

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civile et hydraulique



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de
Master en: Hydraulique
Option : Hydraulique urbaine

**Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à
usage humain) dans les compartiments aquatiques :
source, risque et élimination.**

Etudiante:
Boulanouar Rabia

Encadreur:
Pr. Ounoki Samira

*Année universitaire
2021/2022*

REMERCIEMENTS

Avant tout je remercie Allah Le Tout Puissant et Miséricordieux, de m'avoir donné le courage et la volonté pour élaborer ce mémoire. Au terme de cette modeste étude, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements Mme **OUNOKI SAMIRA**, Professeur à l'université de Biskra, et mon Promoteur de mémoire dont la disponibilité, le savoir faire et le soutien ne m'ont jamais fait défaut.

Mes vifs remerciements sont adressés aux membres du jury qui me feront l'honneur d'apprécier ce travail.

Je remercie également tous mes professeurs

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail, Aussi, je me permets d'exprimer tout mon respect

Merci

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon père et Ma mère

Mes frère et mes sœurs surtout Nacira ,

Samira

Les petits enfants:

Rodayna , Ali , Mohamed, Jouri, Jana

Mes collègues de travail de l'APC de Biskra et d'hydraulique

option Hydraulique urbaine promotion 2021/2022 et surtout

Ouarda et Abla

BOULANOUAR RABIA

Résumé

Les produits pharmaceutiques sont largement consommés par la population et continuellement rejetés dans l'environnement via les stations d'épuration des eaux usées (STEP). Ils constituent une source de contamination du milieu aquatique. Les recherches actuelles démontrent clairement que les technologies classiques de traitement des eaux usées n'éliminent pas suffisamment ces composés et / ou leurs métabolites. Cependant, les procédés d'adsorption sur charbon actif, et l'oxydation avancée semblent très efficaces pour l'élimination de ces produits. Le but de ce travail est d'étudier la présence de composés pharmaceutiques à usage humain dans l'eau et leurs sources ainsi que les risques qui en résultent, en plus des méthodes efficaces pour leur élimination et les facteurs les plus importants qui affectent leur élimination. Il semble que l'adsorption sur charbons actifs commercialisés ou synthétisés à base de déchets agricoles ainsi que les procédés d'oxydation avancée présentent des performances assez considérables envers une large gamme de composés pharmaceutiques.

Mots clés : Composés pharmaceutiques, Adsorption, Charbon actif, Oxydation avancée.

الملخص

يستهلك السكان الأدوية على نطاق واسع ويتم تصريفها باستمرار في البيئة من خلال محطات معالجة مياه الصرف الصحي التي تشكل مصدر التلوث البيئية المائية. توضح البحوث الحالية أن تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية لاتزيل هذه المركبات و / أو نواتجها بشكل كافٍ. إلا أن عمليات الامتزاز على الكربون النشط، والأكسدة المتقدمة تبدو فعالة للغاية في التخلص من هذه المنتجات. يهدف هذا العمل إلى دراسة تواجد المركبات الصيدلانية للاستخدام البشري في الماء ومصادرها و كذلك المخاطر الناتجة عنها، بالإضافة إلى الأساليب الفعالة في ازلتها وأهم العوامل التي تؤثر في القضاء عليها. يبدو أن الامتصاص على الكربون النشط الذي يتم تسويقه أو تصنيعه من النفايات الزراعية وكذلك عمليات الأكسدة المتقدمة لها فعالية كبيرة تجاه مجموعة واسعة من المركبات الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: المركبات الصيدلانية، الامتزاز، الكربون المنشط، الأكسدة المتقدمة.

Abstract

Pharmaceuticals are widely consumed by the population and continuously discharged into the environment through wastewater treatment plants (WWTPs). They constitute a source of contamination of the aquatic environment. Current research clearly demonstrates that conventional wastewater treatment technologies do not sufficiently remove these compounds and/or their metabolites. However, the processes of adsorption on activated carbon, and the advanced oxidation seem very effective for the elimination of these products. The aim of this work is to study the presence of pharmaceutical compounds for human use in water and their sources as well as the resulting risks, in addition to the effective methods for their elimination and the most important factors that affect their elimination. It seems that adsorption on activated carbons marketed or synthesized from agricultural waste as well as advanced oxidation processes have quite considerable performance towards a wide range of pharmaceutical compounds

Keywords : Pharmaceutical compound, adsorption, activated carbon, advanced oxidation.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Produits pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques

(Source, présence, et risque)

I.1. Introduction.....	3
I.2 Définitions nécessaires.....	3
I.3 Composition des médicaments.....	4
I.4 Consommation en médicaments.....	4
I.4.1 Dans le monde.....	4
I.4.2 La consommation des médicaments en Algérie.....	6
I.5 Sources des médicaments dans les eaux.....	8
I.6 Présence des médicaments dans eaux.....	8
I.6.1 Les eaux usées.....	9
I.6.2 Les eaux de surface.....	10
I-6-3 Les eaux souterraines.....	10
I-6-4 Les eaux potables.....	11
I.7 Les produits pharmaceutiques dans les eaux Algériennes.....	12
I.8 Effets des résidus médicamenteux sur l'homme et les êtres vivants.....	13
I.9 Conclusion.....	14

CHAPITRE 02 : Procédé d'élimination des médicaments

II.1. Introduction.....	15
II.2. Coagulation-floculation.....	15
II.2.1 Coagulation.....	15
II.2.1.1 Principaux coagulants:.....	15
II.2.1.2 Facteurs influençant la coagulation.....	16
II.2.2 Floculation.....	16
II.2.3 Coagulation-floculation des matières organiques, d'acides aminés, et résidus	

médicamenteux.....	17
II.2.3.1 Matières organiques.....	17
II.2.3.2 Acides aminés.....	18
II.2.3.3 Résidu médicamenteux.....	18
II.3 Adsorption.....	19
II.3.1 Généralités sur l'adsorption.....	19
II.3.2 Principaux adsorbants.....	20
• Le charbon actif.....	20
• Les argiles (bentonite, kaolinite,...).....	20
II.3.3 Rétention des matières organiques et des acides aminés sur différents adsorbants.	21
a) Utilisation du charbon actif.....	21
II.4 Procédés d'oxydation avancée.....	22
II.4.1 Généralités sur l'oxydation avancée.....	22
II.4.2 Types de procédés d'oxydation avancée.....	23
II.4.3 Procédés d'oxydation avancée par la réaction Fenton.....	24
Mécanismes mis en jeu.....	24
II.4.3.1 Facteurs influençant le procédé fenton.....	25
II.4.4 Elimination de matières organiques par procédé d'oxydation avancée.....	25
I.5 Conclusion.....	26

CHAPITRE 03 : Synthèse des travaux sur l'élimination des produits pharmaceutiques

III.1. Introduction.....	27
III.2 Elimination des résidus des médicaments par adsorption sur charbon actif.....	27
III.2.1 Abattement des résidus médicamenteux par charbon actif commercialisé.....	27
III.2.2 Abattement des résidus médicamenteux par charbon actif synthétisé.....	29
III.3 Abattement des résidus des médicaments par procédés d'oxydation avancée.....	30
III.4 Conclusion.....	34
Conclusion générale.....	35
Référence bibliographiques.....	36

Liste des *Figure*

Chapitre 1:

Produits pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques

FigureI.1:	Classes thérapeutiques les plus consommées en Algérie	7
Figure1.2:	différentes sources de contamination par les médicaments	8
Figure1.3:	Evaluation de la présence de 17 résidus de médicaments dans les eaux potables	12

Liste des tableaux

Chapitre 1: Produits pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques

Tableau I.1:	Évolution de la répartition des achats de médicaments dans le monde (2006)....	4
Tableau I.2:	Pays consommateurs des médicaments au niveau mondial en 2016 et les projections en 2021	5
Tableau I.3:	Principales classes thérapeutiques les plus consommées en termes de dépenses en 2016 et les perspectives de 2021	6
Tableau I.4:	Evolution de la consommation nationale de médicaments	7
Tableau I.5:	Teneurs en quelques produits pharmaceutiques (ng/l) à l'entrée et à la sortie des step de quelques pays	9
Tableau I.6:	Contamination des eaux de surface de quelques pays.....	10
Tableau I.7:	Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens ...	13

Chapitre 2: Procédé d'élimination des médicaments

Tableau II.1:	Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide.....	2 3
----------------------	--------------------------------------------------------------------------------	--------

Chapitre 3: Synthèse des travaux sur l'élimination des produits pharmaceutiques

Tableau III.1:	: certains médicaments et leurs rendements d'abattement en charbon actif	28
Tableau III.2:	Rétention du paracétamol par divers charbons synthétisés ...	29
Tableau III.3:	L'élimination du paracétamol réalisée par adsorption sur charbons actifs...	30

TableauIII.4: Abatement du paracétamol et diclofénac.....	30
TableauIII.5 : Conditions optimales pour l’abatement du paracétamol et diclofénac par le procédé Fenton	31
TableauIII.6: Rendements d’élimination des médicaments par Ultra Violet	32
TableauIII.7: Rendements d’élimination de médicaments par photocatalyte.....	32
TableauIII.8: Rendements d’élimination de 23médicaments par UV/H2O2	33

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est notre aliment le plus précieux. Malgré sa disponibilité en grande quantité sur le globe terrestre, les ressources en eau de bonne qualité demeurent rares et menacées par des déversements d'eau usée domestique, industrielle et agricole. Ces rejets contiennent un nombre illimité de polluants chimiques, organiques, minérales ou bactériologiques en diverses teneurs et sous différentes formes.

