)
Charbon actif de Déchet du thé	1383,7			0,907	0,305	
Charbon actif de Tige de tomate	1248			1,064	0,182	

III.3.2 Propriétés chimiques

a) Composition élémentaire des biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux de nature biologique, leur composition élémentaire serait alors plus organique que minérale et porte sur deux éléments principaux à savoir l'oxygène et le carbone auxquels s'ajoutent l'hydrogène. Le tableau III.2 qui suit regroupe la composition élémentaire de quelques biosorbants. On constate que cette composition est la même pour les

charbons actifs (CA) et les biosorbants mais que les teneurs diffèrent. La teneur en carbone est toute aussi importante dans les charbons actifs commerciaux que dans les charbons issus du traitement des biosorbants végétaux. La teneur en oxygène est plus importante chez les biosorbants. Cette composition nous informe sur les groupements fonctionnels susceptibles de composer le matériau.

Tableau III.2 : Composition élémentaire de quelques biosorbants.

Biosorbant	C	O	H*	N	autres	références
Ecorce d'orange	57,16	38,37	1,42	2,83	0,22	(Foo et Hameed, 2012)
CA de l'écorce d'orange	72,66	24,83	0,76	1,54	0,21	
Marc de café	69,11	30,35	0,54	-	-	(Djilani et al., 2012)
CA du marc de café	82,69	7,26	2,17	7,88		
Grains de melon	72,00	26,42	1,14	-	-	
CA des grains de melon	83,81	7,14	0,69	8,36	-	
Paille de riz	38,39	27,90	1,98	2,28	29,45	(Han et al., 2013)
Fibre de noix de coco	45,94	42,84	5,79	0,30	-	(Phan et al., 2006)
Microalgues marine	41,7	44,3	6	2,1	5,86	(Vassilev et al., 2013)
Charbon actif	97,05	1,48	-	-	-	(Kang et al., 2007)

*Obtenu par bilan

b) Le point de charge nulle (pH_{pznpc})

La charge de surface d'un sorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{pznpc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pznpc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pznpc}, la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pznpc}, elle est négative (alcalinité) et, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Pignon, 2001).

c) Comportement en surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption (Reddad, 2002). Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique (Lopez-Ramon et al., 1999 ; Pignon, 2001). En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption ainsi que le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant (Lopez-Ramon et al., 1999 ; Pignon, 2001).

La méthode de Boehm (1994), qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique.

d) La composition pariétale des biosorbants

Le tanin est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique, un polyphénol antioxydant. Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante

(Bailey et al., 1999). Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

Parmi les applications de ce dernier, nous pouvons citer les travaux d'Ogata et Nakano (2005) sur l'élimination de l'or sur un tannin modifié où la capacité d'adsorption était de 8000 mg/g.

La cellulose est un glucide. C'est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000). C'est le principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type C1 à C4. La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose (Arnaud, 1997). La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an. La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption.

L'hémicellulose, polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux. L'hémicellulose est un polyholoside ramifié dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose (Arnaud, 1997). La nature et la proportion de l'hémicellulose varient sensiblement en fonction de l'espèce.

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère, après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La production mondiale de lignine est estimée à 63×10^3 tonnes métriques/an (Mohan, 2005). La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle, les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. La fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de : la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans

la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse (Peternel et al., 1999) dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le charbon actif commercial (CAC) en poudre (0,13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (pH= 5, T= 30 °C) (An et al., 2001 ; Reddad, 2002).

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés (Chiou et al., 2004). Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et se retrouve aussi dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons (Crini, 2005). La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant, son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption.

Le chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons. Sa capacité d'adsorption varie avec le degré de cristallisation, d'affinité pour l'eau, du pourcentage de déacétylation et du nombre de ses groupements aminés (Bailey et al., 1999).

Crini (2005) montre une excellente capacité du chitosane pour la rétention des colorants. Cependant, le processus de préparation et de transformation chitine-chitosane crée un autre problème environnemental par la production d'une grande quantité de déchets à partir de l'extraction de la chitine et, implique aussi la mise au point d'un procédé chimique pour l'extraction du chitosane. Toutefois, le coût engendré par ces préparations est moindre que celui généré par l'utilisation des CAC (Teng et al., 2001).

La cellulose y compris l'hémicellulose ainsi que la lignine étant les composés principaux des végétaux. Le tableau III.3 regroupe la constitution en ces éléments de quelques biosorbants. Dans « autres » sont regroupés les cendres, l'humidité ainsi que d'autres éléments extraits. Ces derniers dépendent des conditions climatiques.

Tableau III.3 : Composition pariétales des biosorbants.

Biosorbant	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Autres	Références
Bagasse de canne	50,69	27,01	13,21	9,09	(Alténor, 2008)
Coque d'amande	40,5	19,7	27,2	12,6	(Wartelle et Marshall, 2000)
Coquille d'amande	21,72	27,74	36,12	14,42	(Tiryaki et al., 2014)
Déchet du thé	18,75	17,96	38,96	24,33	
Tige de tomate	27,03	21,08	16,01	35,88	
Fibre de jute	58-62	20-22	12-15	-	(Phan et al., 2006)

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide, soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon, soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. La méthode Van Soest (1994) est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux. Cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélectives et permet de distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Mise au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur composts, déchets ou autres catégories de déchets (Binner et al., 1997)

III.3.3 Propriétés des biosorbants en solution aqueuse

a) Fraction soluble

La fraction soluble d'un sorbant détermine la quantité de substances relarguées en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement. Cette charge polluante peut être également évaluée en termes de DCO.

b) Gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du

matériau, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre (Reddad, 2002). Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption.

c) Capacité de rétention d'eau (CRE)

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation (Reddad, 2002). La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant. Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du sorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement des eaux.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la capacité de rétention d'eau. Cette technique consiste à mélanger la poudre à un excès d'eau, puis à centrifuger ce mélange. Une fois le surnageant éliminé, la quantité d'eau retenue est déterminée par pesée. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, mais les résultats obtenus dépendent de nombreux facteurs comme la masse de poudre mise en jeu, la quantité d'eau ajoutée, le temps et la vitesse de centrifugation.

III.4 Potentiel des biosorbants en phase liquide

III.4.1 Biosorbant natif

Un matériau constitue un biosorbant natif, lorsqu'aucun prétraitement n'a été appliqué en vue de modifier ses propriétés. Les opérations généralement réalisées lors de la préparation d'un matériau sont : le broyage, le tamisage, le lavage et le séchage.