Parmi les polluants d'eau les préoccupants, nous citons les résidus médicamenteux. Ces derniers sont présents dans tous les compartiments aqueux même dans les eaux potables avec des teneurs comprises entre quelques ng/l et des centaines de µg/l. Malgré les faibles concentrations de ces éléments, leurs effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques ont été reportés par plusieurs chercheurs. Le problème de ces composés est le rejet continu dans le milieu aqueux, en plus leur caractère réfractaire et récalcitrant envers les diverses techniques de traitement. L'occurrence des résidus médicamenteux est le résultat d'une grande consommation en médicaments qui ne cesse d'augmenter (Quintiles IMS, 2016). Cependant, il s'avérait que la source principale des produits pharmaceutiques dans l'environnement est les stations d'épuration en raison dont l'efficacité envers ces éléments est très limitée (Cargouët et al, 2004).

Le traitement des eaux contaminées par les composés pharmaceutiques a été effectué par des centaines d'études qui ont mis en évidence la possibilité d'éliminer ces substances quelle que soit la nature de technique physicochimique, membranaire, purement chimique, ou thermique. Toutefois, les procédés d'adsorption sur charbons actifs commercialisés ou synthétisés et les systèmes d'oxydation avancée apparaissent comme des procédés efficaces, sûrs, écologiques, et économiques.

L'objectif de la présente étude consiste à la présentation d'une synthèse bibliographique concernant la pollution émergente en particulier les produits pharmaceutiques à usage humain dans les compartiments aquatiques en termes de source, risque et élimination.

Le mémoire comprend trois chapitres dont le premier exposera la consommation en médicaments au niveau mondial et national, sources des résidus médicamenteux dans les milieux aqueux, toxicité et l'écotoxicité de ces produits. En revanche, le deuxième chapitre sera destiné à la présentation des notions de base sur les techniques de traitement des composés pharmaceutiques et leur efficacité envers certains polluants notamment la coagulation-floculation, l'adsorption, et l'oxydation avancée. Le troisième chapitre concernera une synthèse de travaux relative à

Introduction générale

l'élimination des substances médicamenteuses par l'adsorption sur charbons actifs et les procédés d'oxydation avancée.

Chapitre I

produits pharmaceutiques
dans les compartiments
aquatiques :
source, présence et risque

I.1 introduction

Les médicaments sont des composés consommés afin d'induire un effet biologique favorable pour l'organisme humain ou animal. Leur consommation excessive est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Les substances médicamenteuses sont considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés récalcitrantes. Les effets néfastes des résidus médicamenteux sur la faune et la flore aquatiques sont évoqués par de nombreuses recherches. Cependant, leur toxicité vis-à-vis l'être humain n'a pas été prouvée jusqu'à présent.

L'objectif de ce chapitre consiste à présenter l'occurrence des produits pharmaceutiques dans les divers compartiments aquatiques, la source de leur dissémination, ainsi que les risques probables de ces produits envers les composants environnementaux.

I.2 Définitions nécessaires

Médicament , il est "Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'Homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique (Article L5111-1 du Code de la santé publique (CSP)).

Principe actif (PA) : Il est un composant pharmacologiquement actif d'un médicament qui lui confère sa capacité et sa spécificité pour traiter ou prévenir une maladie (académie...)

Métabolites : molécules issues du métabolisme des médicaments dans un organisme vivant (Homme, animal, bactéries...).

Produit de transformation : espèce chimique issue de la transformation du médicament ou de ses métabolites par des réactions physico-chimiques non biologiques (photo-transformation, chimio-transformation ...).

Résidus de médicaments : ensemble des molécules (molécules parents, métabolites et produits de transformation) issues de la production, de l'usage thérapeutique ou de l'élimination des médicaments destinés à un usage thérapeutique humain ou animal.

I.3 Composition des médicaments

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain appelée le principe actif et une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients utilisés dans la formulation pour faciliter la préparation et l'emploi du médicament et assurer sa conservation. L'ensemble du principe actif et des excipients constitue la forme pharmaceutique, c'est à dire le médicament dans sa forme destinée à être administrée (Dangoumau, 2006).

I.4 Consommation en médicaments

I.4.1 Dans le monde

Entre 2005 et 2006, les pays les plus consommateurs de médicaments sont l'Amérique du Nord (les Etats Unis et le Canada), l'Europe (notamment l'Allemagne et la France), et le Japon. Ces pays consomment environ 80% du marché mondial, alors qu'ils ne représentent que 15% de la population mondiale (tableau I-1) ((IMS Health, 2006). Cette part est réduite à près de 65 % en 2011.

Tableau I-1 : Évolution de la répartition des achats de médicaments dans le monde entre juin 2005 et juin 2006 (IMS Health, 2006).

	Année 2006 en milliards US \$	Année 2005 en milliards US \$	% de croissance en US \$
<i>MONDE</i>	375.288	364.417	3
<i>AMERIQUE NORD</i>	202.042	191.973	5
USA	189.130	179.925	5
Canada	12.912	11.333	15
<i>EUROPE</i>	91.757	91.973	0
Allemagne	26.874	26.618	1
France	24.446	24.395	0
Royaume Uni	14.863	15.742	6
Italie	14.637	14.564	0
Espagne	10.397	10.847	1
<i>JAPON</i>	57.701	60.047	4
<i>AMERIQUE LATINE</i>	18.121	16.277	15
Brésil	8.149	5.904	38
Mexique	7.824	6.904	13
Argentine	2.148	1.889	14
<i>AUSTRALIE et NOUVELLE ZELANDE</i>	5.667	5.534	2

En revanche, les statistiques de 2016 ont démontré que la Chine a pris la deuxième place derrière les États-Unis. Les projections pour 2021 affirment que les États-Unis, la Chine et le Japon sont les pays les plus consommateurs de médicaments suivi par l'Allemagne, la France puis le Royaume Uni (tableau I-2).

Concernant les médicaments les plus vendus, en chiffre d'affaire, il apparaît qu'en 2016 le traitement du cancer, des maladies cardio-vasculaires, de la douleur et du diabète sont les plus consommés. Il semble que 50 % des dépenses mondiales totales est représenté par les 10 premières familles d'indications (tableau I-3)

Tableau I-2 : Pays consommateurs des médicaments au niveau mondial en 2016 et les projections en 2021 (Quintiles IMS, 2016)

	Année 2016 en milliards US \$	Année 2021 en milliards US \$ (Projections)
MONDE	1104,6	1455 – 1485
AMÉRIQUE du NORD	481,0	671 - 706
USA	461,7	645-675
Canada	19,3	27-31
EUROPE	151,8	170 - 200
Allemagne	43,1	49-59
France	32,1	33-37
Royaume Uni	27,0	34-38
Italie	28,8	34-38
Espagne	20,7	23-27
CHINE	116,7	140-170
JAPON	90,1	90-94
BRÉSIL	26,9	32-36
RUSSIE	11,6	14-18
INDE	17,4	26-30

Tableau I-3 : Principales classes thérapeutiques les plus consommées en termes de dépenses (exprimées en milliards de dollars) en 2016 et les perspectives de 2021 (Quintiles IMS, 2016)

Famille de pathologies	Dépenses 2016	Taux de croissance annuel moyen 2011-2016	Dépenses 2021	Taux de croissance annuel moyen 2016-2021
Oncologie	75,3	10,9 %	120-135	9-12 %
Diabète	66,2	16,4 %	95-110	8-11 %
Auto-immunité	45,1	18,2 %	75-90	11-14 %
Douleur	67,9	7,1 %	75-90	2-5 %
Cardiovasculaire	70,5	-2,5 %	70-80	0-3 %
Respiratoire	54,4	3,4 %	60-70	2-5 %
Antibiotiques et vaccins	54,4	2,5 %	60-70	2-5 %
Santé mentale	36,8	-5,0 %	35-40	(-1)-2 %
VIH	24,6	11,5 %	35-40	6-9 %
Antiviraux hors VIH	33,2	38,1 %	35-40	0-3 %
Autres	230,2	5,5 %	360-415	4-7 %

I.4.2 La consommation des médicaments en Algérie

En Algérie, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante en raison de la prise en charge de la sécurité sociale du poste médicament. Le tableau I-4 présente l'évolution de la consommation nationale de médicaments (en milliards de dollars). Il indique une croissance continue jusqu'en 1995, en raison de l'importation massive de médicaments, avec un taux d'évolution de 78% entre 1992 et 1995. Mais, entre 1996 et 1998, une baisse de la consommation a été enregistrée, à cause de la diminution du pouvoir d'achat et du phénomène d'inflation en Algérie. Depuis 1999, cette consommation est à nouveau en augmentation croissante, passant de 687 millions de dollars en 1999 à 1,64 milliards de dollars en 2009, un taux d'évolution de plus de 138% en l'espace de 10 ans. En 2012, la consommation par habitant affichée est de 91 dollars contre 14 dollars en 1992 (soit une augmentation de 550% en 20ans) (Mahfoud et al, 2017).

Tableau I-4 : Evolution de la consommation nationale de médicaments (en milliards de dollars) (Mahfoud et al, 2017)

Année	1992	1994	1995	1996	1998	1999	2000	2004	2005	2006	2009	2012
Consommation pharmaceutique	0,374	0,576	0,666	0,438	0,381	0,687	0,441	1,134	1,418	1,785	1,64	3,45
Taux d'évolution (%)	-	54	15	-34	-13	80	-35	157	25	25	-8,12	110
Population (en millions d'habitants)	26,27	28,53	28,06	28,56	29,50	30,20	30,70	32,35	32,85	33,21	35,26	37,90
C°/habitant (en dollars)	14	20	23	15	13	23	14	35	43	53	47	91
Taux de change*	75,03	94,62	92,7	54,75	58,74	66,65	75,26	72,06	73,28	72,65	72,65	77,75

Il est à noter que la plus grande partie de la consommation des médicaments est couverte par les importations. L'industrie nationale de médicaments ne couvre qu'une faible partie des besoins du marché. En revanche, les classes thérapeutiques les plus consommées au niveau national sont l'Infectiologie 19% puis Métabolisme - Nutrition - Diabète (18%), suivis Cardiologie et Angéologie (14%) et de l'endocrinologie et hormones (9%) comme le montre la figure I-1 (Ziani et Brahmia, 2016).

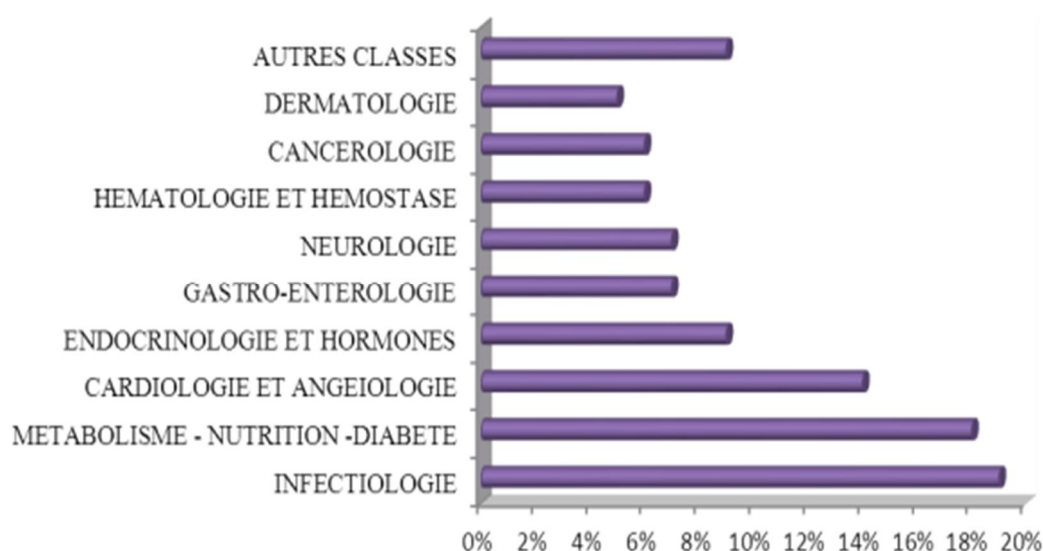


Figure I-1 : Classes thérapeutiques les plus consommées en Algérie (Ziani et Brahmia, 2016)

résidus médicamenteux ont été détectés dans 71 pays à travers le monde. Ils ont été décelés dans les eaux de surface et les effluents d'eaux usées, mais ils ont également été décelés dans les eaux de rivières, les souterraines, le fumier ainsi que dans les potables. Plus de 600 substances pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) ont été repérées appartenant à six classes thérapeutiques à savoir les antibiotiques, les analgésiques, les hypolipémiants, les bêtabloquants, les produits de contraste à usage (IWW, 2014 ; Hughes et al., 2013).

I.6.1 Les eaux usées

Les eaux usées sont considérées comme le premier type d'eau qui reçoit les rejets de médicaments après l'utilisation thérapeutique ou diagnostique de la population, des rejets hospitaliers, ainsi que des rejets issus d'industrie pharmaceutique. Elles renferment des teneurs assez élevées. Les effluents urbains sont une des principales sources de leur déversement dans les milieux aquatiques récepteur. Le tableau I-5 expose des teneurs en médicament dans les eaux usées à l'entrée et à la sortie des STEP de quelques pays.

Tableau I-5 : Teneurs en quelques produits pharmaceutiques (ng/l) à l'entrée et à la sortie des step de quelques pays.

Médicament	A l'entrée du step	Pays	Référence
Ibuprophène	4100-10,210 600-1660 5711-7847 39,800	Canada Allemagne Belgique Espagne	39 40,45 41 43
Diclofénac	1490 1020 507-1450	Espagne Italie Belgique	29,43 41 41
Ketoprophène	940 458 250 1170	Suède Portugal Belgique Espagne	42 44 41 43

I.6 .2 Les eaux de surface

La présence des résidus médicamenteux dans les eaux de surface est devenue une évidence car les résidus médicamenteux non retenus ou non éliminés directement dans les STEU sont rejetés dans les eaux de surface. La contamination des eaux de rivières est assez semblable à l'échelle européenne et les contaminants les plus fréquemment détectés sont à la fois les plus consommés les plus résistants le diclofénac, Ibuprophène, et Ketoprophène. Le Tableau I- 6 présente les niveaux de contamination des eaux de surface de quelques pays .

Tableau I- 6 : Contamination des eaux de surface de quelques pays (ng/l).

Médicament	A l'entrée du step	Pays	Référence
Ibuprophène	52	UK	24
	24	France	36
	530	L'Allemagne	45
	23,3	Chine	50
Diclofénac	305	UK	24
	41	France	36
	1200	L'Allemagne	45
	13,6	Chine	50
Ketoprophène	-	UK	24
	23	France	36
	120	L'Allemagne	45
	26,6	Chine	50

I-6-3 Les eaux souterraines

Les eaux souterraines sont moins contaminées que les eaux de surface du fait elles sont profonde et à l'abri de toute pollution concentrée. Cependant, les sources diffuses de contamination par les résidus des médicaments peuvent transférer ces types de polluants aux eaux profondes. C'est en Allemagne que les études ont été les plus nombreuses [48, 56, 84] montrant que presque toutes les classes de médicaments s'y retrouvent à des concentrations variables : diclofénac (nd-380 ng/L), gemfibrozil (nd-340 ng/L), ibuprofène (nd-200ng/L), kétoprofène (nd-30 ng/L), primidone (nd-690 ng/L), phénazone (nd-1250 ng/l), propylphénazone (nd-1465 ng/L), N-méthylphénacétine (nd-470 ng/L), acide salicylique (nd-1225 ng/L), fêno fibrate (nd-45 ng/L), acide gentisique (nd-540 ng/L), acide clofibrique (nd-7300 ng/L), mais aussi des barbituriques, des antibiotiques, du diazépam, la carbamazépine, des agents de contraste (jusqu'à 2,4

µg/L)(Haguenoer J - M, 2010).

I-6-4 Les eaux potables

Contrairement aux autres types d'eaux, les eaux potables occupent une attention particulière car leur qualité est directement liée à la santé publique. En général, les résidus pharmaceutiques sont peu détectés dans les eaux potables. Les concentrations rapportées sont inférieures à 50 ng/L. La carbamazépine, la caféine, la sulfaméthoxazole sont des molécules le plus souvent trouvées dans ces eaux.

La carbamazépine a été détectée à des concentrations allant de 1 ng/L en France (AFSSA, 2009) jusqu'à 601 ng/L au Canada (Kleywegt et al., 2011). Dans cette même dernière étude, la lincomycine, même si elle a été très rarement détectée, a été mesurée une fois à 1413 ng/L. Parmi 55 molécules étudiées dans notre synthèse bibliographique, hormis la carbamazépine et la lincomycine, les 3 autres molécules sont présentes à des concentrations maximales supérieures à 100 ng/L : l'acétaminophène 210,1 ng/L (Togola *et al.*, 2008), la metformine 238 ng/L en (AFSSA, 2009) et l'érythromycine 155 ng/L (Kleywegt *et al.*, 2011).

Les AINS (diclofénac, ibuprofène, ketoprofène et naproxène) sont aussi présents dans les eaux potables mais leur niveau de concentration est très faible. L'ibuprofène et la naproxène sont dosées jusqu'à 25 et 34 ng/L au Canada (Kleywegt *et al.*, 2011 ; Broseus *et al.*, 2009). En revanche, l'ibuprofène est trouvé seulement à 1,3 ng/L en France (Vulliet *et al.*, 2011), 8,5 ng/L en Finland (Vieno *et al.*, 2005). Le diclofénac et la naproxène ont été mesurés à des valeurs maximales de l'ordre de 3 ng/L en France (Vulliet *et al.*, 2011 ; Togola *et al.*, 2008; AFSSA, 2009).

L'eau potable est définie comme une eau propre à la consommation humaine selon la directive européenne n°98/83/CE du 03/11/1998. Cette directive ne prend pas en compte les résidus médicamenteux. Cependant, il est possible d'y retrouver des résidus médicamenteux. A titre d'exemple, un prélèvement révèle 30 ng/L de carbamazépine (Ternes, 2001), un autre, 4 ng/L d'éthinyl-estradiol (Adler *et al.*, 2001) et des traces d'ibuprofène ont été retrouvées par Heberer (2002).

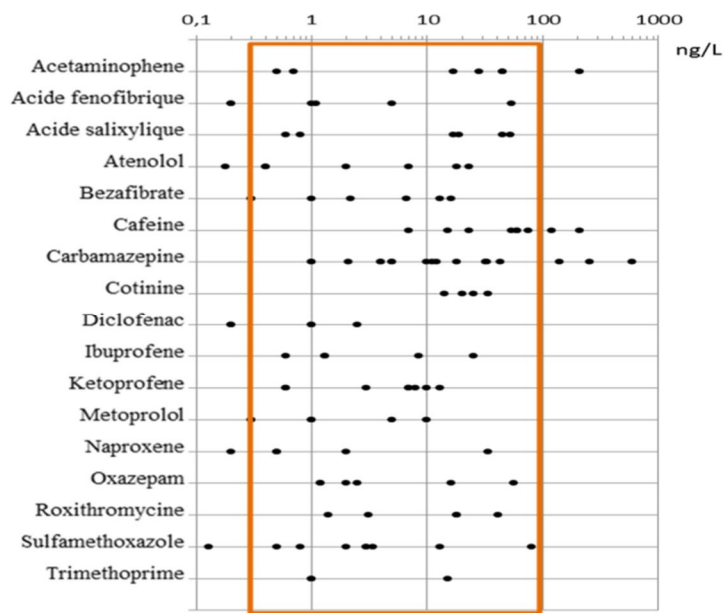


Figure I-3 : Evaluation de la présence de 17 résidus de médicaments dans les eaux potables.