- **Le broyage** vise à optimiser le contact entre la surface spécifique du sorbant et le polluant, et à faciliter l'utilisation du matériau à l'échelle laboratoire.
- **Le tamisage** permet d'isoler les différentes fractions broyées du matériau.
- **Le lavage** permet d'éliminer les résidus du broyage et autres impuretés sur la surface du matériau. Il permet d'évaluer la fraction soluble du matériau.

- **Le séchage**, réalisé au début et/ou à la fin de la préparation du matériau, permet d'avoir un matériau sec.

III.4.2 Modification des biosorbants

De par la présence de certaines fonctions chimiques à leurs surfaces, les biosorbants démontrent un potentiel adsorbant naturel vis-à-vis d'un grand nombre de substances organiques et inorganiques. La performance de certains biosorbants est telle qu'ils arrivent à concurrencer les charbons actifs.

Pour améliorer la capacité sorptionnelle de certains biosorbants, des traitements se doivent d'être effectués afin de pallier aux désagréments créés par les phénomènes de rétention d'eau et de gonflement. Plus la rétention d'eau est élevée moins grande sera la capacité sorptionnelle. Tandis que le gonflement entraînerait un surdimensionnement des installations de traitement.

En effet, le prétraitement des biosorbants permet la libération d'un plus grand nombre de sites d'adsorption, en éliminant les éléments indésirables au niveau de la surface utile de ces matériaux (Yan et Viraraghavan, 2000). Plusieurs procédés de traitement ont ainsi été mis en œuvre, parmi lesquels les traitements chimiques, physiques, biologiques ou la transformation des biosorbants en charbon actifs. Chacun de ces procédés modifie différemment les propriétés du matériau (Clervil, 2007).

a) Modification par procédés physicochimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO₂, etc.

Composés chimiques généralement utilisés

- A. Acides : acide sulfurique (H₂SO₄), acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO₃), acide phosphorique (H₃PO₄), le sulfure d'hydrogène (H₂S), etc.

- B. Bases : hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de potassium (KOH), hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), etc.
- C. Sels : chlorure de calcium (CaCl₂), chlorure de sodium (NaCl), etc.
- D. Aldéhydes : formaldéhyde (HCHO ou CH₂O), etc.
- E. Alcools: éthanol (CH₃CH₂OH), etc.
- F. Gaz : gaz carbonique CO₂, azote N₂, vapeur d'eau, etc.

On retrouve aussi dans les traitements chimiques la réticulation qui consiste en une transformation de ces chaînes de bio-polymères en polymères tridimensionnels par la création de liaisons transversales intermoléculaires.

b) Fabrication du charbon actif

La fabrication des charbons actifs se fait d'abord par pyrolyse ou carbonisation par élévation de la température suivie de l'activation.

La carbonisation (Pignon, 2001)

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final

L'activation (Pignon, 2001)

L'activation peut être réalisée soit chimiquement soit physiquement, au moyen d'un gaz oxydant, à une température comprise entre 800 et 1200 °C.

L'activation physique implique la carbonisation du biosorbant, suivie de l'activation du matériau obtenue par l'ajout des agents activateurs sous forme gazeuse comme le CO₂, la vapeur d'eau, ... etc. L'élimination d'une grande quantité de masse de carbone est nécessaire pour obtenir une structure poreuse bien développée. L'activation chimique, en revanche, implique la carbonisation du biosorbant suivie d'une nouvelle structuration des pores par des agents chimiques. L'activation chimique présente beaucoup plus d'avantages que l'activation physique, à savoir plus de rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon. Elle permet aussi le développement des fonctions oxygénées de surface du charbon activé. Un exemple d'activation chimique d'un

charbon actif préparé à partir de résidus de l'agriculture est donné en figure III.2 (Demirbas, 2009).

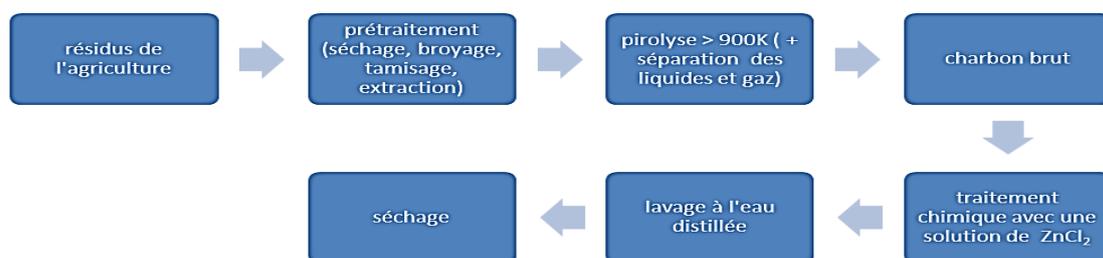


Figure III.2 : Activation chimique d'un résidu de l'agriculture.

Le tableau III.4 met en relief quelques performances des biosorbants à l'état natif et à l'état activé dans le traitement de divers polluants.

Tableau III.4 : Quelques performances de biosorbants naturels et activés.

Type de l'adsorbat	Biosorbant	Origine	Traitement	Adsorbat	Qm (mg/g)	Références
Métaux lourds	Cladophora fascicularis	Algue	Aucun	Cu	70,53	(Febrianto et al., 2009)
	Aspergillus niger	Champignon	Aucun	Cu Pb	33,11 34,69	
	Amande	Déchet agronomique	Aucun	Cr	10,62	
	Thé	Déchet industriel	Aucun	Ni	15,26	
	Enveloppe de maïs	Déchet agro-industriel	Acide EDTA	Zn	769,23	
	<i>Telfairia occidentalis</i>	Déchet agricole	Aucun	Al ³⁺	16,98	(Horsfall et Spiff, 2005)
Colorants	CA de la noix de coco	Déchet agro-industriel	Charbon actif	Bleu de méthylène	436	(Tan, et al., 2008)
	Fibre de l'huile de palm	Déchet agro-industriel	Aucun	Bleu de méthylène	223	(Ofomaja, 2007)
			Activation par HCl		672	
	Ecorce de citron	Déchet agro-industriel	Aucun	Green	51,73	(Mittal, 2006)
	La fibre de coco		Charbon actif	Malachite	27,44	(Uma et al., 2013)
	Phellinus igniarius	Champignon	Aucun	Rhodamine B	36,82	(Maurya et al., 2006)
Chitosane	Polysaccharide	Réticulation	Reactive blue 2	2498	(Chiou et al., 2004)	

III.5 Applications de la biosorption sur les produits pharmaceutiques

Le tableau III.5 donne quelques exemples d'études effectuées sur des contacts biosorbant/produits pharmaceutiques.