Aux États Unis, entre 2007 et 2012, une large étude a été menée par l’Agence américaine de l’environnement (USEPA) et le U.S. Geological Survey (USGS) sur 25 usines de production d’eau destinée à la consommation, ils ont quantifié la présence de plus de 100 molécules dont les plus fréquemment détectées sont le bupropion, le métoprolol, la carbamazépine avec des concentrations maximales voisines de 10 ng/L (Furlong et al, 2017) (Académie nationale de pharmacologie).

I.7 Les produits pharmaceutiques dans les eaux Algériennes

Bien que l’Algérie soit classée comme le premier pays africain consommateur des médicaments, peu d’études ont été consacrées à la détection des résidus médicamenteux dans les eaux algériennes. Deux études seulement ont été destinées à l’analyse des résidus des médicaments dans les divers types d’eaux algériennes. La première a concerné les effluents du groupe SAIDA de Constantine, et la deuxième a été destinée pour les eaux usées, les eaux de surface, les eaux potables de certaines zones d’Alger. Saouli et Assabaa (2018) en analysant les effluents du groupe SAIDA de Constantine, ont détecté l’existence de la Nepagine avec 4,7 mg/l et du citrate d’oxcylladine, et du Salbutamol avec des concentrations inférieures à 1 mg/l. En revanche, Kermia et al (2016), ont mis en évidence la présence de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens, ibuprophène, naproxène, ketoprophène, et le diclofénac à l’entrée et à la sortie des step de Reghaia et Beni Messous, dans les eaux de surface du valley d’El Harrach et dans les eaux de robinet de l’université de USTHB. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau I-7, et

montrent que les compartiments aquatiques Algériens sont contaminés par les résidus médicamenteux même les eaux destinées à la consommation des teneurs de centaines de ng/l.

Tableau I.7 : Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens .

Composé (ng/l)	Ibuprophène	Naproxène	Ketoprophène	Diclofénac
A l'entrée du Step	1608- 8613	1220 – 9585	Nd – 565	991 – 2319
A la sortie du Step	341 – 431	Nd – 334	Nd – 1035	1616 – 2711
Eau de surface	373	334		85
Eau de robinet	312		273	

I.8 Effets des résidus médicamenteux sur l'homme et les êtres vivants

L'impact des résidus médicamenteux sur l'homme, la faune et la flore aquatiques a été l'objet de nombreux travaux de recherche. Ces derniers ont prouvé que même à faibles concentrations, les résidus des médicaments auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec notamment des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques. Les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires (Besnault et al, 2014). Concernant les effets potentiels sur l'homme, les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17 β -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, et du cancer de la prostate (Damgaard et al., 2015). Cependant, pour l'exposition chronique, il apparait que certaines molécules sont actives à des concentrations entre le microgramme et la dizaine de microgrammes par litre comme, par exemple, la carbamazépine sur des crustacés, des antibiotiques sur des cyanobactéries ou la fluoxétine sur des poissons. Alors que, les hormones sont actives à des concentrations bien plus faibles, proches du nanogramme par litre (Desbiolles et al, 2018). Par contre, le diclofénac est tenu responsable de la mort de 10 millions de vautours en Asie durant les années 2000 (Kümmerer, 2010). Les données

confirmant les impacts écotoxiques des résidus des médicaments sont maintenant très nombreuses et largement publiées (Académie Nationale pharmacologie).

I.9 Conclusion

La forte consommation en médicaments un peu partout dans le monde est à l'origine de l'occurrence des résidus de produits pharmaceutiques dans les diverses matrices aqueuses. Les performances des stations d'épuration vis-à-vis ce type de polluants sont très limitées et nécessitent d'amélioration. Les effets néfastes des résidus médicamenteux envers la faune et flore aquatiques ont été prouvés par de nombreuses études affirmant que plusieurs précautions et mesures doivent être mises en œuvre afin de réduire ces effets.

Chapitre II

Procédés d'élimination des médicaments

II.1. Introduction

La pollution des eaux qu'elle soit chimique, organique, minérale ou bactériologique, nécessite un traitement approprié afin de préserver la santé publique et l'environnement d'ordre général. Les traitements physicochimiques à savoir la coagulation floculation, adsorption, l'oxydation avancée. L'efficacité de ces traitements a été prouvée par de nombreuses études.

Durant ce chapitre, nous allons exposer les divers procédés de traitement destinés à la dépollution des eaux en particulier celles contaminées par es résidus médicamenteux

II.2. Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé de l'étape de la clarification dont l'objectif principale est l'élimination des matières en suspension. Cependant, cette technique peut être efficace envers d'autres polluants tels que les matières organiques et les résidus médicamenteux.

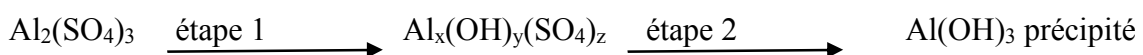
II.2.1 Coagulation

Les particules colloïdales sont très stables dans l'eau en raison de leur faible vitesse de chute, leur faible dimension ainsi qu'à leur charge négative à la surface (Tardat-Henry et Beaudry, 1984). Leur sédimentation nécessite un traitement physico chimique. Le rôle de la coagulation est la déstabilisation de ces colloïdes en neutralisant leurs charges négatives pour favoriser leur agglomération. Cette déstabilisation est réalisée par l'addition des produits chimiques (coagulants) générant des ions de charge positive. L'efficacité de cations ajoutés pour briser la stabilité de ces colloïdes croît rapidement avec leur charge (règle de Schulze et Haedy). Ainsi, le cation Ca^{2+} est environ 80 fois plus efficace que l'ion Na^+ et l'ion Al^{3+} environ 800 fois plus.

II.2.1.1 Principaux coagulants

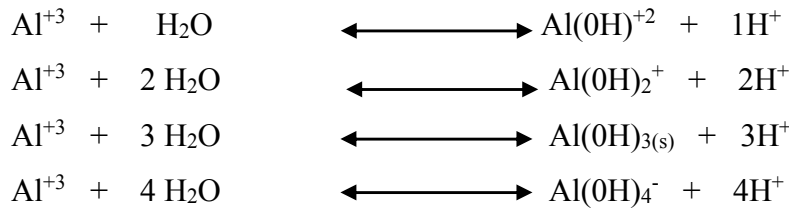
De nombreux produits chimiques sont utilisés comme coagulants à savoir les sels d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$; $AlCl_3$), les sels de fer ($Fe_2(SO_4)_3$; $FeCl_3$, $FeSO_4$), aluminat de sodium (AlO_2Na) et PCBA (polychlorure basique de sodium). Les sels d'aluminium et de fer libèrent des ions trivalents Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} qui neutralisent la force de répulsion et produisent des hydroxydes insolubles et formant un précipité appelé flocc.

Le sulfate d'alumine est le coagulant le plus utilisé en raison de son efficacité, son coût abordable, et sa mise en solution qui se déroule en deux étapes:



- La 1^{ère} étape concerne la phase d'hydrolyse, des intermédiaires polychargés positifs se forment, ils sont très efficaces pour neutraliser la charge négative des colloïdes.

Hydrolyse de l'aluminium



- La 2^{ème} étape permet la formation du précipité Al(OH)_3 qui assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés, c'est la forme floculante, elle dépend du pH du milieu.

La coagulation nécessite une agitation afin d'homogénéiser le milieu à coaguler, une agitation rapide durant un temps très limité pour accélérer le processus du traitement.

II.2.1.2 Facteurs influençant la coagulation

L'efficacité de la coagulation est régit par divers paramètres en interrelation à savoir le pH du milieu (conditionne la forme précipitée), la température, es sels dissous, la turbidité, le mélange, ainsi que la nature du coagulant utilisé.

II.2.2 Floculation

Le but de la floculation réside dans l'augmentation de probabilités des contacts entre les particules colloïdales déstabilisées lors de la coagulation. Ces contacts sont dus les particules colloïdales déstabilisées ont tendance de s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules. Ces contacts sont dus soit au mouvement brownien, soit au déplacement d'une partie de fluide crée par la variation de la vitesse de l'eau.

La floculation nécessite une agitation lente durant 15 minutes afin de favoriser les contacts entre les particules de floc.

Dans le but d'accélérer la floculation ou d'améliorer la densité des floccs, certains adjuvants (floculant) sont ajoutés agissant par pontage. Les adjuvants de floculation les plus utilisés sont : l'argile, la silice, et les polymères de synthèse.

L'optimisation du procédé coagulation floculation est conditionnée par plusieurs facteurs dont les plus importants sont : la dose optimale du coagulant, la vitesse d'agitation optimale pour la phase rapide et lente, la durée d'agitation rapide et lente, pH du milieu, les sels minéraux,

la température, et la turbidité. La détermination des valeurs optimales de ces facteurs est réalisée par les essais de Jar-test.

II.2.3 Coagulation-floculation des matières organiques, d'acides aminés, et résidus médicamenteux

II.2.3.1 Matières organiques

En plus l'élimination des matières en suspension, la coagulation-floculation peut être très efficace vis-à-vis l'abattement des matières organiques si les conditions optimales (pH, type et dose du coagulant, nature de la matière organique à éliminer) sont réalisables. Les travaux de Van Breemen et al (1979) ont montré que l'optimal d'élimination des substances humiques est atteint pour un pH de 4 à 5 en présence du fer et pour de pH de 5 à avec l'aluminium. Il apparaît aussi que contrairement aux acides humiques, les acides fulviques sont plus difficilement éliminés du fait de la différence entre les masses molaires (Babcock et Singer, 1979). Il semble également que les groupements fonctionnels (carboxyliques ou phénoliques) des substances humiques jouent un rôle important dans le processus de coagulation (Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al, 1977 ; Lefebvre et Legube, 1993).