Tableau III.5 : Travaux de recherche effectués sur l'élimination des produits pharmaceutiques par des biosorbants.

Biosorbant	Substance adsorbée	Rapport S/L (g/L)	teq	Isotherme	Elimination (%)	Références
Balle de riz	Tétracycline-HCl	1/6	120mn	Langmuir	68,08	Priya et al., (2014)
Ecorce d'orange	Amoxicilline	5	15mn	Langmuir	56	Gomes et al., (2014)
	19-Nortestosterone	5	30mn	Langmuir	80	
Balle de riz	Sulfaméthaxazole	2,5	40h	Langmuir	77,15	Han et al., (2013)
Balle de riz	Acide clofibrrique	0,5	40mn	Freundlich	37	Liu et al., (2013)
	Carbamazépine	1	1mn	Freundlich	60	
Bagasse de la canne à sucre	Tétracycline	-	-	Langmuir	98	Ribeiro et al., (2014)
Charbon activé		-	-	Langmuir	72	
<i>Champignon R. arrhizus</i>	Pénicilline G	1	200mn	Langmuir	40	(Aksu et Tunç, 2005)

La première remarque pouvant être faite est la date des publications qui reflète la nouveauté et la récente intégration des biosorbants dans l'adsorption des effluents pharmaceutiques. Ensuite, on remarque bien que pour des matériaux non traités et pour des quantités de biosorbants abordables, on peut avoir une efficacité très élevée donc une bonne adsorption, qui peut être même supérieure à celle du charbon actif (72%) comme le cas de l'adsorption de la tétracycline sur de la bagasse du sucre de canne (totale). Il semblerait donc que les biosorbants soient une très bonne alternative dans le traitement des polluants émergents.

III.6 Biosorption sur les écorces d'orange

La production mondiale des oranges s'élevait en 2012, selon le FAO, à 64, 931 millions de tonnes soit 60% de la production mondiale des citrus. L'utilisation des écorces

d'orange en tant que biosorbant est alors plus qu'intéressante et une vraie valorisation de déchet. Plusieurs recherches et études ont vu le jour dans ce domaine et sur différents types de polluants, organiques ou inorganiques. Les tableaux III.6 et III.7 présentent quelques polluants éliminés par biosorption sur les écorces d'orange à l'état naturel et à l'état activé, avec les méthodologies adoptées suivantes.

Tableau III. 6 : Méthodes et matériels de la biosorption sur les écorces d'orange

Traitement	Adsorbat	Préparation du biosorbant	Paramètres étudiés*	Référence
Non traitées	-Congo red, -Procion orange -Rhodamine-B	Ecorce coupée, séchée au soleil, broyée et tamisée de taille <75 (7%), 75-150 (17%), 150-250 (19%) et 250-500 (56%) μm .	-C _i - m -t - pH.	(Namasiva yam et al., 1996)
	Colorant acide : acide violet 17	Ecorce coupée, séchée au soleil 4jrs, broyée et tamisée de taille:<53 μm 13,08%, 53-75 μm 6,18%, 75-100 μm 20,04% 150-250 μm 18,40%, 250-500 μm 40%, > 500 μm 0,01%.	- C _i - m -t - pH.	(Sivaraj et al., 2001)
	Colorant textile : DR 23 et DR 80	Ecorce coupée, lavée, séchée, broyée et tamisée à dp< 3,36mm	- C _i - m - t - pH - W	(Arami et al., 2005)
	Métaux lourds : Ni (II)	Ecorce lavée séchée et broyée puis tamisée à dp<100 μm	- C _i -m -t - pH -T	(Ajmal et al., 2000)
Carbonisation + Activation chimique	Colorant textile : Direct yellow 12	-Ecorce immergée dans un peu de H ₂ SO ₄ 2h, ébullition 3h, puis Refroidissement -broyée et filtrée. -Séchée à 180°C pendant 2h + lavage basique pour enlever l'acide et séchage puis tamisage à <200 μm	- C _i -m -t - pH.	(Azza et al., 2009)
Activation chimique	Métaux lourds : Cu ²⁺ , Pb ²⁺ et Zn ²⁺	Écorce séchée, mise en contact avec 500 mL Ethanol, 250 mL NaOH (0,8 mol/L) et 250 mL CaCl ₂ (0,8 mol/L) pendant 20 h	- C _i -t - pH.	(Feng et Guo, 2012)

* C_i : concentration initiale de l'effluent, m : masse de l'adsorbant, t : temps de contact, T : température, W : vitesse d'agitation.

Tableau III. 7 : Résultats de la biosorption sur écorces d'orange

Traitement	Adsorbat	Conditions opératoires	Cinétique et isotherme	teq (min)	Qm (mg/g)	E(%)	Observations	Références
Non traitées	Congo red, Procion orange Rhodamine -B	V= 50mL ; m =250,500, 500 mg C _i = 60, 10, 10 mg/L	-Cinétique du 1 ^{er} ordre -Isotherme de Langmuir Freundlich	90 25 20	22,44 ; 1,33 ; 3,23	25 60 40	-Adsorption favorisée à pH acide et -la désorption à pH alcalin	(Namasivaya m et al., 1996)
	Colorant acide : acide violet 17	V= 50mL ; m =600 mg C _i = 10 mg/L	-Cinétique du 1 ^{er} ordre -Isotherme de Langmuir et Freundlich	80	1988	87	-Adsorption favorisée à pH acide et -la désorption à pH alcalin	(Sivaraj et al., 2001)
	Colorant textile : DR 23 et DR 80	V= 50mL ; m =400,200 mg C _i = 50 mg/L	-Cinétique du 2 nd ordre -Isotherme de Langmuir	15	10,72 21,05	92 91	Les colorants sont des molécules polaires en milieu acide. L'adsorption est favorisée en milieu acide et la désorption en milieu alcalin	(Arami et al., 2005)
	Métaux lourds : Ni (II)	V= 50mL ; m =500 mg C _i = 50 mg/L	-Cinétique du 1 ^{er} ordre -Isotherme de Langmuir et de Freundlich	120	34,25	96	Processus endothermique favorisé aux hautes températures	(Ajmal et al., 2000)
Carbonisation + Activation chimique	Colorant textile : Direct yellow 12	V= 50mL ; m =250 mg C _i = 125 mg/L	-Cinétique du 2 nd ordre -Isotherme de Langmuir et de Freundlich	120	75,76	96	Adsorption favorisée à pH acide	(Azza et al., 2009)
Activation chimique	Métaux lourds : Cu ²⁺ , Pb ²⁺ et Zn ²⁺	V= 50mL ; m =200 mg C _i = 50, 200, 50 mg/L	-Isotherme de Langmuir	10min	70,73 209,8 56,18	90 100 80	Le mécanisme mis en jeu est l'échange d'ions entre cations divalents. L'adsorption est favorisée à pH neutre	(Feng et Guo, 2012)

De toutes les études mentionnées, nous voyons que, globalement, la quantité adsorbée est importante et avec traitement elle est meilleure. Dans la quasi-totalité des essais, l'isotherme suit le modèle de Langmuir qui suppose une adsorption par monocouche. Les écorces d'oranges ont une capacité sorptionnelle intéressante tant sur le plan efficacité que sur les plans économique et écologique.

Conclusion générale

Les polluants organiques se retrouvent dans l'environnement et dans toutes les eaux à savoir les eaux souterraines, les eaux de surface ou même les eaux potables. Parmi eux, on compte les produits pharmaceutiques qui en plus de prendre une place importante parmi les polluants émergents les plus alarmants, affectent par leur présence tout l'écosystème entre autre la faune et la flore. Ces produits induisent une altération de la croissance et de la reproduction de certains microorganismes. Leur caractère persistant dans l'environnement et le développement de résistance bactérienne à ces médicaments font d'eux un problème qu'il est nécessaire et primordial de régler.

Afin d'éliminer ces polluants organiques ou de diminuer leurs impacts, plusieurs méthodes de traitement et de dégradation peuvent être employées. Celles-ci peuvent être physiques, chimiques ou bien biologiques. Parmi elles, nous pouvons citer l'oxydation chimique classique ou avancée, la biodégradation par des réacteurs biologiques, la filtration par différents moyens, l'utilisation des boues et l'adsorption sur charbon actif qui reste une des méthodes les plus utilisées à l'heure actuelle.

Ces méthodes, bien qu'elles soient efficaces pour la plupart des polluants, présentent toutefois plusieurs inconvénients :

- d'ordre économique du fait des coûts élevés des installations et des matières premières employées comme dans le cas du charbon actif où même la régénération requiert des coûts supplémentaires,

- d'ordre écologique car les produits de ces traitements ne sont pas toujours sans danger comme dans le cas de l'oxydation qui mène à la formation de sous-produits cancérigènes.

- en termes d'efficacité, ces méthodes sont conçues pour des polluants bien déterminés et ne sont pas alors adaptées à tous les polluants émergents auxquels l'environnement actuel fait face.

Soucieux de la protection de l'environnement et des ressources naturelles et afin de remédier à ces contraintes, la recherche porte actuellement sur le développement de matériaux biologiques comme adsorbants présents dans l'environnement et surtout moins coûteux. La

biosorption est une méthode intéressante qui fait actuellement ses preuves par ses bons rendements d'élimination pour les métaux et les colorants ainsi que pour quelques autres polluants organiques émergents notamment, les produits pharmaceutiques, les pesticides et les herbicides. Dans le domaine pharmacologique, peu d'études ont été recensées. Les résultats rapportés sont prometteurs toutefois, des travaux de recherche pour développer de nouveaux matériaux biologiques spécifiques pour le traitement des eaux polluées par les médicaments sont à encourager.

Notre contribution s'articule autour de l'utilisation d'un déchet agro-alimentaire que sont les écorces d'orange. Les objectifs visés sont la valorisation et la gestion des déchets.

Ce Master a donc porté sur une synthèse bibliographique concernant les polluants émergents (produits pharmaceutiques) et sur leurs différentes voies d'élimination de l'eau et notamment, la biosorption. C'est dans cette optique d'innovation en termes de traitement des eaux polluées par les médicaments que nous nous sommes penchées sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur les écorces d'oranges, étude entrant dans le cadre du Projet de Fin d'Etudes.

Bibliographie

A

Abouzlam, M., 2014. *Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique: thèse de doctorat*. Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers.

Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F. J. et Roldan, G., 2010. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Research*, Volume 44, pp. 4158-4170.

Acheampong, M., Pakshirajan, K., Annachhatre, A. et Lens, P., 2013. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems.. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 19, pp. 841-848.

Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R. et Ahmad, J., 2000. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Volume B79, p. 117–131.

Aksu, Z. et Tunç, Ö., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Biochemistry*, Volume 40, p. 831–847.

Al-Masri, M., Amin, Y., Al-Akel, B. et Al-Naama, T., 2010. Biosorption of Cadmium, Lead, and Uranium by Powder of Poplar Leaves and Branches. *Applied Biochemistry et Biotechnology*, Volume 160, pp. 976-987.

Alténor, S., 2008. *Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles*, Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane.

Amin, M. et al., 2006. Influence of the Antibiotic Erythromycin on Anaerobic Treatment of a Pharmaceutical Wastewater.. *Environmental Science et Technology*, Volume 40, pp. 3971-3977.

Andersson, D. et Hughes, D., 2014. Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics. *Nature Reviews Microbiology*, Volume 12, p. 465–478.

An, H., Park, B. et Kim, D., 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution.. *Water Research*, Volume 35, pp. 3551- 3556.

Annesini, M., Gironi, F., Ruzzi, M. et Tomei, C., 1987. Adsorption of organic compounds onto activated carbon. *Water Research*, 21(5), pp. 567-571.

Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. et Tabrizi, N. S., 2005. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 288, pp. 371-376.

Arıca, M., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M. et Bektaş, S., 2004. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 109, pp. 191-199.

Arnaud, P., 1997. *Chimie organique*. 16e éd. Paris: Bordas.

Azza, K., Ahmed, E. N., Amany, E.-S. et Ola, A., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, Volume 238, p. 210–232.

B

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka et M, R., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, Volume 33, p. 2469–2479.

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E. et Park, H.-S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, Volume 409, p. 4351–4360.

Bellona, C. et Drewes, J., 2007. Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water Research*, 41(17), p. 3948–3958.

Benotti, M., Trenholm, R., Vanderford, B. et Holady, J., 2008. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental Science and Technology*, Volume 43, p. 597–603.

Binner, E., Lechner, P., Widerin, M. et Zach, A., 1997. *Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes IN: Sixth International Waste Management and Landfill Symposium..* Cagliari, Italy, Christenen T. H., Cossu R., Stegmann R. Proceedings Sardinia.

Blázquez, G., Martín-Lara, M., Tenorio, G. et Calero, M., 2011. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, Volume 168, p. 170–177.

Bouvier, M., Durand, F. et Guillet, R., 2010. *Médicament et Environnement: La régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental*, France: Conseil général de l'environnement et du développement durable.