Cependant, les molécules organiques simples sont peu éliminées par la coagulation floculation avec des rendements d'abattement variant de 9,26 à 32% pour le phénol, et de 10,62 à 36% pour le résorcinol (Achour et Guesbaya, 2005). Il apparaît également que la présence et la position des fonctions acides dans les composés organiques simple influe sur l'élimination du composé (Lefebvre et Légube, 1993).

Les résultats obtenus par Rezeg (2004) en étudiant l'efficacité de la coagulation au sulfate d'aluminium en vue de l'abattement de plusieurs acides organiques en eau distillée, ont montré que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature, du nombre et de la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale.

Hecini et Achour (2008) ont mis en évidence que l'efficacité du coagulation-floculation au sulfate d'aluminium des composés organiques (phénol et catéchol) est fonction de du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules. Alors que les mécanismes d'élimination seraient adsorption physique, un échange de ligands ou encore une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'Aluminium. Dans le même contexte, Hecini et Achour (2010) ont illustré que via la coagulation-floculation, le phénol est réduit de 13,54 %, alors que celui du pyrogallol atteint 42,62 %.

II.2.3.2 Acides aminés

Peu de travaux ont été consacrés à l'élimination d'acides aminés par coagulation-floculation. Il apparaît la coagulation par le chlorure ferrique a contribué à la réduction de de la glycine de 20 à 25% , et de la phénylalanine de 53% (Snoeyink et Chen, 1985).

Alors que Hureiki et al (1996) ont observé une diminution de 34 à 72% en acides aminés totaux après une coagulation floculation avec l'ajout d'alun et de silice activée suivie d'une décantation dynamique avec une préférence pour la forme combinée. Les études de Dossier Berne et al (1994) ont aussi confirmé que la clarification (coagulation floculation, décantation et filtration sur sable) ont mis en évidence l'abaissement des acides aminés (de l'ordre de 60%). Ces auteurs ont expliqué cette élimination par l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH (à 6,5) suite à l'ajout de l' $Al_2(SO_4)_3$ favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les floes. Plusieurs techniques de précipitation des protéines font appel à une combinaison dont l'ajout de sels ou de coagulants, de polymères et le recours à la floculation (Bailey et Ollis, 1986 ; Le Cloirec, 1983).

Les travaux de Ounoki (2012) ont démontré la tyrosine est faiblement éliminée ($R\% < 10\%$) alors que la phénylalanine est partiellement éliminée ($R\% > 30\%$).

II.2.3.3 Résidu médicamenteux

Le traitement des résidus des produits pharmaceutiques par coagulation-floculation est possible en raison de la simplicité de sa mise œuvre et du côté économique.

Les études de Myasnikova et al (2013) ont confirmé que l'amoxicilline peut se complexer avec les ions Al^{3+} pour donner des complexes solubles.

L'étude de Bacha (2017), a démontré que le paracétamol est très bien éliminé par le sulfate d'aluminium avec des rendements compris entre 65 et 80% pour l'élimination deux composés médicamenteux (paracétamol et diclofénac). Il apparaît que le milieu neutre ($pH=7$) donne les meilleurs rendements d'élimination. Par contre, l'élimination du diclofenac est très limitée avec des pourcentages d'élimination compris entre 26 et 43%. Le pH neutre présente la meilleure élimination et la minéralisation semble inhiber l'élimination de diclofénac par le sulfate d'aluminium.

Ramavandi et Akbarzadeh (2015) en étudiant l'élimination du métridazole par coagulation au *Plantago ovata*, une espèce de la famille des Plantaginacée activée par le chlorure ferrique, ont confirmé l'excellent abattement de l'antibiotique testé avec un rendement de 89,3% pour une dose du caogulant de 1,75 mg/l à pH neutre. Ouâar (20218) a conclu que l'amoxicilline est peu

éliminé par coagulation floculation au sulfate d'aluminium avec un rendement maximal de 27%. L'ajustement du pH à 7 a pu augmenter les pourcentages d'ébattement jusqu'à 32%. Il a à noter que l'abattement de l'amoxicilline est faible quelle que soit la valeur du pH.

II.3 Adsorption

II.3.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Certains matériaux sont capables de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Les molécules (adsorbat) sont attirées le plus vers les surfaces énergétiquement favorables (adsorbant) (Lemaire, 2004). Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. (Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias et coll., 2002). Dans la chaîne classique de traitement des eaux, l'adsorption est considérée comme une technique de choix car elle n'intervient qu'au niveau tertiaire afin d'éliminer des éléments dissous de faible masse moléculaire et souvent à l'état de trace (Robert, 1989 ; Degremont, 1989).

Selon la nature des liaisons formées ainsi que e la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorptions qui sont la chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique). Cette dernière se fait par des forces d'interactions physiques (de types Van Der Waals, de London et forces de polarisation) et se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible. Par contre, la chimisorption est caractérisée par l'établissement de liaisons covalentes avec un caractère ionique plus au moins prononcé. L'énergie mise en jeu dans ce cas est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique et le processus est souvent irréversible (Chitour, 1992 ; Lemaire, 2004).

Les interactions soluté/adsorbant sont décrites par différentes isothermes les plus fréquemment utilisées sont celles de Freundlich, Langmuir, Temkin, et Dubinin – Radushkevich. Les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption s'opèrent sur trois étapes (Krou, 2010) qui sont le transfert de masse externe ou résistance de surface, transfert de masse interne et cinétique d'adsorption intrinsèque. Cependant, la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres qui se rapportent principalement aux propriétés de l'adsorbant à savoir sa surface spécifique, sa porosité et sa polarité (Dibinin, 1979 ; Robert, 1989).

II.3.2 Principaux adsorbants

- **Le charbon actif**

L'origine du charbon actif peut être à base de diverses sources coques de noix de coco, noyaux d'olives, de houille, tourbe, lignite, ou de déchets agricoles (noyaux de dattes, bagasses, noyaux d'abricots... ect). Sa production passe par deux étapes dont la première étape consiste à la calcination de la matière première (pyrolyse), alors que la deuxième étape concerne l'étape d'activation qui sert à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation peut être physique ou chimique (Krou, 2010).

Le charbon actif est disponible sous forme de poudre ou de granulés. Le charbon actif en poudre (CAP) est couramment utilisé dans la filière de potabilisation avec des réactifs de la coagulation floculation afin d'améliorer la qualité des eaux. Alors que, le charbon actif en grains (CAG) est souvent employé en traitement tertiaire sur des filtres. Le charbon actif possède une grande surface spécifique de 600 à 1200 m²/g ; de ce fait, il est considéré comme l'adsorbant le plus répandu en pratique (Degremont, 1989, Robert, 1989).

- **Les argiles (bentonite, kaolinite,...)**

Les argiles se présente comme un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses. Les points forts des argiles sont leur grande surface spécifique (de 40 à 800 m²/g), leur forme, leur forte capacité d'adsorption d'eau, leur gonflement, ainsi que leurs multiples possibilités d'échange ioniques.

La surface électrique de l'argile minérale peut être de deux types de charge : une charge permanente ou structurale liée aux substitutions (Al⁺³ pour Si⁺⁴ dans T et Mg⁺² ou Fe⁺² pour Al⁺³ dans O) de signe négatif et une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux (Bouras, 2003). La capacité d'échange des argiles bentonitiques varie en moyenne de 60 à 120mécq/100g selon leur provenance (Marchal et Barret, 1995). Les bentonites seront calciques ou sodiques en fonction du cation majoritaire, elles peuvent être traitées par des techniques thermique ou chimique par des acides ou plus rarement par des cations organiques pour améliorer leur capacité d'adsorption.

II.3.3 Rétention des matières organiques et des acides aminés sur différents adsorbants

a) Utilisation du charbon actif

Les travaux réalisés par Seghairi (2007) en testant quatre adsorbants (le charbon actif en poudre, bentonite brute et activée, et l'alumine activée), ont démontré que le CAP aboutit aux meilleurs résultats quant à l'élimination du phénol comparativement aux autres adsorbants utilisés. Pour une dose de 100mg de charbon actif, les rendements d'élimination du phénol ont atteint 79.69%.

Une légère élimination des acides aminés dissous a été remarquée lors de la potabilisation des eaux à l'usine Méry sur Oise qui comporte une étape de filtration sur charbon actif en grains précédé par une phase de clarification (coagulation, floculation, décantation). Certains auteurs ont mis en évidence que les acides aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine) seraient bien retenus sur ces filtres contrairement à ceux présentant une structure aliphatique (Dossier Berne et al, 1994).

Bouchemal (2008), en étudiant l'adsorption de la tyrosine sur charbon actif, a trouvé que la tyrosine est bien adsorbé sur le charbon actif aussi bien sous forme de poudre (80,88%) que de granulés (66,27%) pour un temps d'équilibre de 4h, qu'un milieu faiblement acide contribue à l'augmentation rendements d'élimination et que le milieu minéralisé est le plus favorisé.

Par contre, Hamzaoui et GUEGAZI (2017) ont mis en évidence que la tyrosine et l'histidine sont très bien retenues sur charbon actif notamment celui en poudre en absence des SH avec 95% pour la tyrosine et 99% pour l'histidine.

La cytosine et la caféine sont très bien retenues sur charbon actif en poudre, les rendements d'éliminations sont estimés à 98,92% pour la cytosine et avec un temps d'équilibre d'une 1h. Alors qu'ils sont égaux à 98,72% pour la caféine avec un temps d'équilibre de 2h (Ouakouak et al, 2013).

Ounoki (2012) a démontré que l'ajout du charbon actif en poudre (CAP) comme adjuvant semble améliorer les rendements d'abattement jusqu'à près de 96% pour la tyrosine et 90% pour la phénylalanine pour une dose en CAP égale à 1 g/l. Elle a également remarqué que les meilleurs rendements sont atteints à pH entre 6 et 9, le rendement minimal est obtenu à pH=4.

Kheliel et al (2015), ont remarqué que la rétention des nitrates sur le CAG et sur le CAP est plus efficace à pH 4. Quelque soit l'adsorbant testé, en solutions synthétiques, ou en eau de forage, ils ont constaté une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre. Ce temps varie selon l'adsorbant testé.

Oxydation est une réaction chimique où une molécule perd un ion ou un électron. Cette réaction est utilisée en traitement des eaux, où on ajoute un agent oxydant (ozone, eau oxygénée, hypochlorite de sodium, permanganate de potassium, etc.) pour éliminer les molécules dangereuses.

II.4 Procédés d'oxydation avancée

II.4.1 Généralités sur l'oxydation avancée

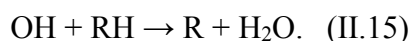
Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont définis comme tous les types de traitement qui peuvent générer des radicaux hydroxyles (OH°). Ces derniers sont des entités très réactives

et non sélectives caractérisés par une propriété électrophile marquée. Les radicaux hydroxyles vont transformer les substances les plus réfractaires en molécules biodégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O. Le potentiel d'oxydation de ces radicaux s'accroît en milieu acide contrairement en milieu alcalin en raison de la prédominance de sa base conjuguée (O^{o-}). Les POA sont orientés pour le traitement des eaux usées, des eaux souterraines et des eaux de surface, l'assainissement des sols, le conditionnement des boues des stations d'épuration, la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs. Ces procédés permettent également la désinfection des bactéries, virus et autres micro organismes (Djakaou, 2012).

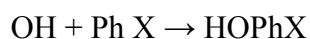
Le radical OH^o est pourvu par plusieurs caractéristiques à savoir (Bouanimba, 2014):

- Un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) ;
- Non sélectif ;
- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;
- Être relativement simple à manipuler.
- Les radicaux hydroxyles réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction qui sont (Oturán et al, 2004) :

a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation):



c) Transfert d'électron (oxydo-réduction):



Tableau II.1: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide.

Oxydant	potentiel d'oxydation (V/ESH)*
•OH (Radical hydroxyle)	2,8
O ₃ (Ozone)	2,07
H ₂ O ₂ (Peroxyde d'hydrogène)	1,77
•HO ₂ (Hydroperoxyde)	1,70
MnO ₄ ⁻ (Ion permanganate)	1.67
ClO ₂ (Dioxyde de chlore)	1,50
Cl ₂ (Chlore)	1,36
O ₂ (Oxygène)	1,23

II.4.2 Types de procédés d'oxydation avancée

La classification des types de l'oxydation avancée est basée sur les facteurs suivants :

- La nature de l'activation de la formation des radicaux hydroxyles qui peut être catalytique, électrochimique ou photochimique ;
- Type d'oxydant utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène) ;
- La présence ou l'absence de catalyseur (homogène comme l'ion fer ferreux ou le fer ferrique ou hétérogène comme le dioxyde de titane) ;
- La présence ou l'absence d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique).

Généralement, on peut distinguer quatre groupes de POA (Djakaou, 2012) qui sont :

- Les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène

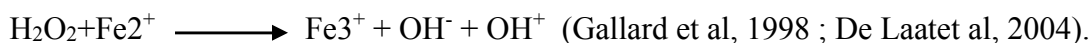
(H₂O₂ /Fe²⁺, H₂O₂ /O₃, H₂O₂ /UV et /O₃UV) ;

Les procédés photo catalytiques en phase homogène (UV/Fe²⁺/H₂O₂) et/ou hétérogène (UV/TiO₂),

- Les procédés d'oxydation électrochimique,
- Les procédés d'oxydation sono chimique.

II.4.3 Procédés d'oxydation avancée par la réaction Fenton

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 par Fenton en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton (Gallard et al, 1998 ; De Laat et al, 2004):



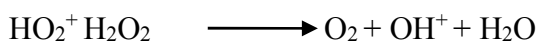
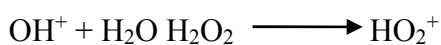
Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})_2$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à se précipiter.

- **Mécanismes mis en jeu**

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (Ghaedi et al, 2011), ont observé qu'en présence d'un excès de l'eau oxygénée par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le Tableau 1.2.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents

agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc...) mais aussi des sols pollués (Oturán, 2014).

II.4.3.1 Facteurs influençant le procédé fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers chercheurs, dont les principaux sont : le pH (Sun et al, 2007 ; Scott et al, 1995) la concentration en Fe^{2+} (Behnajady et al, 1999), la concentration en H_2O_2 , la concentration initiale des polluants (Rupert et al, 1993) et la température (Gulkaya et al, 2006 ; Rodriguez et al, 2002).

II.4.4 Elimination de matières organiques par procédé d'oxydation avancée

Hadou (2010) a étudié la dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Il n'a pas démontré que le taux maximal de minéralisation atteint dans les conditions employées est de 40 % dans le cas du procédé Fenton. . Alors que dans le cas du procédé photo-Fenton, la minéralisation complète du polluant a pu être atteinte en moins d'une heure lorsque les conditions d'oxygénation étaient satisfaisantes en raison de la grande photolabilité qui caractérise le complexe de ferrioxalate.

Bouafia (2010), en étudiant la dégradation des colorants de textile par le procédé Fenton a confirmé que les rendements d'élimination sont compris entre 73 et 93 pour les trois colorants utilisés par le procédé électron-Fenton, et varient entre 85 et 95% pour le photo-Fenton pour un temps d'équilibre de 5 heures dans un milieu acide.

Trabelsi (2011) a étudié traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir, a démontré que Le procédé photo-Fenton a été aussi appliqué au traitement de l'anhydride phtalique. L'effet du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ et de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de minéralisation ont été étudiés. Sous les conditions optimales déterminées préalablement, un taux d'abattement en termes de COT de 98,7% est atteint au bout de 2 heures de traitement. L'effet positif de l'irradiation UV a été aussi démontré.

I.5 Conclusion

Les résidus des médicaments sont des polluants réfractaires et récalcitrants et nécessitent des procédés d'élimination assez satisfaisants. La coagulation-floculation, l'adsorption, et les procédés d'oxydation avancés sont des techniques qui peuvent être efficace à condition de se placer dans les conditions optimales.

Chapitre III
Synthèse des travaux sur
l'élimination
des produits
pharmaceutiques

III.1 Introduction

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produits pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. L'élimination de ces composés peut être réalisée par plusieurs techniques de traitement à savoir la coagulation-floculation, l'adsorption, technique membranaire, l'oxydation classique, et l'oxydation avancée. Cependant, le choix d'un tel ou tel procédé dépend de l'efficacité, le coût, la simplicité de la mise en œuvre, ainsi que les sous-produits générés en fin de traitement. Divers processus de dépollution des eaux ont été établis, toutefois ; l'adsorption sur charbon actif et les procédés d'oxydation avancée attirent une attention particulière en raison des avantages qu'ils présentent.

Au cours de ce chapitre, une synthèse de travaux de recherche sur l'adsorption sur charbon actif et les procédés d'oxydation avancée des résidus médicamenteux sera exposée

III.2 Elimination des résidus des médicaments par adsorption sur charbon actif.

La rétention des polluants sur charbon actif apparaît comme une technique de traitement efficace et écologique du fait qu'elle ne génère pas des sous-produits de traitement, et la simplicité de la mise en œuvre. De nombreux recherches ont été effectués sur l'élimination de ce type de polluants en tenant en compte divers paramètres afin d'optimiser le processus de traitement

III.2.1 Abattement des résidus médicamenteux par charbon actif commercialisé

(Guedidi et al. 2013) en étudiant le temps d'équilibre de l'ibuprofène sur charbon actif en grains et celui en fibres, ont trouvé respectivement 138,1 mg/g d'ibuprofène pour 67 h et 491,9 mg/g pour 10 h. Alors que Besmauet et al (2014), ont trouvé des rendements d'élimination compris entre 90 et 99% pour l'élimination des médicaments tels que aténolol, métoprolol, sotalol, ibuprofène, 4 bêtabloquants, carbamazépine, diazépam, diclofénac et érythromycine en utilisant une pilote de charbon actif en grains pour une durée de 6 mois.

L'adsorption de 9 micropolluants ayant des propriétés physico-chimiques différentes tels que le pentachlorophénol (PCP), le benzotriazole(BZT), le mécoprop (MCP), la caféine (CAF), la carbamazépine (CBZ), l'ibuprofène (IBP), le bisphénol-A (BPA), le diclofénac

(DFN) et l'ofloxacin (OFX) sur 3 adsorbants de carbones activés en fibres, a mis en évidence que pour les cinétiques à plus basses concentrations ($C_0 = 2$ ppm), toutes les molécules s'adsorbent à 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre pour des durées inférieures à 1 jour (Masson,

2015). **Altmann et al. (2015)** ont démontré que les charbons actifs ont la capacité d'adsorber la carbamazépine et le diclofénac de 70% à 95%.

Draman et al (2015) ont trouvé que les rendements d'abattement du paracétamol sur charbon actif est de 94,5% pour une teneur initiale en médicament de 1.4 mg/l, et 98,6% pour un temps de contact de 60min. Les isothermes d'adsorption s'accordent parfaitement avec le modèle de Langmuir

Ferreira et al (2017) ont étudié le traitement de 4 résidus médicamenteux (Carbamazépine, Diclofénac, Lidocaïne, Mirtazapine) des eaux usées d'une station d'épuration par adsorption sur charbon actif en poudre. Les résultats obtenus ont montré que pour un temps de contact de 30 minutes les rendements d'élimination ont été supérieurs à 77% pour une teneur de CAP de 10 mg/l et de 90% pour une teneur de 30 mg/l.