Brodhag, C., Breuil, F., Gondran, N. et Ossam, F., 2004. *Dictionnaire de l'environnement*. 3e éd. France: AFNOR.

Buerge, I. J., Buser, H. R., Poiger, T. et Muller, M. D., 2006. Occurrence and fate of the cytostatic drugs cyclophosphamide and ifosfamide in wastewater and surface waters. *Environmental Science et Technology*, Volume 40, pp. 7242-7250.

C

Cabello, F., 2004. Antibiotics and aquaculture in Chile: implications for human and animal health. *Revista médica de Chile*, Volume 132, pp. 1001-1006.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. et Llompart, M., 2005. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain.. *Water Science and Technology*, Volume 52, p. 29–35.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. et Llompart, M., 2004. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, Volume 38, pp. 2918-2926.

Carter, L., Harris, E., Williams, M. et Ryan, J., 2014. Fate and uptake of pharmaceuticals in soil plant systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 62, pp. 816-825.

Chang, C., Chang, J., Vigneswaran, S. et Kandasamy, J., 2008. Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process- a case study in southern Taiwan. *Desalination*, 234(1-3), pp. 386-392.

Chang, J., Law, R. et Chang, C., 1997. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. *Water Research*, Volume 31, pp. 1651-1658.

Chiou, M., Ho, P. et Li, H., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically crosslinked chitosan beads.. *Dyes and pigments*, Volume 60, pp. 69-84.

Cho, H., Oh, D. et K. Kim, 2005. "A Study on Removal Characteristics of Heavy Metals from Aqueous Solution by Fly Ash," *Journal of Hazardous Materials*. 127(1-3), pp. 187-195.

Chojnacka, K. et Michalak, Z., 2009. Using wood and bone ash to remove metal ions from solutions. *Global NEST Journal*, 11(2), pp. 205-217.

Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A. et Corvini, P., 2008. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR).. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* , Volume 7, p. 61–78.

Clervil, E., 2007. *Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux : Diplôme d'Ingénieur Civil*, s.l.: Université Quisqueya.

Costa, C. H., Santos, B. Z. d., Yamamura, A. P. G. et Yamaura, M., 2009. *Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine*. Rio de Janeiro, International Nuclear Atlantic INAC.

Crini, G., 2005. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.. *Bioresource Technology*, Volume 97, pp. 1061-1085.

Crini, G., Badot, P.-M. et Morin-Crini, N. T. G., 2007. *traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Franche-Comté: Presse universitaire de Franche-Comté.

Cunningham, V., Buzby, M., Hutchinson, T. et Mastrocco, F., 2006. Effects of Human Pharmaceuticals on Aquatic Life: Next Steps. *Environmental Science and Technology*, 40(11), pp. 3456-3466.

Custance, R., 2005. Pollution, Water. *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, Volume 6836, p. 496–503.

D

Daughton, C., 2004. Nonregulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(8), pp. 711-732.

Davis, T., Volesky, B. et Mucci, A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.. *Water Research*, Volume 37, p. 4311–4330.

De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S. et Grandjean, d. A. L., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge.. *Water Research*, Volume 46, p. 1947–57.

Deblonde, T., Cossu-Leguillieb, C. et Hartemanna, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* , Volume 214 , p. 442– 448.

Degrémont, J. B., 1972. *Mémento technique de l'eau*, s.l.: Degrémont.

Degrémont, S., 2005. *Mémento technique de l'eau*, s.l.: s.n.

Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 167, p. 1–9.

Diard, P., 1996. *Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration - Mise en oeuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat*. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Djilani, C., Zaghoudi, R., Modarressi, A. et Rogalski, M., 2012. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, Volume 189– 190, p. 203– 212.

Drogué, P., Blai, J. et Mercier, G., 2007. Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications.. *Recent Patent on Engineering*, Volume 1, pp. 257-272.

Dunlavey, E., Tucker, D. et Ervin, J., 2010 . Environmental Fate and Transport of Microconstituents. *Water Environment et Technology*, 22(7), p. 43–46.

E

Eddy, et al., 2007. *Water reuse : issues, technologies, and applications*.. 1e éd. New York: McGraw-Hill Professional.

EPA, U., 2011. EPA. [En ligne] Available at: <http://www.epa.gov/superfund/students/wastsite/soilspil.htm> [Accès le 20 03 2015].

Erol, M., Kucukbayrak, S., Ersoy-Mericboyu, A. et Ulubas, T., 2005. Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solutions by fly ash. *Energy Conversion and Management*, Volume 46, p. 1319–1331.

F

Fan, A. et Fane, S., 2005. The role of membrane technology in sustainable decentralized wastewater systems. *Water Science and Technology*, 51(10), p. 317–325.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J. et Ju, Y., 2009. “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies”. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162, p. 616–645.

Feng, N.-c. et Guo, X.-y., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, p. 1224–1231.

Fent, K., Weston, A. et Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, Volume 76, p. 122–159.

Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A. et Camel, V., 2003. Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton’s reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, Volume 23, pp. 353-376.

Foo, K. et Hameed, B., 2012. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, Volume 104, p. 679–686.

Fourest, E., Canal, C. et Roux, J., 1994 . Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation.. *FEMS Microbiology Review*, Volume 14, p. 325–332.

Frenkel, V., 2015. Planning and design of membrane systems for water treatment. Dans: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment : Materials, Processes and Applications*. s.l.: Woodhead Publishing Series in Energy, p. 329–347.

Furhacker, M., 2008. The Water Framework Directive—can we reach the target?. *Water Science and Technology*, Volume 57, pp. 9-17.

G

Gadd, G., 1987. Fungal response towards heavy metals. Dans: R. C. Herbert, éd. *Microbes in Extreme Environments*. London U.K: Academic Press, pp. 84-109.

Gadd, G. M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology et Biotechnology*, Volume 84, p. 13–28.

Gagnon, D., 2000. *Nouvelle approche de traitement des eaux usées papetières: thèse de doctorat*, Trois - Rivières: l’université du Québec.

Gangagni Rao, A., Venkata Naidu, G., Krishna Prasad, K. et Chandrasekhar Rao, N., 2005. Anaerobic treatment of wastewater with high suspended solids from a bulk drug industry using fixed film reactor (AFFR). *Bioresource Technology*, 96(1), pp. 87-93.

García-Galán, M., Díaz-Cruz, M. et Barceló, D., 2011. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro River basin. Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment.. *Environment International*, Volume 37, p. 462–73.