L'étude de l'adsorption du paracétamol et de l'amoxicilline sur charbon actif en poudre a abouti à des capacités adsorbées de 4.99 mg/g et 4.20 mg/g pour l'amoxicilline le paracétamol respectivement. Le modèle pseudo-second-ordre est conforme avec la cinétique d'adsorption. Alors que les isothermes non linéaires de Langmuir et Freundlich décrivent parfaitement l'effet de la teneur initiale en médicament (**Ounoki et al., 2020**).

Les études de **Boudjadi (2019)**, **Boussaid et Rahal (2020)**, **Hadj Ammar et Ouchene (2021)** en étudiant l'abattement du metformine, diclofénac, et le phloroglucinol respectivement sur le charbon actif pour 1g/l d'adsorbant et 5 mg/l en médicament, ont abouti aux résultats présentés dans le tableau III.1.

Tableau II.1 : certains médicaments et leurs rendements d'abattement en charbon actif.

Médicaments	Rendement d'élimination (%)	Temps d'équilibre
Metformine	47% en CAP	2H
Diclofénac	97% en CAP 90% en CAG	2H
Phloroglucinol	85% en CAP	2H

III.2.2 Abatement des résidus médicamenteux par charbon actif synthétisé.

En synthétisant un charbon actif à base de mésocarpe de noix de coco de dinde dans le but d'éliminer le paracétamol, **Ferreira et al (2015)** a indiqué que le paracétamol est bien retenu sur ce type de charbon.

Weidemann et al (2018) ont préparé des charbons actifs (hydrochars) à base de déchets agricoles (les déchets de tomates, de presses d'olives, les cosses de riz, et le fumier de cheval) en vue de l'élimination de médicaments suivants trimethoprim, sulfamethoxazole, and ciprofloxacin, diclofenac, paracetamol, diphenhydramine, et fluconazole. Les résultats obtenus ont mis en évidence que le fumier de cheval et les cosses de riz ont présenté les meilleurs rendements de 49 à 66% respectivement. Diclofénac a été éliminé complètement par les quatre charbons synthétisés. Alors que le fumier de cheval a été très efficace vis-à-vis paracétamol, fluconazole, and sulfamethoxazole, malgré que l'abattement n'était pas assez important.

L'abattement de l'amoxicilline a été l'objet de nombreuses études. Les travaux de Limousy (2016), Tejada (2016), Balarak (2017), Chaba et Nomngongo (2019), en étudiant l'élimination de l'amoxicilline sur divers charbons actifs synthétisés, ont abouti aux résultats exposés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Rétention du paracétamol par divers charbons synthétisés.

Type de charbon synthétisé à base	Rendements d'élimination	Modèle de la cinétique	Isotherme d'adsorption	Référence
Noyaux d'olives	93%	Pseudo-second-ordre	Sips et Langmuir	Limousy et al., 2016)
Coquilles de cacao	67 à 74%	/	/	(Tejada et al, 2016)
nanofibre de carbone revêtue d'oxyde de zinc	156 mg/g	Pseudo-second-ordre	Langmuir	(Chaba et Nomngong, 2019)
Biomasse d'écorce de palmier	98%	/	Langmuir	Balarak (2017)

Comme l'amoxicilline, le paracétamol est parmi les médicaments les plus détectés dans les matrices aqueuses et les plus étudiés en termes de traitement. L'élimination du paracétamol réalisée par adsorption sur charbons actifs synthétisés par les études de **Nche et al (2017)**, **Medjdoub (2018)**, **N'diaye et al (2019)** **Jusoh et al (2020)**, a atteint les outputs représentés dans le tableau III.3

Tableau III.3 : L'élimination du paracétamol réalisée par adsorption sur charbons actifs.

Type de charbon synthétisé à base	Rendements d'élimination	Modèle de la cinétique	Isotherme d'adsorption	Référence
Noyaux d'olive	37.12 mg/g e	Pseudo-second-ordre	Langmuir	Medjdoub (2018)
Noyaux de dattes	29.74 mg/g	Pseudo-second-ordre	Langmuir	
La coque d'arachide	3.02 mg/g	/	Langmuir	N'diaye et al (2019)
Cosses de ris	20,96 mg/g	Pseudo-second-ordre	Langmuir	Nche et al (2017)
Pneus usés	99,37%	/	/	Jusoh et al (2020)

III.3 Abattement des résidus des médicaments par procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) constituent un traitement sûr vis-à-vis la réduction des composés pharmaceutique. Le tableau III.4 expose les résultats obtenus durant le traitement du paracétamol et du diflofénac par l'oxydation Fenton de quelques études de recherche. Nous remarquons que le paracétamol est très bien éliminé comparé au diclofénac.

Tableau III.4 : Abattement du paracétamol et diclofénac.

Rendement d'élimination du paracétamol	Rendement d'élimination du diclofénac
100 % (Anis et Haydar, 2019)	74 % (Basavaraju et Mahmood, 2012)
100 % (Vlechkova, 2014)	81%(Arghelegiu et al, 2018)
100 %(Basavaraju et al, 2011)	98 % (Catrinescu et al, 2017)
99.5 % (Ahmadzadeh et dolatabai, 2018)	

Alors que Lahiouel et al (2022) a étudié l'élimination du paracétamol et diclofénac par le procédé Fenton et il a enregistré les résultats exposés dans le tableau III.4. Les résultats obtenus confirment ceux acquis préalablement avec une forte élimination du paracétamol à pH très acide par rapport au diclofénac.

Tableau III.5 : Conditions optimales pour l'abattement du paracétamol et diclofénac par le procédé Fenton Lahiouel et al (2022).

Paramètre réactionnel optimale	Paracetamol	Diclofenac
Temps de contact (heure)	5 77%	5 32.6 %
pH	2 78%	3 32.6%
Teneur en fer ferreux (mg/L)	5 60%	5 45%
Teneur en peroxyde d'hydrogène (mg/L)	200 60%	200 31.19%

Dans l'étude de József et al (2020), l'auteur a revu l'élimination des résidus médicamenteux par divers procédé d'oxydation avancé, les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III.6, III.7 et III.8. Ces outputs ont mis en évidence l'appréciable abattement des composés pharmaceutiques en particulier ceux qui combinent deux techniques à la fois.

Tableau III.6 : Rendements d'élimination des médicaments par Ultra Violet (József et al, 2020).

Component	C/C ₀ ratio'	degradation efficiency [%]	Component	C/C ₀ ratio	degradation efficiency [%]
Atenolol	0.7	29.57	Metamizole	0	>99.0
Bezafibrate	0.18	82.02	Metronidazole	0.31	68.94
Caffeine	0.89	10.99	Naproxen	1	0
Carbamazepine	0.81	18.9	Nicotine	0.05	94.73
Ciprofloxacin	0	>99.0	Ofloxacin	0.29	71
Clofibrac acid	0	>99.0	Omeprazole	0.01	98.52
Diclofenac	0	>99.0	Paraxanthine	1	0
Erythromycin	0.67	32.87	Propranolol	0.2	>99.0
Fluoxetine	0.16	83.57	Ranitidine	0	>99.0
Gemfibrozil	1	0	Sulfamethoxazole	0	>99.0
Ibuprofen	0.36	63.59	Trimethoprim	0.81	18.8
Ketoprofen	0	>99.0	Mean	0.37	63.3

Tableau III.7: Rendements d'élimination de médicaments par photocatalyse (József et al., 2020).

Contaminating component	Photocatalytic removal efficiency (at 25-minute reaction time)
Diclofenac	90%
Ibuprofen	75%
Sulfamethoxazole	80%
Propranolo	75%
Carbamazepine	100%
17-alpha-ethinylestradiol	90%

Tableau III.8 : Rendements d'élimination de 23 médicaments par UV/H₂O₂ (József et al, 2020).

H ₂ O ₂ dosage [mg/l]:	5		15		20		25	
Component	C/C0*	degradation [%]	C/C0	degradation [%]	C/C0	degradation [%]	C/C0	degradation [%]
Atenolol	0.66	34	0.11	89	0.09	91	0	>99
Bezafibrate	0.19	81	0.01	99	0.02	98	0	>99
Caffeine	0.74	26	0.12	88	0.15	81	0.13	87
Carbamazepine	0.48	52	0.02	98	0.07	93	0	>99
Ciprofloxacin	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Clofibrac acid	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Diclofenac	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Erythromycin	0.66	34	0.3	70	0.24	76	0	>99
Fluoxetine	0.02	98	0.08	92	0.02	98	0	>99
Gemfibrozil	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Ibuprofen	0.33	67	0	>99	0	>99	0	>99
Ketoprofen	0.03	97	0.06	94	0.08	92	0.05	95
Metamizol	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Metronidazole	0.3	70	0.21	79	0.08	92	0	>99
Naproxen	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Nicotine	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Ofloxacin	0.3	70	0.26	74	0.24	76	0.21	79
Omeprazol	0.02	98	0	>99	0	>99	0	>99
Paraxanthine	1	0	0.14	86	0.11	89	0	>99
Propranolol	0.18	82	0	>99	0	>99	0	>99
Ranitidine	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Sulfamethoxazole	0	>99	0	>99	0	>99	0	>99
Trimethoprim	0.65	35	0.14	86	0.17	83	0.04	96

III.4 Conclusion

Durant le présent chapitre, nous avons exposé une synthèse de travaux concernant l'élimination des produits pharmaceutiques par adsorption sur charbon actif et par procédés d'oxydation avancée. Il apparaît que les charbons actifs commercialisés ou préparés à base de déchets végétaux présentent des excellentes performances vis-à-vis une large gamme des résidus médicamenteux. Les procédés d'oxydation avancée sont également des techniques sûres et écologiques pour le traitement des composés pharmaceutiques car ils peuvent conduire à la minéralisation totale de ces résidus en évitant tout sous-produit d'oxydation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant les deux dernières décennies, une attention particulière a été concentrée sur le problème des résidus des médicaments dans l'environnement en particulier dans les matrices aqueuses. Bien qu'ils soient présents en très faibles quantités, les composés pharmaceutiques présentent une menace pour tous les êtres vivants. Ils sont omniprésents dans tous les types d'eaux (eaux usées, de surface, souterraines ou potables). La toxicité ou l'écotoxicité de certains est connue, par contre pour d'autres, elle n'est pas encore identifiée.

L'objectif de la présente étude consiste à la présentation d'une synthèse bibliographique concernant la pollution émergente en particulier les produits pharmaceutiques à usage humain dans les compartiments aquatiques en termes de source, risque et élimination

Il apparaît que les charbons actifs commercialisés ou préparés à base de déchets agricoles ou végétaux présentent des excellentes performances vis-à-vis une large gamme des résidus médicamenteux en notamment le paracétamol, l'amoxicilline, le diclofénac, l'ibuprophène, métronidazole, et le phlorglucinol, Les procédés d'oxydation avancée sont également des techniques sûres et écologiques pour le traitement des composés pharmaceutiques car ils peuvent conduire à la minéralisation totale de ces résidus en évitant tout sous-produit d'oxydation. Les procédés fenton, photo-fenton, électro-fenton, ou le couplage de l'ozone avec une source photo-catalytique ou électrique sont très efficaces pour l'abattement de la plupart des composés médicamenteux.

Références

REFERENCES

- ***Achour, S., MOUSSAOUI, K. (1993).** Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, *Tribune de l'Eau*, 564, 31-34.
- ***AFSSA. (2010).** Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet «Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine».
- * **Bacha, N., Achour, S. (2017),** Essais de coagulation de l'acide pyromellitique en milieux aqueux minéralisés *J. Wat. Env. Sci. Vol. 1, (Numéro spécial ICWR 2) (2017), 235-242*
- * **Balarak, D., Mostafapour, F.K., Hamideh Akbari, H., Joghtaei, A., (2017),** adsorption of amoxicillin antibiotic from pharmaceutical wastewater by activated carbon prepared from azolla filiculoides, *Journal of Pharmaceutical Research International*, 18(3): 1-13
- ***Bailey et Berne, S., Vagner, P., Guichard, F., Lericolais, G., Liu, Z., Trentesaux, A., Yin, P., Yi, H.I., 1994.** Pleistocene forced regressions and tidal sand ridges in the East China Sea. *Marine Geology* 188(3-4), 293-315.
- ***Bouanimba N.,** « Étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ » Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014. doctorale sciences, ingénierie et environnement.
- * **Bouchemal, F., (2008),** Possibilités de rétention de la tyrosine sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider, Biskra.
- ***Boudjadi, L. (2019),** Elimination du Metformine (antidiabétique) par adsorption sur charbon actif en milieu aqueux, mémoire master en hydraulique urbaine, université de Biskra.
- * **Bouras O. (2003),** Propriétés adsorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France.
- ***Boussaid, M. (2020),** Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires, mémoire master en hydraulique urbaine, université de Biskra.
- * **Chitour C.E. (1992),** Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Ed. OPU, Alger, 462p.
- ***Dangoumau J.,** « Pharmacologie générale » Département de pharmacologie - Université Victor Segalen Bordeaux 2. Edition 2006.
- * **Degrémont, (1989),** Mémento technique de l'eau, 8^{ème} édition, Ed. Lavoisier, Paris.
- Robert L. (1989),** Opérations unitaires, techniques de l'ingénieur, traité génie et procédés chimiques, Ed Techniques de l'ingénieur J3.
- ***De Laat, J., Le G.T., Legube, B. (2004),** Comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- ***Desjardins, R., (1997).** Le traitement des eaux, Ed Ecole polytechnique de Montréal, Canada.
- ***Djakaou, (2012).**
- ***Dossier-Berne, F., Panais, B., Merlet, N., Cauchi, B., Legube, B. (1994),** Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. *Environ. Technol.* 15, 901-916.
- ***Dibbinin, M.M., Polyakov, N.S., Kateava, L.L. (1991),** Basic properties of equations for physical vapour adsorption in microporous of carbon adsorbents assuming a normal micropore distribution. *Carbon*, 49:481-488.
- Ferreira, A., Couto Junior, O.M., Carvalho, K.Q., Arroyo, P. A. a., Barros, M.A.S. D., (2015),** Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (1) 47-53

Références

- ***Furlong ET, Batt AL, Glassmeyer ST, Noriega MC, Kolpin DW, Mash Het al.** (2017). Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals. *Sci Total Environ*; 579: 1629-42.
- * **Gallard H., De Laat J., Legube, B.** (1998), Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation, *New J. Chem.* 22 (1998) 263-268.
- ***Guedidi Ben Slama,H.,(2015)**, “Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques” ,thèse de doctorat, université de grenoble ; Tunisie
- ***Haddo M.**, (2010), Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » ; Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- ***Hamzaoui s.,guergazis,(2017)**,effet des parametres reactionnels sur l'elimination de la tyrosine et de l'histidine enpresence des substances humiques parle charbon actif, larhyss journal, issn 1112-3680, n°23, september2015, pp. 243-257© 2015 all rights reserved, legal deposit1266-2002.
- * **Hecini, L., Achour, S.** (2010)Elimination du pyrogallol et du phloroglucinol par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation ,Larhyss Journal, 139-148
- ***Hall et Packham, 1965 ; Parfitt et al, 1977 ; Lefebvre et Legube,** (1993).
- ***HIGNITE et AZARNOFF,** (1977).Hignite, C., Azarnoff, D.L., 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sci.* 20, 337–341.
- * **Hureiki, L., Gauthier, C., Prevost, M.** (1996), Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau*, 9, 3, 297-318.
- ***Kleywegt S., et al.** (2011), pharmaceuticals, hormones and bisphenolA in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada: Occurrence and treatment efficiency”. *Science of the Total Environment* 409.8 : 1481-1488.,
- ***Krou, N. J.,** (2010), Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France.
- ***Kümmerer, K.,** (2009), Antibiotics in the aquatic environment—a review— part I. *Chemosphere* 75(4):417–434 ***Lahiouel et al** (2022)
- ***Lefebvre E., Legube B.** (1993), Coagulation–floculationparlechlorureferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, 27, 3, 433-447.
- ***Lahiouel, S., Ounoki, S., Achour, S.** (2022), Effectiveness of Fenton oxidation for the removal of paracetamol and diclofenac from aqueous medium: effect of operational parameters, [International Journal of Hydrology Science and Technology](#) 14(1):96, DOI: [10.1504/IJHST.2022.10046090](#)
- * **Lemaire, F.,** (2004), Adsorption sélective et diffusion de parafines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM5, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France.
- ***Mahfoud, N., Brahamia, B, Coppieters, Y.,** (2017), Consommation de médicaments et maîtrise des dépenses de santé en Algérie, *الجزائرية المؤسسات أداء مجلة*, n°11***Marchal et Barret,** (1995).
- ***Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J.**(2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée », Article - n° 277-278,
- ***Oturan M. A.**(2010). Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water », Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Références

- ***Ouaâr, A. (2018)**, Elimination d'un produit pharmaceutique(l'amoxicilline) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée, mémoire master en hydraulique urbaine, univéristé de Biskra.
- * Ouchene, N. (2021), Effet des paramètres opératoires sur la rétention d'un produit pharmaceutique sur charbon actif en solution synthétique, mémoire master en hydraulique urbaine, univéristé de Biskra.
- ***Ouakouak, A., Youcef, L., Achour, S.(2013)**, elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre , courrier du savoir –n°17, décembre 2013, pp.93-97
- ***Ounoki, S.(2012)**,Evolution d'acides amines au cours de procedes physicochimiques, Thèse de doctorat, université Mohamed Khider , Biskra
- * **Ounoki, S., Lahiouel, S., Youcef, S., Benammar, H.S, Youcef, L., Achour, S. (2020)**, Assessment of PAC's performances for the removal of amoxicillin and paracetamol in aqueous medium, Ponte journal (International Journal of Sciences and Research), Vol.(76), No. (10/1)|, DOI: 10.21506/j.ponte.2020.10.3.
- * **Rahal, N. (2020)**,Etude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abattement du diclofénac en milieu minéralisé, mémoire master en hydraulique urbaine, univéristé de Biskra.
- ***Rezeg A.(2004)**. Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie
- ***Rupert G., Bauer R., Heisler G. (1993)**, The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, J. Photochem. Photobio. A 73 (1993) 75-78.
- ***Saouli .C, and R. Assabaa, Rasayan J. Chem., 10(4), 1439 (2017)**, DOI: 10.7324/RJC.2017.1041821.
- ***Seghairi N. (2007)**, Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis à vis de polluants organiques aromatiques des eaux- comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider –Biskra.
- ***Tardat-Henry M., Beaudry, J.P. (1984)**, Chimie des eaux, Ed. le Griffon d'argile INC, Canada.
- ***Ternes, T.A., Joss A., Siegrist H. (2004)**. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. Environmental Science and Technology 38, pp. 393–398
- * **Togola, A., Budzinski, H., (2008)**. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds inaqueous samples. J. Chromatogr. A 1177, 150–158.doi:10.1016/j.chroma.2007.10.105
- ***Trabelsi S. (2011)**, « Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" » Thèse de Doctorat, Paris-Est, Sciences et technologies de l'environnement.
- * **Vulliet, E., Cren-Olivé, C. (2011)**. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regionalscale, in surface and groundwaters intended to human consumption. Environ. Pollut.159, 2929–2934. doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033.)
- ***Van Breemen An., Nieuwstad T.J., Van Der Meent-Olieman. (1979)**, The fate of fulvic acids during water treatment, Wat. Res., 13, 8, 771-780.