Gavrilescu, M., 2010. Biosorption in Environmental Remediation. Dans: M. Fulekar, éd. *Bioremediation Technology* :Capital Publishing Company, pp. 35-99.

García-Vaquero, N., Lee, E., Castañeda, R. J. et Cho, J., 2014. Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. *Desalination*, Volume 347, pp. 94-102.

Gendrault Derveaux, S., 2004. *Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet*, Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Gomes, A., Painam, R., Revoori, R. et Shukla, S., 2014. *Removal of Steroids and Antibiotics from water using Orange Peel Powder*, Dallas: Southwest Regional Meeting of ACS.

Gómez, M., Herrera, S., Solé, D. et García-Calvo, E., 2012. Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Science of the Total Environment*, Volume 420, pp. 134-145.

Greenless, K., 2003. Animal drug human food safety toxicology and antimicrobial resistance - the square peg. *International Journal of Toxicology*, Volume 22, pp. 131-134.

Guo, Y. et Krasner, S., 2009. . Occurrence of Primidone, Carbamazepine, Caffeine, and Precursors for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water Sources Impacted by Wastewater. *Journal of the American Water Resources Association* , Volume 45, pp. 58-67.

H

Hai, F., Tessmer, K., Nguyen, L. et Kang, J., 2011. Removal of micropollutants by membrane bioreactor under temperature variation.. *Journal of Membrane Science*, Volume 383, p. 144–51.

Halling-Sorensen, B. et al., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review. *Chemosphere* , Volume 36, p. 357–393.

Han, X., Liang, C.-f., Li, T.-q. et Wang, K., 2013. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. *Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedicine et Biotechnology)*, 14(7), pp. 640-649.

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data.. *Toxicology Letters*, 131(1-2), pp. 5-17.

Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G. et Buisman, C., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, Volume 45, p. 2887–96.

Hignite, C. et Azarnoff, D., 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *life sciences*, Volume 20, pp. 337-341.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. et Kratz, K., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the total Environment*, Volume 225, pp. 109-118.

Hollender, J., Zimmermann, S., Koepke, S. et Krauss, M., 2009. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology*, Volume 43, p. 7862–9.

Horsfall, M. J. et Spiff, A., 2005. Equilibrium Sorption study Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkins *Telfairia occidentalis* (Hook.F.) waste biomass. *Acta Chimica Slovenica*, Volume 52, pp. 174-181.

Hsing, H., Chaing, P., Chang, E. et Chen, M., 2007. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study.. *Journals of Hazardous Materials*, 141(1), pp. 8-16.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M. et Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, Volume 45, p. 1432– 1442.

I

Ikehata, K. et El-Din, M., 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering Science*, Volume 5, pp. 81-135.

Iqbal, M., Saeeda, A. et Zafar, S., 2007. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 148, pp. 47-55.

J

Jeffers, T. H. et Corwin, R. R., 1993. Wastewater remediation using immobilized biological extractants. Dans: *Biohydrometallurgical technologies, Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium*. Warrendale: A. E. Torma, M. L. Apel, et C. L. Brierley, p. 1-14.

Jelic, A., Gros, M., Petrović, M. et Ginebreda, A., 2012. Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment.. Dans: H. Guasch, A. Ginebreda et A. Geiszinger, édés. *Emerging and priority pollutants in rivers*. Berlin: Springer, pp. 1-24.

Joss, A., Keller, E., Alder, A. et Göbel, A., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, Volume 39, p. 3139-52..

K

Kang, K. C., Kim, S. S., Choi, J. W. et Kwon, S. H., 2007. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples.. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 14, pp. 131-135.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. et Guwy, A., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, Volume 43, pp. 363-80.

Katz, B., Eberts, S. et Kauffman, L., 2011. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: a review and examples from principal aquifers in the United States.. *Journal of Hydrology*, Volume 397, p. 151-66.

Khoramzadeh, E., Nasernejad, B. et Halladj, R., 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 44, p. 266-269.

Kim, S., Cho, J., Kim, I. et Vanderford, B., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters.. *Water Research*, Volume 41, p. 1013-21.

Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P. et Hao, C., 2011. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, Volume 409, p. 1481-8.

Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M. et Thurman, E., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance survey. *Environmental Science et Technology*, Volume 36, pp. 1202-1211.

Kolpin, D., Skopec, M., Meyer, M. et Furlong, E., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, Volume 328, p. 119-30.

Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A. et Albanis, T. A., 2010. Occurrence and Removal of PPCPs in Municipal and Hospital Wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), p. 804-817.

Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U. et Eugster, J., 2013. Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV.. *Environmental Science and Technology*, Volume 47, p. 7899-908.

Kummerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review.. *Chemosphere*, Volume 45, pp. 957-969.

Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, Volume 75, p. 417–434.

Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T. et M. M., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *water research*, Volume 31, p. 2705–10.

Kuyucak, N., 1990. Feasibility of biosorbents application. In: Volesky B (ed) Biosorption of heavy metals.. *CRC Press, Boca Raton, FL*, p. 371–378.

L

Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M. et Ward, R., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence.. *Environmental Pollution*, Volume 163, pp. 287-303.

Le Minh, N. K. S., Drewes, J. et Stuetz, R., 2010. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes.. *Water Research*, Volume 44, p. 4295–323.

Leusch, A., Holan, Z. R. et Volesky, B., 1995. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae.. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 62, pp. 279-288.

Li, B. et Zhang, T., 2011. Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants.. *Chemosphere*, Volume 83, p. 1284–9.

Lim, L. B., Priyantha, N., Tennakoon, D. et Chieng, H. I., 2013. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Arabian Journal of Chemistry*.

Liou, T.-H. et Wu, S.-J., 2009. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 171, p. 693–703.

Liu, Z., Zhou, X., Chen, X. et Dai, C., 2013. Biosorption of clofibric acid and carbamazepine in aqueous solution by agricultural waste rice straw. *Journal of Environmental Science*.

Loos, R., Locoro, G., Comero, S. et Contini, S., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, Volume 44, p. 4115–26.

Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. et Carasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, Volume 37, pp. 1215-1221.

Louvet, J.-N., 2010. *Effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boues activées. Etude du cas de l'érythromycine, du floc bactérien au réacteur biologique:thèse de doctorat*, Nancy: institut national polytechnique de Lorraine.

Luo, Y., Guo, W. et Ngo, H. H., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, Volume 473–474, p. 619–641.

M

Mahan, C. A. et Holcombe, J. A., 1992. Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration. *Analytical Chemistry*, Volume 64, pp. 1933-1939.

Manique, M., Faccini, C., Onorevoli, B. et Benvenuti, E., 2012. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.. *Fuel*, Volume 92, pp. 56-61.

Martinez-Huitle, C. et Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes.. *Chem. Soc. Review*, Volume 35, pp. 1324-1340.

Marti, R., Scott, A., Tien, Y. et Murray, R., 2013. Impact of manure fertilization on the abundance of antibiotic-resistant bacteria and frequency of detection of antibiotic resistance genes in soil and on vegetables at harvest. *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 79, p. 5701–5709.

Maurya, N., Mittal, A., Cornel, P. et Rother, E., 2006. Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresource Technology*, Volume 97, pp. 512-21.

Mc Dermott, P., Zhao, S., Wagner, D. et Simjee, S., 2002. The food safety perspective of antibiotic resistance. *Animal Biotechnology*, Volume 13, pp. 71-84.

Mittal, A., 2006. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 133, p. 196–202.

Mompelat, S., Le Bot, B. et Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, Volume 35, p. 814.

N

Nagarnaik, P., Batt, A. et Boulanger, B., 2010. Concentrations and Mass Loadings of Cardiovascular Pharmaceuticals in Healthcare Facility Wastewaters. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11), p. 2112–2119.

Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K. et Ranganathan, M. R. et. K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, Volume 57, pp. 37-43.

Noble, J., 2008. GE ZeeWeed MBR technology for pharmaceutical wastewater treatment. *Membrane technology*, 2006(9), pp. 7-9.

O

Ofomaja, A., 2007. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*, Volume 126, p. 35–43.

Ogata, T. et Nakano, Y., 2005. Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*, Volume 39, pp. 4281-4286.

Oktem, Y., Ince, O., Sallis, P. et Donnelly, T., 2007. Anaerobic treatment of a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 99(5), pp. 1089-1096.

P

Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F. et Esposito, A., 2001. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems.. *Process Biochemistry*, Volume 37, pp. 115-124.

Pal, A., Gin, K., Lin, A. et Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects.. *Science of the Total Environment*, Volume 408, p. 6062–9.

Parsons, S., 2004. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Londres: IWA Publishing, Alliance House.

Pépin, J., 2006. *Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement*, Sherbrooke, Québec: s.n.

Perez, S. et Barcelo, D., 2007. Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 26, pp. 494-514..

Perret, D., Gentili, A., Marchese, S. et Greco, A., 2006. Sulphonamide Residues in Italian Surface and Drinking Waters: A Small Scale Reconnaissance. *Chromatographia*, Volume 63, p. 225–232.

Peternel, W., Winkler-Hechenleitner, A. et Gómez Pineda, E., 1999. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse.. *Bioresource Technology*, Volume 68, pp. 95-100.

Petrovic, M., de Alda, M., D.-C. S. et Postigo, C., 2009. Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Volume 367, p. 3979–4003.

Phan, N. H., Rio, S., Faur, C. et Le Coq, L., 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, Volume 44, pp. 2569-2577.

Pignon, M. H., 2001. *Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active Couplage Ultrafiltration - Adsorption. Thèse de doctorat, spécialité Génie des procédés.* Nantes: Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Nantes.

Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E. et Fanelli, R., 2006. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environ-mental levels on human embryonic cells. *Environmental Science et Technology*, Volume 40, p. 2442–2447.

Priya, S., V, R. K. et Duraivelan, K., 2014. Batch biosorption studies of tetracycline hydrochloride onto unmodified rice straw: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. *International Journal of ChemTech Research*, Volume 6, pp. 4709-4721.

Pruden, A., Pei, R., Storteb et Storteboom, H., 2006. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in Northern Colorado. *Environmental Science and Technology*, Volume 40, pp. 7445-50.

R

Radjenovic, J., Petrovic, M. et Barcelo, D., 2007. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), p. 1365–1377.

Radke, M., Ulrich, H., Wurm, C. et Kunkel, U., 2010. Dynamics and Attenuation of Acidic Pharmaceuticals along a River Stretch. *Environmental Science and Technology*, 44(8), p. 2968–2974.

Reddad, Z., 2002. *Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur.* Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes.

Reddy, D. H. K., Sessaiah, K., Reddy, A. V. R. et Rao, M. M., 2010. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies.. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 174, pp. 831-838.

Reddy, D., Ramana, D., Sessaiah, K. et Reddy, A., 2011. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, Volume 268, p. 150–157.

Reddy, D., Sessaiah, K., Reddy, A. et Lee, S., 2012. Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, Volume 88, pp. 1077-1086.

Ribeiro, A. V., Cosmo, P. d. C. et Pereira, M. d. G., 2014. Use of Sugarcane Bagasse for Adsorption of Tetracycline in Aqueous Medium. *Indian Journal of Applied Research*, Volume 4.

Richardson, S., 2007. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, Volume 79, pp. 4295-4324.

Rodriguez, I., Quintana, J., Carpinterio, J. et Carro, A., 2003. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography–mass spectrometry as tert-butyltrimethylsilyl derivatives.. *Journal of Chromatography A*, Volume 985, p. 265–74.

Rogers, H., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges.. *Science of the Total Environment*, Volume 185, p. 3–26.

Röhrich, M., Krisam, J., Weise, U. et Kraus, U., 2009. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *CLEAN – Soil, Air, Water*, Volume 37, p. 638–41.

Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. et Petre, A., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, Volume 44, p. 578–88.

S

Sahar, E., Ernst, M., Godehardt, M. et Hein, A., 2011. Comparison of two treatments for the removal of selected organic micropollutants and bulk organic matter: conventional activated sludge followed by ultrafiltration versus membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, Volume 63, p. 733–40.

Salgado, R., Marques, R., Noronha, J. et Carvalho, G., 2012. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 19, p. 1818–27.

Salgot, M., Huertas, E., Weber, S. et Dott, W., 2006. Wastewater reuse and risk: definition of key objectives.. *Desalination*, Volume 187, pp. 29-40.

Sanderson, H., Johnson, D., Wilson, C. et Brain, R., 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology Letters*, Volume 144, p. V.

Scheurer, M., Brauch, H. et Lange, F., 2009. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT).. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 394, p. 1585–94.

Schiewer, S. et Volesky, B., 1995. Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science and Technology*, Volume 29, p. 3049–3058.

Seaton, A., Godden, D., MacNee, W. et Donaldson, K., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *The Lancet*, 345(8943), p. 176–178.

Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P. et Margrave, J., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water.. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 95, p. 137–152.

Sivaraj, R., Namasivayam, C. et Kadirvelu, K., 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, Volume 21, p. 105±110.

SMPA, 2004. *Environmental impact from medicinal products and cosmetic and hygiene products*, Swedish Medical Products Agency.

Snyder, S., Adham, S., Redding, A. et Cannon, F., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), pp. 156-181.

Snyder, S., Wert, E., Rexing, D. et Zegers, R., 2006. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone: Science et Engineering*, Volume 28, pp. 445-460.

Spongberg, A., Witter, J., Acuña, J. et Vargas, J., 2011. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, Volume 45, pp. 6709-17.

Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu, V. et Anjaneyulu, Y., 2009. Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology*, 100(9), pp. 2534-2539.

Stuer-Lauridsen, F., Birkved, M., Hansen, L. et Holten, H., 2000. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, Volume 40, pp. 783-793.

Suárez, S., Lema, J. et Omil, F., 2009. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation.. *Bioresource Technology*, Volume 100, p. 2138–46.

Sui, Q., Huang, J., Deng, S. et Yu, G., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China.. *Water Research*, Volume 44, p. 417–26.

Suman Raj, D. et Anjaneyulu, Y., 2005. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochemistry*, 40(1), pp. 165-175.

Susa, M. S. R., 2005. *Etude d'un bioréacteur anaérobie à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires: thèse de doctorat*, Toulouse: L'institut national des sciences appliquées de Toulouse.

Suty, H., De-Traversa, C. et 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*. Goslar, Allemagne: s.n., p. 8.

T

Tafer, R., 2007. *Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque):Magister en chimie*. Constantine: Université Mentouri.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. et Hameed, B. H., 2008. Adsorption Of Basic Dye Using Activated Carbon Prepared From Oil Palm Shell: Batch And Fixed Bed Studies. *Desalination*, Volume 225, pp. 13-28.

Teng, L., Khor, E., Tan, T. et Lim, L., 2001. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydrate Research*, Volume 332, pp. 305-316.

Ternes, T., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), p. 3245–3260.

Ternes, T., Bonerz, M., Herrmann, N. et Teiser, B., 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, Volume 66, p. 894–904.

Ternes, T., Herrmann, N., Bonerz, M. et Knacker, T., 2004. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, Volume 38, p. 4075–84.

Tiryaki, B., Yagmur, E., Banford, A. et Aktas, Z., 2014. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 105, p. 276–283.

Togola, A. et Budzinski, H., 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples.. *Journal of Chromatography A* , Volume 1177, p. 150–158.

Trinh, T., van den Akker, B., Stuetz, R. et Coleman, H., 2012. Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, Volume 66, p. 1856–63.

U

UE, 2011. *Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, Action Plan Against the Rising Threats fromAntimicrobial Resistance pp. 748,, s.l.: COM.*

Uma, Banerjee, S. et Sharma, Y., 2013. Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 19, p. 1099–1105.

V

Van der Aa, N., Kommer, G., Van Montfoort, J. et Versteegh, J., 2011. Demographic projections of future pharmaceutical consumption in the Netherlands.. *Water Science and Technology*, Volume 63, pp. 825-831.

Van Soest, P. J., 1994. *Nutritional ecology of the ruminant*. 2e éd. Ithaca, New-York: Cornell University Press.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. et Vassileva, C. G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, Volume 105, p. 40–76.

Velichkova, F. A., 2014. *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par les polluants pharmaceutiques: thèse de doctorat*, Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse.

Verlicchi, P., Aukidy, M. A. et Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*, Volume 429, pp. 123-155.

Vieno, N., Tuhkanen, T. et Kronberg, L., 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research*, Volume 41, p. 1001–12..

Vijayaraghavan, K. et Yun, Y.-S., 2007. Utilization of fermentation waste (*Cyanobacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution.. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 141, p. V.

Volesky, B., 2003. Potential of biosorption. Dans: *Sorption and biosorption*. Montreal: In B. Volesky, pp. 5-12.

Volesky, B., 2007. Biosorption and me. *Water Research*, Volume 41, pp. 4017-4029.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. et Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters.. *Environmental Chemistry Letters* , Volume 9, p. 103–14.

W

Wang, C., Shi, H., Adams, C. et Gamagedara, S., 2011. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry.. *Water Research*, Volume 45, p. 1818–28.

Wartelle, L. H. et Marshall, W. E., 2000. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, Volume 4, pp. 1-7.

Water-Environment-Federation, 2008. *Industrial wastewater management, treatment, and disposal*.. 3e éd. s.l.: McGraw-Hill Professional.

Watkinson, A., Murby, E. et Costanzo, S., 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling.. *Water Research*, Volume 41, p. 4164–76.

WHO, 2011. *Report of the 1st Meeting of the WHO Advisory Group on Integrated Surveillance of Antimicrobial Resistance (AGISAR)*, Copenhagen: World Health Organization.

Witek-Krowiak, A., 2013. Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: biosorption and desorption studies. *European Journal of Wood and Wood Products*, Volume 71, p. 227–236.

Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G. et Modelski, S., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, Volume 265, pp. 126-134.

Wolf, L., Zwiener, C. et Zemann, M., 2012. Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. *Science of the Total Environment*, Volume 430, pp. 8-19.

Y

Yakout, S. M., Daifullah, A. E. H. M. et El-Reefy, S. A., 2015. Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice. *Environmental Engineering and Management Journal*, Volume 14, pp. 473-480.

Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S., Fujioka, T. et Kennedy, M., 2011. Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse.. *Desalination and Water Treatment*, Volume 34, p. 50–56.

Yan, G. et Viraraghavan, T., 2000. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. *Water SA*, Volume 26, pp. 119-123.

Yazdankhah, S., Scheie, A., Høiby, E. et Lunestad, B., 2006. Triclosan and antimicrobial resistance in bacteria: an over view. *Microbial Drug Resistance*, Volume 12, p. 83–90.

Yin, J., Shao, B., Zhang, J. et Li, K. A., 2010. Preliminary Study on the Occurrence of Cytostatic Drugs in Hospital Effluents in Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(1), p. 39–45.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. et Wert, E., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, 270(1-2), p. 88–100.

Z

Zhang, Y., Geißen, S.-U. et Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, Volume 73, p. 1151–1161.

Ziylan, A. et Ince, N., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non conventional processes.. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 187, pp. 24-37.

Zounková, R., 2010. *Dissertation Thesis in Environmental Chemistry: Effects and Risks of Pharmaceuticals in the environment*, Czech Republic: Masaryk University, Faculty of Science.

Zounková, R., Odráška, P., Doležalová, L. et Hilscherová, K., 2007. Ecotoxicity and Genotoxicity Assessment of Cytostatic Pharmaceuticals.. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(10), pp. 2208-2214.